

10. Боголюбов Н. Н., Толмачев В. В., Ширков Д. В., Новый метод в теории сверхпроводимости, М., 1958.
11. Ширков Д. В., ЖЭТФ, **37**, 179 (1959).
12. Bardeen J., в книге Handbuch der Physik, **15**, 274 (1956) (см. перевод: „Физика низких температур“, ИЛ, 1959).
13. Pines D., Schrieffer J. R., Phys. Rev. Lett., **1**, 407 (1958).
14. Боголюбов Н. Н., Усп. физич. наук, **67**, вып. 4, 549 (1959).
15. Чен Чунь-сянь, Джоу Си-шинь, ЖЭТФ, **36**, 1246 (1959).
16. Bardeen J., Schrieffer J., Progress in Low Phys., III (1960).

1. ТЕОРИЯ СВЕРХПРОВОДЯЩЕГО СОСТОЯНИЯ

I. ОСНОВНОЕ СОСТОЯНИЕ

ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ АБСОЛЮТНОГО НУЛЯ

Г. Фрёлх

H. Fröhlich, Phys. Rev., **79**, 845—856 (1950)

В блоховской теории электропроводности рассеяние электронов на колебаниях решетки связано с поглощением или испусканием фононов. Так же как и в теории поля, это приводит к выводу о наличии некоторой собственной энергии, которая может быть вычислена с помощью теории возмущений. Наиболее интересный член в выражении для взаимодействия, который обусловлен принципом Паули, соответствует взаимодействию между электронами в импульсном (k) пространстве. Взаимодействие между двумя электронами, разность энергий которых мала по сравнению со значением их энергий, имеет весьма интересную угловую зависимость. Грубо говоря, оно сводится к отталкиванию для электронов с одинаковыми энергиями, но различными направлениями k и к притяжению в противном случае. Если такое взаимодействие достаточно сильное, то оно приводит к распределению в импульсном пространстве, отличному от нормального распределения Ферми. В этом случае существует состояние, в котором некоторое количество электронов (ΔZ) вследствие взаимодействия в импульсном пространстве концентрируется в узкой области k -пространства. Упомянутое состояние устойчиво в том смысле, что требуется затрата энергии для удаления одного электрона. Энергия этих электронов выше основного состояния на величину, пропорциональную $(\Delta Z)^2$.

Условие реализации вышеупомянутого состояния (отождествляемого со сверхпроводящим) состоит в том, что взаимодействие между электронами и колебаниями решетки должно быть больше некоторой определенной величины. С помощью теории электропроводности при высоких температурах это условие может быть выражено через сопротивление ρ при 0°C . Найдено, что $\rho\nu^{1/3}$ ($1/\nu$ — атомный объем, ν — число свободных электронов на атом) должно быть больше некоторого значения, зависящего лишь от универсальных постоянных. Если предположить, что $\nu=1$, то все одновалентные металлы, за исключением лития, не удовлетворяют этому условию, в то время как для большинства сверхпроводников оно выполняется. Разность энергий между нормальным и сверхпроводящим состояниями при температуре абсолютного нуля имеет порядок ms^2 на электрон (s — скорость звука), и таким образом порядок величины согласуется с экспериментом. Случай более высоких температур и влияние внешнего поля пока не рассматривались.

§ 1. ВВЕДЕНИЕ

В теории электропроводности металлов, впервые разработанной Блохом [1], предполагается, что электроны свободно движутся в решетке, если не считать их случайного рассеяния колебаниями решетки. Это рассеяние связано с поглощением или испусканием квантов

колебаний решетки. Каждый, кто знаком с современной теорией поля, сразу придет к выводу, что электрон должен иметь собственную энергию в поле этих колебаний, поскольку он вызывает деформацию решетки, которая, в свою очередь, действует на электрон. В случае полярной решетки эта энергия была недавно вычислена с помощью методов современной теории поля [2]; она зависит от взаимодействия электрона с поляризованной решеткой, причем поляризация порождается самим электроном. В металле нужно рассматривать все электроны совместно. Ниже будет показано, что вследствие принципа Паули взаимодействие между электронами и полем колебаний зависит от распределения электронов в пространстве импульсов; если это взаимодействие достаточно сильное, то, как мы увидим ниже, оно приводит к новому распределению, которое является предметом дальнейшего изучения, и отождествляется со сверхпроводящим состоянием. Следует ожидать, что скорость звука играет существенную роль в теории, и не случайно энергия электрона, движущегося со скоростью звука, одного порядка с разностью энергии между нормальным и сверхпроводящим состоянием, приходящейся на один электрон. Не случайно также, что хорошие проводники не становятся сверхпроводниками, так как требуемое относительно большое взаимодействие между электронами и решеткой приводит к большому нормальному сопротивлению.

Ниже рассматривается лишь случай абсолютного нуля температур. Обобщение на более высокие температуры и присутствие внешних полей будет дано позже.

§ 2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ ЭЛЕКТРОНАМИ И ПОЛЕМ КОЛЕБАНИЙ

Если взаимодействие с полем колебаний отсутствует, то мы будем рассматривать электроны как свободные. Одноэлектронные функции являются плоскими волнами с волновым вектором \mathbf{k} (или иногда \mathbf{q}). Соответствующая энергия равна $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \hbar^2 k^2 / 2m$ (m — масса электрона, $2\pi\hbar$ — постоянная Планка). В нижнем состоянии электроны заполняют в \mathbf{k} -пространстве сферу радиуса k_0 , причем

$$2 \frac{4\pi k_0^3}{3(2\pi)^3} = \frac{4k_0^3}{3(2\pi)^3} = n_{el}, \quad (2.1)$$

где n_{el} — число электронов в единице объема. Мы использовали условие, что число одноэлектронных состояний составляет $1/(2\pi)^3$ объема в \mathbf{k} -пространстве и каждое состояние занято двумя электронами (с учетом спина). Хорошо известно, что энергия Ферми

$$\zeta = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m} \quad (2.2)$$

порядка 10 эв .

Поле колебаний будем описывать также плоскими волнами с волновым вектором \mathbf{w} . Соответствующая энергия равна $\hbar\omega_s$, где s — скорость звука, которая предполагается независимой от ω . Мы будем рассматривать лишь продольные волны, поскольку поперечные волны с электронами не взаимодействуют. В дебаевском приближении максимальное значение ω , обозначаемое через ω_0 , удовлетворяет соотношению

$$\frac{2\omega_0^3}{3(2\pi)^3} = n, \quad (2.3)$$

где n — число атомов в единице объема. Температура θ_I , определяемая уравнением

$$K\theta_I = \hbar\omega_0 s \quad (2.4)$$

(K — постоянная Больцмана), будет дебаевской температурой, если предположить, что скорость продольных и поперечных волн одинакова.

В дальнейшем существенно некоторые величины, относящиеся к электронам и решетке. Это число электронов на атом

$$\nu = \frac{n_{el}}{n}, \quad (2.5)$$

волновое число электрона, движущегося со скоростью звука¹⁾,

$$\sigma_0 = \frac{ms}{\hbar} \quad (2.6)$$

и отношение

$$\frac{\sigma_0^2}{k_0^2} = \frac{ms^2}{2\zeta} = \frac{2^{1/2}\nu^{1/2}}{8} \left(\frac{K\theta_I}{\zeta} \right)^2, \quad (2.7)$$

которое имеет порядок величины 10^{-5} .

Взаимодействие между электронами и полем колебаний полностью характеризуется матричными элементами $M_{\mathbf{w}}$ поглощения и испускания квантов колебаний электронами. Они были вычислены Блохом [1] и выражены через константу взаимодействия C . В обозначениях Бете [3] имеем

$$|M_{\mathbf{w}}|^2 = \left(\frac{4C^2 \hbar \omega}{9nVMs} \right) \left(\frac{n_{\mathbf{w}}}{1+n_{\mathbf{w}}} \right), \quad (2.8)$$

где $n_{\mathbf{w}}$ — число квантов с волновым вектором \mathbf{w} (при абсолютном нуле $n_{\mathbf{w}} = 0$), V — объем, M — масса атома. Два значения в фор-

¹⁾ Как отметил Буккингэм, в правой части формулы (2.6), которая определяет величину σ_0 , отсутствует множитель 2. Следовательно, в равенствах (2.12) — (2.15), (2.23), (2.24), (3.15) нужен множитель $1/2$. В (3.17) и (6.9) следует заменить $P(\xi) = \xi/F(4\nu)^{1/2}$ на $2[P(\xi) - 2\xi/F(4\nu)^{1/2}]$. В неравенствах (3.19), (6.7), (6.8) в правой части вместо 1 должно стоять 2. Влияние этих исправлений на результаты не существенно. [Указанное исправление было сделано автором позднее; см. Fröhlich, Proc. Roy. Soc., 64, A374, 134 (1951).] — Прим. ред.

муле (2.8) относятся к поглощению ($\sim n_w$) и к испусканию соответственно. Закон сохранения импульса разрешает переходы в состояния $\mathbf{k} + \mathbf{w}$ или $\mathbf{k} - \mathbf{w}$.

Постоянная взаимодействия C имеет размерность энергии и является величиной порядка 10 эВ , как и ζ . Эта величина имеет весьма важное значение для последующего изложения. Поскольку она появляется лишь в комбинации C^2/M , удобно ввести безразмерную величину порядка единицы:

$$F = \frac{C^2}{3\pi M s^2}. \quad (2.9)$$

Ниже будет показано, что по точному значению этой величины можно судить о том, будет ли металл переходить в сверхпроводящее состояние.

Если считать взаимодействие малым, то второе приближение теории возмущений дает изменение энергии E . С формальной точки зрения эта энергия может быть связана с виртуальным испусканием и обратным поглощением квантов колебаний, точно так же, как в теории излучения. Так, электрон в состоянии с \mathbf{k} испускает квант $\hbar\omega$ и переходит в промежуточное состояние с волновым вектором

$$\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{w}. \quad (2.10)$$

Затем он снова поглощает его и возвращается в исходное состояние. Вследствие принципа Паули переход должен быть пропорционален вероятности $f_{\mathbf{k}} (\leq 1)$ того, что состояние с \mathbf{k} занято, и вероятности $(1 - f_{\mathbf{q}})$ того, что состояние с \mathbf{q} свободно. Таким образом, с помощью известной формулы получим

$$E = -2 \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{w}} \frac{|M_{\mathbf{w}}|^2 f_{\mathbf{k}} (1 - f_{\mathbf{q}})}{\varepsilon_{\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}} + \hbar s \omega} \quad (2.11)$$

или, используя (2.8), (2.9), (2.6),

$$E = - \frac{16F\zeta\alpha_0}{3\pi V} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{w}} \frac{\omega f_{\mathbf{k}} (1 - f_{\mathbf{q}})}{q^2 - k^2 + \alpha_0 \omega}. \quad (2.12)$$

Суммы берутся по всем \mathbf{k} и \mathbf{w} и практически являются интегралами. Множитель 2 в (2.11) связан с тем, что две системы с различными спинами можно рассматривать независимо.

Энергию можно записать в виде суммы двух членов:

$$E_1 = - \frac{16F\zeta\alpha_0}{3\pi V} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{w}} \frac{\omega f_{\mathbf{k}}}{q^2 - k^2 + \alpha_0 \omega} \quad (2.13)$$

$$E_2 = + \frac{16F\zeta\alpha_0}{3\pi V} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{w}} \frac{\omega f_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{q}}}{q^2 - k^2 + \alpha_0 \omega}. \quad (2.14)$$

Вычисление энергии E_1 не вызывает затруднений и будет опубликовано при случае. Этот член для нас не представляет интереса, поскольку он дает только небольшое смещение электронных уровней; E_1 имеет порядок $\zeta\alpha_0/k_0 \approx 10^{-3}\zeta$ на электрон.

Однако второй член E_2 обладает очень интересными особенностями. Заметим, что вместо \mathbf{w} можно использовать индекс суммирования $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{w}$ так, что имеет место полная симметрия относительно \mathbf{k} и \mathbf{q} , поскольку $\omega = |\mathbf{q} - \mathbf{k}|$. Следовательно, с учетом равенства

$$\sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{q}} \frac{f_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{q}} \omega}{q^2 - k^2 + \alpha_0 \omega} = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{q}} \frac{f_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{q}} \omega}{k^2 - q^2 + \alpha_0 \omega}$$

получим

$$E_2 = \frac{8F\zeta\alpha_0}{3\pi V} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{q}} \left\{ \frac{\omega}{q^2 - k^2 + \alpha_0 \omega} - \frac{\omega}{q^2 - k^2 - \alpha_0 \omega} \right\} f_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{q}} = \\ = - \frac{16F\zeta\alpha_0^2}{3\pi V} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{q}} \frac{f_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{q}} \omega^2}{(q^2 - k^2)^2 - \alpha_0^2 \omega^2}. \quad (2.15)$$

С формальной точки зрения можно считать, что каждый член этой суммы представляет взаимодействие между двумя точками \mathbf{k} и \mathbf{q} в \mathbf{k} -пространстве, заполненными с плотностью $f_{\mathbf{k}}$ и $f_{\mathbf{q}}$ соответственно. Энергия взаимодействия положительна, если величина $(q^2 - k^2)^2$ мала, и отрицательна, если она велика. Выгодно, чтобы $q - k$ было порядка α_0 .

Задача следующего раздела состоит в таком определении распределения $f_{\mathbf{k}}$, чтобы полная энергия системы принимала наименьшее значение. При этом мы будем исходить из распределения f_0 , которому соответствует минимальная полная энергия в нулевом порядке (сфера радиуса k_0), и введем затем малое отклонение от этого распределения. Очевидно, что подобное отклонение имеет место лишь вблизи поверхности распределения. Поэтому вместо \mathbf{k} и \mathbf{q} мы будем часто пользоваться координатами

$$x = k - k_0, \quad y = q - k_0 \quad (2.16)$$

и углами $\theta_k, \theta_q, \varphi_k, \varphi_q$ в сферической системе координат. Тогда

$$f_0(x) = 1 \quad \text{при} \quad -k_0 \leq x \leq 0, \\ f_0(x) = 0 \quad \text{в других случаях.} \quad (2.17)$$

Определим также отклонение $f(x)$ от распределения $f_0(x)$ с помощью соотношения

$$f_{\mathbf{k}} = f_0(x) + f(x, \theta_k, \varphi_k) \quad \begin{matrix} f(x) \geq 0 & \text{при} & x \geq 0, \\ f(x) \leq 0 & \text{при} & x \leq 0, \end{matrix} \quad (2.18)$$

причем

$$\sum_{\mathbf{k}} f(x) = 0. \quad (2.19)$$

Для простоты мы будем часто писать $f(x)$ вместо $f(x, \theta_k, \varphi_k)$, не предполагая, однако, при этом независимости f от углов θ_k и φ_k . Область x , при которых функция $f(x)$ отлична от нуля, значительно меньше k_0 . Следовательно, величину x/k_0 можно рассматривать как малую, порядка $\sigma_0/k_0 \approx 10^{-3}$. Поэтому, с хорошим приближением, используя (2.16), (2.10), получаем

$$q^2 - k^2 = 2k_0(y - x), \quad \omega^2 = 4k_0^2 \sin^2 \theta/2, \quad (2.20)$$

где θ — угол между \mathbf{q} и \mathbf{k} . При вычислении изменения энергии E_2 , вызванного перераспределением электронов в \mathbf{k} -пространстве, нужно заменить $f_{\mathbf{k}f_{\mathbf{q}}}$ в (2.15) на

$$f_{\mathbf{k}f_{\mathbf{q}}} - f_0(k)f_0(q) = f_0(x)f(y) + f_0(y)f(x) + f(x)f(y) \quad (2.21)$$

[использовано (2.18)].

Изменение S — полной энергии в единице объема — вследствие перераспределения электронов в конфигурации, соответствующей нижнему уровню в нулевом приближении (распределение Ферми), можно записать в виде суммы трех членов:

$$S = S_1 + S_2 + S_3, \quad (2.22)$$

где

$$S_1 = -\frac{16F\zeta}{3\pi V^2} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{q}} f_0(x)f(y)\psi(x, y) \quad (2.23)^*$$

и¹⁾

$$S_2 = -\frac{16F\zeta}{3\pi V^2} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{2} f(x)f(y)\psi(x, y) \quad (2.24)^*$$

представляют изменение E_2 в единице объема. Здесь

$$\psi(x, y) = \frac{2\sigma_0^2 \sin^2 \theta/2}{(y-x)^2 - \sigma_0^2 \sin^2 \theta/2}. \quad (2.25)$$

Мы использовали равенства (2.15), (2.20), (2.21) и симметрию относительно x и y . Член S_3 соответствует изменению нулевой энергии в единице объема. Снова учитывая, что x/k_0 мало, и используя равенства (2.16), (2.18), (2.19) и (2.2), получаем

$$S_3 = \frac{2}{V} \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) \sum_{\mathbf{k}} k^2 f(x) = \frac{4\zeta}{Vk_0} \sum_{\mathbf{k}} x f(x) \quad (2.26)$$

(множитель 2 учитывает спин).

Функция $[-\psi(x, y)]$ играет роль взаимодействия между электронами в \mathbf{k} -пространстве. Она имеет весьма интересную угловую

¹⁾ См. примечание на стр. 13. — *Прим. ред.*

зависимость: при $\sin^2 \theta/2 > (y-x)^2/\sigma_0^2$ она положительна (отталкивание в \mathbf{k} -пространстве), а в других случаях — отрицательна (притяжение). По этой причине электроны с одинаковым направлением движения имеют тенденцию концентрироваться, если $(y-x)^2 < \sigma_0^2$.

Прежде чем рассматривать полученные выше выражения, нужно сказать несколько слов об использовании теории возмущений. Знаменатель в суммах равенства (2.12) обращается в нуль для некоторых значений \mathbf{q} и \mathbf{k} . Между тем интегрирование всегда можно выполнить в смысле главного значения и окончательные выражения при этом сходятся. Обращение в нуль знаменателя означает, что в нулевом приближении с энергетической точки зрения был бы возможен переход к другим распределениям $f_{\mathbf{k}}$. Однако если вычислить энергию во втором приближении, то такой переход для состояния с наименьшей энергией энергетически исключается. Можно ожидать, что для этого случая теория возмущений дает достаточно хорошие результаты. Того же можно ожидать и для метастабильного распределения $f_{\mathbf{k}}$, если невозможен выигрыш энергии при переходах небольшого числа электронов в другие области \mathbf{k} -пространства.

§ 3. ИНТЕГРИРОВАНИЕ

В настоящем разделе вычислены интегралы, необходимые для расчета энергии; обсуждение же полученных результатов проводится в следующем разделе. Поскольку все наиболее существенные вклады в выражениях (2.23) и (2.24) происходят от малых значений x и y , мы можем использовать аппроксимацию $k^2 dk = k_0^2 dk$. Следовательно, при переходе от сумм к интегралам имеем

$$\sum_{\mathbf{k}} [\dots] = \frac{Vk_0^2}{(2\pi)^3} \int dx d \cos \theta_k d\varphi_k [\dots]. \quad (3.1)$$

В выражении (2.23) для S_1 , где $f_0(x)$ не зависит от θ_k и φ_k , вектор \mathbf{q} можно использовать как ось сферической системы координат, если сначала производится интегрирование по \mathbf{k} . Тогда, полагая

$$u = \sigma_0 \sin \theta/2, \quad (3.2)$$

находим [см. (2.25)]

$$\sum_{\mathbf{k}} \psi f_0(x) = \frac{4k_0^2 V}{(2\pi)^2 \sigma_0^2} \int_{-k_0}^0 dx \int_0^{\pi} \psi u du. \quad (3.3)$$

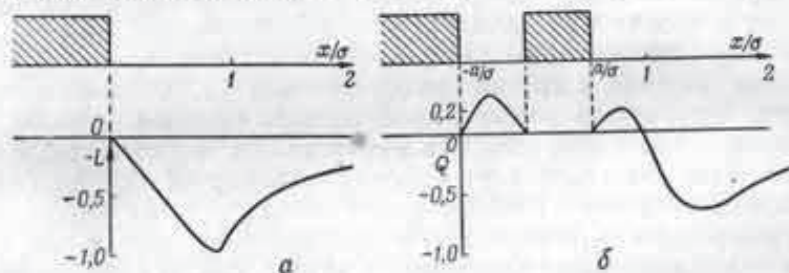
Так как θ является углом между \mathbf{k} и $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{w}$, то верхний предел σ равен σ_0 , если $\omega_0 > 2k_0$. Однако обычно $2k_0 > \omega_0$, и угол θ

ограничен значением $\sigma = \sigma_0 \omega_0 / 2k_0$, или, с учетом (2.1), (2.3) и (2.5),

$$\frac{\sigma_0^3}{\sigma^3} = \frac{4n_{el}}{n} = 4\nu \quad \text{при } 4\nu > 1, \quad (3.4)$$

$$\frac{\sigma_0^3}{\sigma^3} = 1 \quad \text{в других случаях.}$$

Обычно это влияет на значения пределов при интегрировании по радиальной переменной, но в рассматриваемом случае очень малой



Фиг. 1. Энергия, необходимая для удаления одного электрона с поверхности (а) нормального распределения $f_0 (\sim -L)$ и (б) распределения $f_1 (\sim Q)$.

Заполненная область x указана штриховкой.

области интегрирования этим эффектом можно пренебречь. Тогда, используя (2.25), получаем¹⁾

$$\begin{aligned} -\int_{\alpha}^{\beta} dx \int_0^{\sigma} \psi u du &= -\int_{\alpha}^{\beta} dx \int_0^{\sigma} \frac{2u^3 du}{(y-x)^2 - u^2} = \\ &= \int_{\alpha}^{\beta} \left[\sigma^2 + (y-x)^2 \ln \left(1 - \frac{\sigma^2}{(y-x)^2} \right) \right] dx = \\ &= \frac{1}{3} \left[\sigma^2 x + (x-y)^3 \ln \left(1 - \frac{\sigma^2}{(y-x)^2} \right) - \sigma^2 \ln \frac{k-y-\sigma}{x-y+\sigma} \right]_{\alpha}^{\beta}, \quad (3.5) \end{aligned}$$

где надо положить $\beta = 0$ и $\alpha = -k_0 (\rightarrow -\infty)$. Таким образом,

$$-\sum_{\mathbf{q}} f(\mathbf{y}) \sum_{\mathbf{k}} f_0(\mathbf{x}) \psi = -\frac{4k_0^2 V \sigma^3}{(2\pi)^2 \sigma_0^2} \sum_{\mathbf{y}} L(\mathbf{y}) f(\mathbf{y}), \quad (3.6)$$

где

$$L(\mathbf{y}) = \frac{1}{3} \left\{ \frac{y}{\sigma} + \frac{y^3}{\sigma^3} \ln \left(1 - \frac{\sigma^2}{y^2} \right) + \ln \left(\frac{y+\sigma}{y-\sigma} \right) \right\}. \quad (3.7)$$

Как следует из (2.23), величина $-L(\mathbf{y})$ представляет зависящую от y энергию взаимодействия при условии, что один электрон удален на расстояние y от поверхности k_0 . Из фиг. 1 видно, что

¹⁾ Аргументы логарифмических функций всюду берутся по модулю.

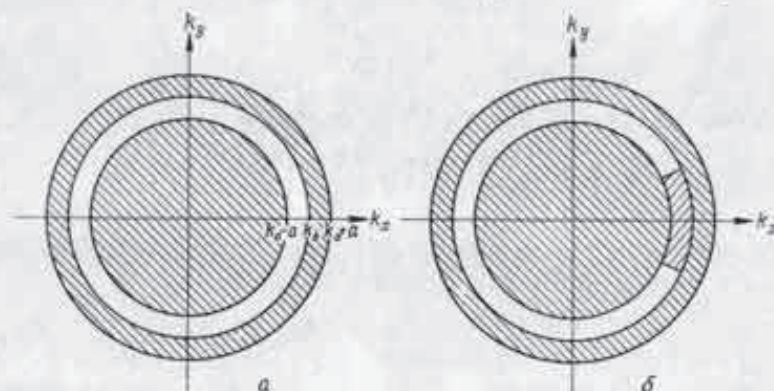
эта энергия отрицательна, т. е. способствует удалению электронов от поверхности. Поэтому мы вычислим теперь изменение энергии S , когда удалены все электроны из слоя от $x = -a$ до $x = 0$ и перемещены в слой от $x = 0$ до $x = a$, как показано на фиг. 2, а. Тогда

$$\begin{aligned} f(x) &= -1 \quad \text{при } -a \leq x \leq 0, \\ f(x) &= 1 \quad \text{при } 0 \leq x \leq a. \end{aligned} \quad (3.8)$$

Следует обратить внимание на то, что выполняется соотношение

$$\int_{-a}^a \psi f(x) dx = \left(-\int_{-a}^0 + \int_0^a \right) \psi dx = \left(\int_0^a + \int_0^{-a} \right) \psi dx. \quad (3.9)$$

Поскольку интегрирование по угловым переменным может быть выполнено так же, как и для S , мы получим опять интеграл (3.5),



Фиг. 2. Распределение электронов в сверхпроводнике в k -пространстве.

а — основное состояние; б — несимметричное возбужденное состояние.

но с пределами α и β , указанными в (3.9). Из равенства (2.24)²⁾ получаем, подобно уравнению (3.6),

$$-\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} f(\mathbf{y}) \sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{x}) \psi = +\frac{4k_0^2 V}{(2\pi)^2} \frac{\sigma^3}{\sigma_0^2} \sum_{\mathbf{q}} J(\mathbf{y}) f(\mathbf{y}), \quad (3.10)$$

где

$$\begin{aligned} J(\mathbf{y}) &= \frac{1}{3} \left\{ -\frac{1}{2} \frac{(y-a)^3}{\sigma^3} \ln \left(1 - \frac{\sigma^2}{(y-a)^2} \right) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} \frac{(y+a)^3}{\sigma^3} \ln \left(1 - \frac{\sigma^2}{(y+a)^2} \right) - \frac{1}{2} \ln \frac{(y+\sigma)^2 - a^2}{(y-\sigma)^2 - a^2} + \right. \\ &\quad \left. + y^3 \ln \left(1 - \frac{\sigma^2}{y^2} \right) + \ln \left(\frac{y+\sigma}{y-\sigma} \right) \right\}. \quad (3.11) \end{aligned}$$

Интегрирование по угловым переменным при интегрировании по q дает множитель 4π , ибо оставшиеся члены не зависят от угловых переменных. Далее, с помощью (3.1), (3.8), (3.6) получим

$$-\sum_q \sum_k f(y) \left(f_0(x) + \frac{1}{2} f(x) \right) \psi = -2 \left[\frac{2k_0^2 V}{(2\pi)^2} \right]^2 \frac{\sigma^4}{\sigma_0^2} \int [\mathcal{L}(y) - J(y)] \frac{dy}{\sigma}, \quad (3.12)$$

где пределы интегрирования те же, как в (3.9). Интеграл в (3.12) равен

$$P(\xi) = \frac{1}{3} \left\{ \frac{1}{2} \xi + \frac{3}{4} \ln(1-4\xi) - \frac{3}{2} \ln(1-\xi) + 4\xi^2 \ln\left(1 - \frac{1}{4\xi}\right) - \frac{1}{2} \xi^2 \ln\left(1 - \frac{1}{\xi}\right) + 2\sqrt{\xi} \ln \frac{1+2\sqrt{\xi} - \sqrt{1-\xi}}{1-2\sqrt{\xi} + \sqrt{1+\xi}} \right\}, \quad (3.13)$$

где

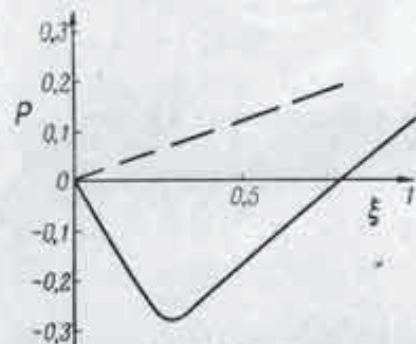
$$\xi = \frac{a^2}{\sigma^2}. \quad (3.14)$$

Подставляя (3.12) в (2.23) и (2.24), получаем

$$S_1 + S_2 = -\frac{16F\zeta}{3\pi} 2 \left(\frac{2k_0^2}{(2\pi)^2} \right)^2 \frac{\sigma^4}{\sigma_0^2} P(\xi). \quad (3.15)$$

Интегрирование в выражении (2.26) для S_3 выполняется непосредственно с учетом (3.8). В результате получаем

$$S_3 = \frac{4\zeta}{k_0} \frac{2k_0^2}{(2\pi)^2} \sigma_0^2. \quad (3.16)$$



Используя (2.1), (3.4) и (2.7), получаем для полной энергии S (на единицу объема) из (2.22), (3.15) и (3.16) выражения¹⁾

$$S = S(\xi) = \frac{3}{2} \frac{ms^2 n_{el}}{\sqrt{1-\xi} 2^{1/2}} \left[-F(4\nu)^{1/2} P(\xi) + \xi \right] \quad \text{при } 4\nu > 1, \quad (3.17)$$

$$S = 3ms^2 n_{el} (-4\nu F P(\xi) + \xi) \quad \text{при } 4\nu < 1.$$

Фиг. 3. Зависимость энергии при распределении f_1 от ширины щели.

Из фиг. 3 видно, что $S_1 + S_2 \sim -P(\xi)$ имеет минимум при $\xi = \xi_0$

$$\xi_0 = 0,3 \quad \text{или} \quad \frac{a_0}{\sigma} = \sqrt{0,3} \approx 0,55. \quad (3.18)$$

¹⁾ См. примечание на стр. 13. — Прим. ред.

Поскольку $P(\xi) = \xi$, при $\xi \ll 0,3$ полная энергия будет иметь минимум только в том случае, если¹⁾

$$(4\nu)^{1/2} F > 1 \quad (\text{или } 4\nu F > 1 \text{ при } 4\nu < 1). \quad (3.19)$$

Если это важное условие выполнено, то распределение (см. фиг. 2, а)

$$f_1(x) = f_0(x) + f(x) \quad (3.20)$$

соответствует меньшей энергии, чем распределение $f_0(x)$.

Вычислим теперь энергию, необходимую для удаления одного электрона из распределения $f_1(x)$. Для этого $f_0(x)$ в (2.23) заменим на $f_1(x)$. Интегрирование выполняется так же, как и в (3.6), но со следующими пределами интегрирования для x : $-k_0 \leq x \leq -a$ и $0 \leq x \leq a$. Подставляя эти пределы в (3.5), находим

$$-\sum_k f_1(x) \psi = + \frac{4k_0^2 V \sigma^4}{(2\pi)^2 \sigma_0^2} Q(y). \quad (3.21)$$

где

$$Q(y) = \frac{1}{3} \left\{ -\frac{y}{\sigma} + \frac{y^2}{\sigma^2} \ln\left(1 - \frac{\sigma^2}{y^2}\right) - \frac{(y+a)^2}{\sigma^2} \ln\left(1 - \frac{\sigma^2}{(y+a)^2}\right) - \frac{(y-a)^2}{\sigma^2} \ln\left(1 - \frac{\sigma^2}{(y-a)^2}\right) - \ln \frac{(y+a)^2 - \sigma^2}{(y-a)^2 - \sigma^2} \frac{y-\sigma}{y+\sigma} \right\}. \quad (3.22)$$

Поскольку

$$\frac{dP}{d\xi} = \frac{1}{3} \left\{ 1 + 8\xi \ln\left(1 - \frac{1}{4\xi}\right) - \xi \ln\left(1 - \frac{1}{\xi}\right) + \frac{1}{\sqrt{\xi}} \ln \frac{1+2\sqrt{\xi} - \sqrt{1-\xi}}{1-2\sqrt{\xi} + \sqrt{1+\xi}} \right\}, \quad (3.23)$$

очевидно, что

$$Q(0) = Q(a) = Q(-a) = 0 \quad \text{при } \xi = \xi_0.$$

Таким образом, в противоположность распределению $f_0(x)$, для удаления одного электрона с любой из поверхностей, как показано на фиг. 1,б, необходима затрата энергии. Начиная с определенного расстояния от внешней поверхности, функция $Q(y)$ снова убывает, достигает минимума и затем стремится к нулю. В этой области ее поведение подобно поведению $-L(y)$, однако ее минимум не так глубок, как $y-L(y)$ (в отношении 2:3). Эта область отделена потенциальным барьером от занятых состояний, так что для удаления электрона из распределения f_1 требуется относительно большая нулевая энергия, чем для удаления из f_0 . Для простоты мы будем рассматривать лишь случаи, когда распределения f_0 либо f_1 соответствуют минимуму энергии. Если это не имеет места, то должны быть построены распределения f_2, f_3, \dots с двумя, тремя или более

¹⁾ См. примечание на стр. 13. Венцель показал, что при таком большом взаимодействии решетка становится неустойчивой. — Прим. ред.

оболочками, до тех пор пока не будет достигнута стабильность (т. е. минимум энергии). Это привело бы, конечно, к тому, что величина полной энергии будет больше, чем следует из (3.17), на фактор $G \gg 1$. Мы ожидаем, что G будет порядка величины $(4\pi)^{1/2} F$. Существование более чем одной оболочки не изменит, однако, условия (3.19), поскольку последнее является условием того, что f_1 соответствует меньшей энергии, чем f_0 .

Возбужденные состояния

Если распределение f_1 соответствует наименьшей энергии, то существуют распределения с другими размерами оболочки, которые также устойчивы в том смысле, что для удаления одного электрона должна быть затрачена энергия. В этих распределениях щель и ширина оболочки уже не одинакового размера, и они соответствуют более высокой энергии по сравнению с распределением, где эти размеры одинаковы. Они могут быть получены из распределения f_1 добавлением (или удалением) к его поверхности тонких (по сравнению с a) сферически-симметричных слоев. Взаимодействие $A(y-x)$ такого слоя в точке x с отдельным электроном в точке y пропорционально выражению (3.5) при $|\beta-x| \ll a$, так что с точностью до численного множителя порядка единицы имеем

$$A(y-x) = \frac{16F\zeta}{3\pi} \left[1 + \frac{(y-x)^2}{a^2} \ln \left(1 - \frac{\sigma^2}{(y-x)^2} \right) \right] t, \quad (3.24)$$

где t — число электронов в слое. Взаимодействие $A(y-x)$ является четной функцией $(y-x)$ и положительной вблизи $y-x \approx \sigma$. В существовании таких возбужденных состояний можно легко убедиться. Пусть $A_0 t$, $A_1 t$ и $A_2 t$ — значения $A(y-x)$ при $y-x = 0, \pm a, \pm 2a$ соответственно, а числа электронов в трех слоях на трех поверхностях ($x = -a, x = 0, x = a$) будут соответственно z_1, z_2, z_3 . Потребуем, чтобы полное изменение энергии взаимодействия B с отдельным электроном было одинаково вблизи каждой из трех поверхностей. Это приведет к условию

$$(A' + A_0)z_1 + A_1 z_2 + A_2 z_3 = B \quad (3.25a)$$

для поверхности $x = -a$ и аналогично

$$A_1 z_1 + (A' + A_0)z_2 + A_2 z_3 = B \quad (3.25b)$$

и

$$A_2 z_1 + A_1 z_2 + (A' + A_0)z_3 = B, \quad (3.25в)$$

где A' — изменение энергии взаимодействия электрона с остальными электронами (типа S_1). Эта величина определяется наклоном кривой $Q(y)$ (3.22), которая с учетом (3.21), (2.23) дает требуемое изменение энергии. Упомянутая функция ведет себя вблизи каждой

поверхности y_0 приблизительно как $2(y-y_0)/3a$, что видно из фиг. 1, б. Итак, согласно (3.1), число электронов в слое толщиной $y-y_0$ равно $8\pi k_0^2 (y-y_0)/(2\pi)^3$. Поэтому

$$A' \approx \frac{16F\zeta}{3\pi} \frac{1}{2} \frac{\sigma^2}{a\sigma_2} t \approx \frac{16F\zeta}{3\pi} \frac{t}{2}, \quad (3.26)$$

где использовано соотношение (3.4) и положено $\nu = 1, a^2/\sigma^2 = 0,3$. Подставляя это значение a^2/σ^2 в (3.24) и решая систему (3.25), получаем

$$z_1 = z_3, \quad \frac{z_2}{z_1} = 1 + \frac{A_2 - A_1}{A_0 + A' - A_1} \approx -9z_1. \quad (3.27)$$

Очевидно, что если мы будем исходить из основного состояния, то эти

$$\Delta z = z_1 + z_2 + z_3 = -7z_1 \quad (3.28)$$

электронов должны быть удалены с поверхностей и размещены различными способами. Одна из возможностей, которая может быть существенна в случае высоких температур, — это удаление электронов с поверхности за пределы действия сил. Другой случай, когда электроны остаются вблизи поверхности, приводит к образованию групп электронов, как будет показано ниже. В обоих случаях полное изменение энергии составляет из части R_0 , связанной с удалением электронов с поверхностей, и части R , связанной с их обратным перемещением. Величина R_0 не зависит от способа обратного перемещения электронов, ибо вследствие (3.25) — (3.27) имеем

$$R_0 = \frac{1}{2} (A_0 + A' - 9A_1 + A_2) z_1 \Delta z \approx \frac{16F\zeta}{3\pi} (\Delta z)^2. \quad (3.29)$$

Несимметричные состояния¹⁾

В противоположность вычислениям $S(\zeta)$ последующие вычисления [так же, как и (3.29)] ведутся с точностью до множителя порядка 1. Допустим, что Δz электронов равномерно распределены на всю (или на часть) ширины щели, причем положим $\Delta z < z$, где [см. (2.1)]

$$z = \frac{4k_0^2 a}{(2\pi)^3} = 3n_{el} \left(\frac{a}{k_0} \right) \quad (3.30)$$

есть число свободных мест в пределах щели. Допустим, кроме того, что распределение сферически-симметрично. Тогда, в противоположность ранее рассмотренному случаю, среднее число заполнения уровня будет отличаться от 0 и 1 и равняться $\Delta z/z < 1$. Покажем, что угловая зависимость взаимодействия ψ такова, что электроны концентрируются в объеме, настолько малом, насколько это совместимо с принципом Паули. Изменение энергии R при таком распределе-

¹⁾ При обсуждении основного состояния этот пункт можно опустить.

нии $g(x)$ получается из S [см. (2.23), (2.24) и (2.26)] заменой функций $f_0(x)$ и $f(x)$ на $f_1(x)$ и $g(x)$ соответственно. Единственный член, зависящий от углового распределения, получается из S_2 и обозначен через R_2 :

$$R_2 = - \left(\frac{16F\zeta}{3n} \right) \frac{1}{2} \sum_q g(y) \sum_k g(x) \psi. \quad (3.31)$$

Для простоты допустим, что $g(x)$ не зависит от x ; тогда

$$- \frac{1}{2} \sum_q \sum_k g(y) g(x) \psi = \frac{1}{2} \left(\frac{z}{4a} \frac{1}{2\pi} \right)^2 \int_a^z d \cos \theta_k d \cos \theta_q d\varphi_k d\varphi_q \times \\ \times \int_0^a dx dy \frac{(-2)u^2}{(y-x)^2 - u^2}. \quad (3.32)$$

Интегрирование по x и y дает

$$- \int_0^a \frac{2u}{(y-x)^2 - u^2} dx dy = 2u^2 \ln \left(1 - \frac{a^2}{u^2} \right) - \\ - 2au \ln \left(\frac{u-a}{u+a} \right) \approx 2 \times 1,6aa \text{ при } u < 0,9a. \quad (3.33)$$

Можно показать, что точное выражение возрастает примерно как $2 \times 1,6aa$, до $u \approx 0,9a$, затем убывает и стремится к $2a^2$ при $u > a$. Таким образом, существует тенденция концентрации электронов в настолько узком пучке, насколько это совместимо с принципом Паули. Этот результат может быть проверен вычислением энергии для распределения $g(x)$ как функции от телесного угла γ . Пусть $g(x)$ постоянна в области $0 \leq \theta \leq \theta_1$; определим величину

$$\gamma = \frac{1}{2} \int_{\cos \theta_1}^1 d \cos \theta = \frac{1}{2} (1 - \cos \theta_1) < 1. \quad (3.34)$$

В соответствии с (3.2) имеем $u = \sigma_0 \sin \theta/2$ и поэтому

$$\int_{1-2\gamma}^1 d \cos \theta_k d \cos \theta_q \int_0^{2\pi} d\varphi_k d\varphi_q [1 - \cos \theta_k \cos \theta_q - \\ - \sin \theta_k \sin \theta_q \cos(\varphi_k - \varphi_q)]^{1/2} = (2\pi)^2 \left(\frac{8}{3} \right) \gamma^3 \text{ при } \gamma < 1. \quad (3.35)$$

Используя для интеграла (3.33) приближенное значение $1,6aa$, которое справедливо при $\gamma < a/\sigma$, получаем с использованием (3.31), (3.35)

$$R_2 = (\Delta z)^2 \frac{\sigma_0}{a} 1,6 \times \frac{8}{3} \gamma \frac{16F\zeta}{3n} \approx \frac{16F\zeta}{3n} 4 (\Delta z)^2 \gamma \text{ при } \gamma < \frac{a}{\sigma}. \quad (3.36)$$

где $\Delta z = \gamma z$. При постоянном числе частиц Δz это выражение убывает с уменьшением угла γ .

Если предположить, что распределение отлично от нуля лишь в области $b \ll a$, а не во всей ширине слоя, то будем иметь

$$\frac{\Delta z}{z} = \frac{b\gamma}{a}, \quad b \ll a. \quad (3.37)$$

В равенстве (3.33) нужно в этом случае заменить a на b . С учетом (3.37), (3.36) получим, очевидно, отношение a/b , и далее, с использованием (3.37),

$$R_2 = \frac{16F\zeta}{3n} 4 (\Delta z)^2 \frac{\gamma a}{b} = \frac{16F\zeta}{3n} 4z \Delta z \gamma^2. \quad (3.38)$$

Вклад R_1 , соответствующий величине S_1 , можно найти таким же способом, как и A' [см. (3.26)]. С учетом (2.23), (3.21) и (3.30) и полагая $\nu = 1$, т. е. $\sigma^2/\sigma_0^2 \approx 0,4$ и $a^2/\sigma^2 = 0,3$, получаем

$$R_1 = \frac{16F\zeta}{3n} \frac{\sigma^3}{\sigma_0^3 a} z \Delta z \bar{Q} \approx \frac{16F\zeta}{3n} z \Delta z \bar{Q}, \quad (3.39)$$

где \bar{Q} — среднее значение $Q(y)$ [см. (3.22) или фиг. 1, б] по области заполнения. Из фиг. 1, б мы видим, что приближенно [с использованием (3.37)]

$$\bar{Q} \approx 0,2 \text{ при } b = a, \quad \bar{Q} \approx \frac{b}{2a} = \frac{\Delta z}{2z\gamma} \text{ при } b \ll \frac{1}{2}a. \quad (3.40)$$

Наконец, вклад R_3 , соответствующий S_3 , того же типа, что и R_1 . Он приводит к множителю $[1 \pm 1/(4\nu)^{1/2}F]$ при $b < a$ (знак плюс вблизи нижней, а минус вблизи верхней поверхности) и поэтому в среднем обращается в нуль. При $b = a$ вклад R_1 обращается в нуль точно. Следовательно, с использованием (3.29), (3.36), (3.38) и (3.39) полная энергия, необходимая для образования группы (cluster) Δz электронов, равна

$$R = R_0 + R_1 + R_2 \approx \frac{16F\zeta}{3n} (\Delta z)^2 \chi. \quad (3.41)$$

где χ — множитель, зависящий от формы. В частности,

$$\chi = 1 + \frac{4\gamma^2 z}{\Delta z} + \frac{1}{2\gamma} \text{ при } b \ll a \quad (3.42)$$

и

$$\chi = 1 + 4\gamma + \frac{z}{\Delta z} = 1 + \frac{4\Delta z}{z} + \frac{z}{\Delta z} \text{ при } b = a. \quad (3.43)$$

Отметим, что при $b \ll a$ величина R имеет минимум при некотором значении Δz , когда $16\gamma^3 = \Delta z/z$ или с учетом (3.37) при $16\gamma^2 = b/a$. Но при больших значениях b минимуму R соответствует $\gamma = \Delta z/z$.

Образование группы электронов внутри щели приводит к изменению энергии электрона вблизи внешней поверхности приблизительно на величину [см. (2.25)]

$$-\frac{16F\zeta}{3\pi} \Delta z \frac{\sigma_0^2 \sin^2 \bar{\theta}/2}{(3a/2)^2 - \sigma_0^2 \sin^2 \bar{\theta}/2} \quad (3.44)$$

где $\bar{\theta}$ — средний угол в направлении группы электронов, а $3a/2$ — ее средняя протяженность. Изменение энергии (3.44) отрицательно (притяжение), если

$$\sin \frac{\bar{\theta}}{2} < \frac{3a}{2z_0} \approx \frac{1}{2}. \quad (3.45)$$

Таким образом, при удалении Δz электронов за поверхность в направлении $\bar{\theta}$ получается выигрыш в энергии. Это не меняет существенно R ; в формуле (3.41) лишь немного меняется формфактор χ .

Можно ожидать, что при $\Delta z/z \ll 1$ формфактор χ не будет зависеть от Δz , если R соответствует минимальной конфигурации, т. е. если $R \sim (\Delta z)^2$. То обстоятельство, что это не имеет места для случаев (3.42) и (3.43), показывает, что мы еще не определили невыгоднейшей конфигурации области. Действительно, едва ли можно ожидать, что у такой конфигурации будут острые углы, как в нашей модели. Путем уточнения модели можно уменьшить энергию $R_1 + R_2$, но, поскольку R_0 не зависит от конфигурации, всегда $\chi > 1$. Поэтому равенство (3.41) будет давать правильный порядок величины R .

§ 4. ОБСУЖДЕНИЕ ВЫРАЖЕНИЯ ДЛЯ ЭНЕРГИИ

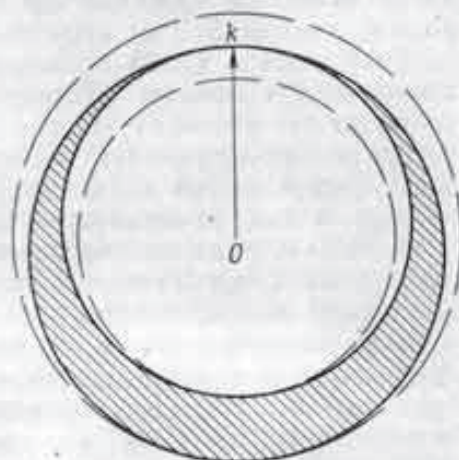
Вычисления в предыдущем разделе были основаны на использовании взаимодействия $-\psi$ в k -пространстве [см. (2.25)]. Как видно из фиг. 4, при малой разности энергий $[(x-y)^2 < \sigma^2]$ существует тенденция концентрации электронов в узком телесном угле в k -пространстве. В том случае, когда состояния заняты, это невозможно и электроны стремятся распределиться на расстояниях порядка $x-y=\sigma$. Действительно, после усреднения $-\psi$ по углам получим, как и в (3.5),

$$-\bar{\psi} = 1 + \frac{(y-x)^2}{\sigma^2} \ln \left[1 - \frac{\sigma^2}{(y-x)^2} \right]. \quad (4.1)$$

Как видно из фиг. 5, эта функция положительна почти до σ , затем имеет минимум (отрицательный) и далее стремится к нулю.

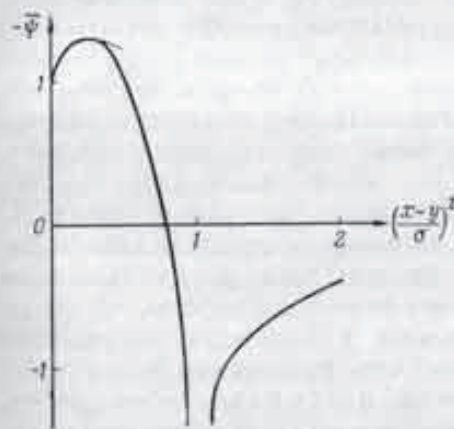
При обсуждении вопроса о том, какое влияние оказывает взаимодействие на функцию распределения, следует прежде всего иметь в виду, что, согласно (3.6) или (3.7) или фиг. 1, а, при удалении

одного электрона с поверхности нормального распределения Ферми f_0 имеет место выигрыш в энергии взаимодействия. Это очевидно из вычисления изменения $S_1(\xi) + S_2(\xi)$ энергии взаимодействия, когда электроны из слоя ширины a перемещены с поверхности Ферми во вне, так что образовалась щель величины a , как указано на фиг. 2, а. Изменение энергии при образовании такого распределения зависит от параметра взаимодействия $\xi = a^2/z^2$ [см. (3.13) и (3.14)], как видно на фиг. 3. Эта функция имеет минимум при $\xi = \xi_0 \approx 0,3$. С другой стороны, нулевая энергия $S_3(\xi)$ возрастает линейно по ξ (см. пункт на фиг. 3). Отсюда следует, что полное изменение энергии $S(\xi)$ имеет минимум, лишь если выполнено условие (3.19). В противном случае минимум отсутствует и распределение f_0 остается устойчивым. Так же, как и ранее, мы можем исследовать изменение энергии, когда один электрон удален с одной из поверхностей. Результат изображен на фиг. 1, б, соответствующей равенству (3.22) при $\xi = \xi_0 = 0,3$. В противоположность случаю распределения f_0 , энергия взаимодействия теперь возрастает вблизи поверхностей. При больших расстояниях от внешней поверхности наблюдается убывание энергии, подобное тому, как и вблизи поверхности f_0 ; при удалении одного электрона с поверхности в область минимума снова возможен выигрыш в энергии. Однако теперь глубина минимума равна примерно 2/3 его значения для случая f_0 и расстояние от поверхности больше примерно в два раза, поэтому возрастание нулевой энергии при удалении одного электрона из поверхности больше, чем в случае f_0 . Если параметр взаимодействия F [см. (2.9)] очень велик, то образование второй



Фиг. 4. Взаимодействие $-\psi$ в k -пространстве.

Взаимодействие имеет характер отталкивания для электронов в заштрихованной области и притяжения. На границах имеются сингулярности.



Фиг. 5. Функция $-\bar{\psi}$ (усредненное по углам взаимодействие $-\psi$).

один электрона из поверхности больше, чем в случае f_0 . Если параметр взаимодействия F [см. (2.9)] очень велик, то образование второй

оболочки (распределения f_2) может привести к дальнейшему уменьшению полной энергии. Мы будем предполагать, что это не имеет места. Основным эффектом при этом было бы увеличение значения полной энергии $S(\xi)$ на множитель, меньший 2.

Если условие (3.19) не выполнено, то, без сомнения, в использованном приближении распределение f_0 (нормальное состояние) соответствует минимуму энергии. Если же условие (3.19) выполнено, то при наших допущениях вероятно, что к минимуму энергии приводит распределение f_1 . Общее доказательство этого утверждения не дано, и оно, по-видимому, очень сложно.

В металлах, где распределение f_0 соответствует нижнему состоянию, должны существовать возбужденные состояния, в которых электроны из окрестности сферы Ферми перешли в состояния с более высокими энергиями подобно случаю, когда полностью пренебрегается взаимодействием. Следует ожидать, что если энергия теплового возбуждения электронов больше, чем $S(\xi \approx \xi_0)$, то эти металлы ведут себя так же, как в нулевом приближении, но что ниже этой температуры имеются отклонения количественного, а не качественного характера.

В том случае, когда нижнему состоянию соответствует распределение f_1 , также возможны возбужденные состояния, в которых отдельные электроны удалены из поверхностей энергии. При этом меняется энергия и ширина щели в распределении f_1 остающихся электронов, как уже упоминалось в связи с равенствами (3.25). Опять следует ожидать, что при достаточно высоких температурах металлы ведут себя так же, как в нулевом приближении. Отклонения, наблюдающиеся ниже этой температуры, носят качественный характер вследствие качественных различий между распределениями f_0 и f_1 .

В настоящей работе мы не ставим целью количественное рассмотрение возбужденных состояний, необходимое для решения вопросов, связанных с температурными зависимостями. Существенное значение, даже при абсолютном нуле, может иметь другой тип возбужденных состояний. В этих состояниях, которые в разделе 3 мы называли несимметричными состояниями электронов, электроны образуют группы в пределах щели распределения f_1 , как показано на фиг. 2,б (или, возможно, вблизи внешней поверхности). Энергия такой группы была рассчитана в разделе 3 с помощью нахождения минимума энергии, и можно убедиться, что указанные группы устойчивы в том смысле, что для разделения их на более мелкие части или удаления из них отдельных электронов требуется затратить энергию. Для перехода к основному состоянию необходимо, чтобы эта группа распалась. Последнее не может произойти при процессах, в которых принимает участие один электрон, подобно рассеянию на неоднородностях решетки. Вследствие этой стабильности Δz — число электронов в группе, которое, согласно равенству (3.41), опре-

делает ее энергию. — можно использовать как параметр системы. Тогда, согласно (3.41) и (3.17), полная энергия в единице объема равна

$$S(\xi) + R(\Delta z) = S(\xi) + \frac{16F\zeta}{3\pi} \chi(\Delta z)^2. \quad (4.2)$$

Образование устойчивых групп можно качественно понять из рассмотрения взаимодействия $-\psi$ [см. (2.25) и фиг. 4 и 5]. Это взаимодействие делает выгодным концентрацию электронов в пределах щели, поскольку это совместимо с принципом Паули. Противоположная тенденция распределения электронов по всем углам проявляется лишь при достаточно большой разности энергий $(x - y)^2 > \sigma_0^2$ и поэтому требует затраты энергии. Наиболее существенный член в выражении для энергии (R_2), приводящий к образованию групп, выводится из S_2 [см. (2.24)] заменой распределения $f(x)$ на функцию распределения группы $g(x)$, согласно (3.31). Этот член, который можно назвать собственной энергией группы, пропорционален $(\Delta z)^2$ и среднему значению $-\langle \psi \rangle_{\text{ср.}}$, полученному в результате усреднения взаимодействия $-\psi$ между двумя электронами в k -пространстве для обоих электронов по группе. Рассмотрим теперь два предельных случая, при которых предполагается, что Δz мало: первый — сферически-симметричное распределение, при котором электроны заполняют тонкий сферический слой. В этом случае из (4.1) следует $-\langle \psi \rangle_{\text{ср.}} = 1$ при Δz настолько малом, что ширина слоя меньше σ_0 . С другой стороны, для распределения в виде острого максимума в радиальном направлении (второй случай) имеем $\langle \sin^2 \theta/2 \rangle \rightarrow 0$ и $\langle (x - y)^2 \rangle_{\text{ср.}} \rightarrow 0$, так что $-\langle \psi \rangle_{\text{ср.}} \rightarrow 0$, и, следовательно, такое распределение в форме „острой иглы“ соответствует более низкой собственной энергии. Другие члены в выражении для энергии действуют, однако, в противоположном направлении, и в результате получается группа электронов, распределение которой имеет более регулярную форму.

В заключение отметим, что установление устойчивой конфигурации можно объяснить также на основе представления о спонтанных переходах электронов, связанных с испусканием фононов. Если такие переходы возможны, то заполнение конечных состояний электронами приводит к уменьшению энергии взаимодействия ψ . С другой стороны, из фиг. 4 видно, что если в щели образовалась группа, то переходы в состояния с другими направлениями k в пределах щели требуют затраты энергии.

Следует указать, что переход от распределения f_0 к f_1 приводит к изменению длины корреляции для двух электронов в обычном пространстве. Основным результатом при этом является возрастание вероятности нахождения двух электронов на расстоянии меньше $1/a$. Уменьшение энергии взаимодействия можно весьма просто объяснить

тем, что электрон может использовать деформацию решетки, вызываемую другим электроном, если они расположены достаточно близко (в обычном пространстве).

§ 5. ЭЛЕКТРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В разделах 3 и 4 было показано, что в металлах, в которых нижнему состоянию соответствует распределение f_1 , существуют устойчивые, несимметричные состояния, в которых электроны образуют группы в k -пространстве. В этих группах Δz электронов движется в одном направлении, поэтому возникает электрический ток в отсутствие электрического поля. Поэтому мы будем отождествлять распределение f_1 со сверхпроводящим состоянием. Напомним, что, согласно (4.2), энергия этих состояний с током выше, чем энергия основного состояния, на величину, пропорциональную $(\Delta z)^2$.

Существование таких устойчивых токов часто постулировалось как альтернатива феноменологической гипотезе, постулирующей уравнения Лондона [4, 5]; по-видимому, эти гипотезы тесно связаны. Если предположить, что группы имеют малые размеры и все электроны движутся практически в одном направлении со скоростью hk_0/m , то плотность электрического тока равна

$$j = \frac{ch k_0}{m} \Delta z. \quad (5.1)$$

Подставляя это значение в (4.2) с использованием (2.2), получаем для энергии в единице объема выражение

$$S(\xi) + \frac{1}{2} \lambda j^2, \quad (5.2)$$

где

$$\lambda = \frac{16F\chi}{3} \frac{m}{c^2 n}. \quad (5.3)$$

Как следует из обсуждения, приведенного в конце раздела 3, вполне вероятно, что при малых Δz формфактор χ не зависит от Δz и, следовательно, от j . Кроме того, $\chi \geq 1$ и, поскольку должно быть выполнено условие (3.19),

$$\frac{16F\chi}{3} > 4. \quad (5.4)$$

Напомним, что мы не учли энергии магнитного взаимодействия между электронами, связанного с наличием тока. Ориентировочно его можно учесть макроскопически, если прибавить к выражению для энергии член $H^2/8\pi$, характеризующий энергию магнитного поля, причем

$$\text{rot } \mathbf{H} = \frac{4\pi \mathbf{j}}{c}, \quad \text{div } \mathbf{H} = 0. \quad (5.5)$$

Следовательно, с учетом (5.2) полная энергия в единице объема равна

$$U = U_0 + S(\xi) + \frac{1}{2} \lambda j^2 + \frac{H^2}{8\pi}. \quad (5.6)$$

Существование в выражении для энергии члена, пропорционального j^2 , и члена H^2 характерно для уравнений Лондона. Член U_0 представляет собой энергию основного состояния, а $S(\xi)$ — разность энергии между нормальным и сверхпроводящим состояниями в отсутствие тока.

Приведенный выше ориентировочный расчет справедлив лишь для тонких слоев, когда магнитное взаимодействие очень мало. В противном случае выражение (5.1) несправедливо. Поэтому необходимо учесть магнитное поле на более ранних стадиях расчета (см. Дополнения при корректуре).

§ 6. СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Вычисления в предыдущем разделе были основаны на модели свободных электронов. Согласно электронной теории металлов, разрешенные уровни энергии имеют зонную структуру. Если степень заполнения энергетической зоны не слишком велика, то модель свободных электронов остается справедливой. С другой стороны, если зона почти полностью заполнена, применима подобная же модель, но вместо электронов надо рассматривать дырки (свободные уровни). Легко видеть, что в этом случае остаются в силе все наши предыдущие результаты. Вводя функцию распределения дырок $h_k = 1 - f_k$, мы видим, что в основном выражении (2.11) надо заменить $f_k(1 - f_q)$ на $h_q(1 - h_k)$; это соответствует замене k на q и наоборот. При переходе к равенству (2.12) нужно сделать ту же самую замену в знаменателе, так что полное выражение остается без изменений. Из теории металлов известно, что наши вычисления достаточно хорошо применимы к большинству металлов, кроме переходных и металлов группы висмута.

Условие сверхпроводимости

Выше было сделано предположение о том, что в сверхпроводниках в основном состоянии функция распределения является функцией типа f_1 , изображенного на фиг. 2, а. Это предположение справедливо в том случае, если взаимодействие между электронами и полем колебаний достаточно велико, чтобы выполнялось условие (3.19). Используя (2.9), мы можем записать условие того, что металл является сверхпроводником, в виде

$$(4v)^{1/2} F = \left(\frac{(4v)^{1/2} C^2}{3\epsilon M s^2} \right) > 1 \quad \text{при} \quad 4v < 1. \quad (6.1)$$

Поскольку требуемое большое взаимодействие приводит также к большому нормальному сопротивлению ρ при высокой температуре, когда $\rho \sim T$, следует ожидать, что условие (6.1) можно выразить через ρ . Действительно, имеем¹⁾

$$\frac{KT}{\rho} = \frac{4vM}{\pi^3 m} \left(\frac{\zeta}{C} \right)^2 \frac{(K\theta_l)^2}{k_0 h a_0}, \quad (6.2)$$

где a_0 — радиус боровской орбиты. Используя равенства (2.4), (2.3), (2.2) и (2.1), а также выражение для числа ν свободных электронов на атом, получим

$$\frac{KT}{\rho} = \frac{12\nu^{1/2}}{2^{1/2}\pi} \frac{h^3}{m^2 a_0} \frac{Ms^2 \zeta}{C^2} \nu. \quad (6.3)$$

Соответственно условие (6.1) принимает вид

$$(4\nu)^{1/2} F = \frac{\rho n \nu^{1/2}}{KT} D, \quad (6.4)$$

где

$$D = 2^{1/2} \frac{4}{\pi} \frac{h^3}{m^2 a_0} \quad (6.5)$$

является универсальной постоянной. Самый простой способ найти F для различных металлов заключается в том, что какой-нибудь металл, например серебро, выбирается в качестве стандарта. Согласно монографии Зоммерфельда и Бете [3], величина $(C/\zeta)_{Ag} = 1,2$. Из (2.2) и (2.1) вытекает, что $\zeta_{Ag} = 5,5$ эВ, причем предполагалось $\nu = 1$ (это следует из оптических изменений и эффекта Холла). Полагая для скорости звука $s = 2,7 \cdot 10^5$ см/сек и $\nu = 1$, из (6.1) получаем

$$4^{1/2} F_{Ag} = \frac{4^{1/2}}{3} \left(\frac{C^2}{\zeta Ms^2} \right)_{Ag} = 0,50 < 1. \quad (6.6)$$

Таким образом, для серебра условие сверхпроводимости не выполнено. С использованием тех же значений можно записать условие сверхпроводимости (6.4) в виде²⁾

$$(4\nu)^{1/2} F = 4^{1/2} F_{Ag} \frac{\rho n \nu^{1/2}}{\rho_{Ag} n_{Ag}} = 0,50 \left(\frac{\rho n}{\rho_{Ag} n_{Ag}} \right)^{1/2} > 1. \quad (6.7)^*$$

В этом условии единственная величина, которая вносит некоторую неопределенность, это ν — число свободных электронов на атом. Эта величина для большинства металлов (не только одновалентных) порядка 1; получить более точные значения трудно. Из табл. 1 и 2

данные для нормальных металлов

Таблица 1

Нормальный металл	Li	Na	K	Rb	Cs	Cu	Ag	Au	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
$n, 10^{23} \text{ см}^{-3}$	4,63	2,56	1,33	1,08	0,87	8,50	5,90	5,93	12,5	4,34	2,33	1,80	1,59
ρ^{-1} (при 273°), $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	12	24	16	8,6	5,6	65	67	49	18	25	24	3,3	1,7
$4^{1/2} F$	2,2	0,60	0,47	0,71	0,88	0,74	0,50	0,68	4,0	1,0	0,55	3,1	5,3

данные для сверхпроводящих металлов

Таблица 2

Сверхпроводник	Zn	Cd	Hg	Al	Ga	In	Tl	Sn	Pb
$n, 10^{23} \text{ см}^{-3}$	6,60	4,66	4,40	6,06	5,13	3,86	3,52	3,74	3,32
ρ^{-1} (при 273°), $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	18	15	4,4	34	1,9	12	7,1	10,0	5,2
$4^{1/2} F$	2,1	1,8	5,6	1,0	15	1,7	2,8	2,1	3,6

следует поразительный результат: для всех сверхпроводников величина $4^{1/2} F$ больше 1 и лишь для четырех (Li, Be, Sr, Ba) из тринадцати нормальных металлов эта величина больше 1¹⁾. Интересно, что эта величина мала для щелочных металлов — вследствие малости n , а для благородных металлов — вследствие низкой электропроводности. Не следует, однако, забывать, что неточность в числе ν отразится на приведенных выше результатах. Кроме того, сопротивление при 273°, приводимое в таблицах не для всех случаев, соответствует сопротивлению при высоких температурах, где $\rho \sim T$. Может оказаться, что электроны заполняют две энергетические зоны, из которых лишь одна переходит в сверхпроводящее состояние; в этом случае (6.7) становится несправедливым. Наконец,

1) См. выражение (36.12) в работе [3] с заменой обозначений $(K_0 d E / d K_0)^2$ на $4\zeta^2$, n_0 на ν , θ на θ_l и k на K .

2) См. примечание на стр. 13. — Прим. ред.

1) Если учесть примечание на стр. 13, то эта величина для сверхпроводников должна быть больше 2; однако часть сверхпроводников, как видно из табл. 2, не удовлетворяет этому условию. — Прим. ред.

интересно проанализировать, как меняется условие сверхпроводимости (6.1) в зависимости от числа свободных электронов, когда другие параметры остаются постоянными. Согласно (2.1) и (2.2), $\zeta \sim n_{el}^{\nu}$. Поэтому если обозначить через ζ_0 значение ζ при $n_{el} = n$ ($\nu = 1$), то (6.1) принимает вид¹⁾

$$\frac{1}{\nu^{1/2}} \left(\frac{4^{1/2} C^2}{3_0^2 M s^2} \right) > 1 \quad (4\nu > 1). \quad (6.8) \star$$

Условие (6.8) показывает, что, для того чтобы сделать нормальный металл сверхпроводящим, нужно уменьшить ν , причем C^2/Ms^2 не должно уменьшаться. По-видимому, эффект такого типа наблюдается в том случае, когда сверхпроводящими становятся сплавы нормальных металлов. Предполагается, что сплав образуется между одновалентным и переходным металлами таким образом, что большинство электронов одновалентного металла используется для заполнения оболочек переходного металла. Это имеет место, например, в сплаве Pd—Au с 40% Pd, как было показано Моттом [6]. Однако, прежде чем делать определенные предсказания, следует принять во внимание изменение других параметров.

Критическое магнитное поле

В магнитном поле, большем критического H_c , сверхпроводник переходит в нормальное состояние. В феноменологической теории [7] показано, что это является термодинамическим следствием магнитных свойств, а также того, что $H_c^2/8\pi$ — разность между свободной энергией в нормальном и сверхпроводящем состояниях. Эта разность энергий вычислена в разделе 3 [см. (3.17)] и определяется функцией $-S(\xi)$. Поэтому при $T=0$ с использованием (2.9) и $\nu = n_{el}/n$ получим²⁾

$$\begin{aligned} \frac{H_c^2}{8\pi} &= \frac{3 \times 4^{1/2} F}{2 \times 2^{1/2}} m s^2 n \nu^{1/2} \left[P(\xi) - \frac{\xi}{F(4\nu)^{1/2}} \right] = \\ &= \frac{C^2}{\zeta} \frac{m}{M} n_{el} \left[P(\xi) - \frac{\xi}{(4\nu)^{1/2} F} \right]. \end{aligned} \quad (6.9)$$

Выражение в скобках берется для значений ξ , при которых это выражение имеет минимум. Его значение всегда меньше 0,3, как видно из фиг. 3. Оно близко к 0,15 при $(4^{1/2}F) = 2$ и к 0,2 при $(4^{1/2}F) = 3,6$ (Pb). Чтобы определить H_c , необходимо знание лишь квадратного корня из этих значений; положим его равным 0,4, что дает

¹⁾ См. примечание на стр. 13. — Прим. ред.

ошибку около 10%. Следовательно, из (6.9) получим

$$H_c = 2,2 \times (4^{1/2} F)^{1/2} (n m s^2)^{1/2} \nu^{1/4}. \quad (6.10)$$

Значения $4^{1/2}F$ и n приведены в табл. 2. Из табл. 3 видим, что значения H_c (при $\nu = 1$) порядка 1000 гаусс согласуются с порядком

Таблица 3

ЗНАЧЕНИЯ КРИТИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ ДЛЯ СВЕРХПРОВОДНИКОВ

Сверхпроводник	s , 10 ⁸ см/сек	H_c , гаусс (теория, $\nu=1$)	H_c , гаусс (экспериментальные значения, экстрапо- лированные к $T=0$)
Zn	3,7	4100	
Sn	2,6	2800	300
Pb	1,3	1700	800

величины, полученной экспериментально, хотя и несколько выше. Отсюда следует, что разность энергий, вычисленная в разделе 3, имеет правильный порядок величины¹⁾. Дальнейшее уточнение теории будет, разумеется, сильно зависеть от отклонений от модели свободного электронного газа.

§ 7. ДОПОЛНЕНИЯ ПРИ КОРРЕКТУРЕ

1. Изотопический эффект [8, 9] количественно подтверждает пропорциональность $|S|$ величине обратной массе изотопа $1/M$ [см. (6.9), где F зависит лишь от Ms^2 и, следовательно, не зависит от массы изотопа], как указывалось в вышедшей недавно работе [10]. Это согласие с экспериментом означает прямую проверку основных предположений теории.

2. Можно показать, что предположение о существовании однородного, малого магнитного поля в образце металла достаточно больших размеров приводит к уменьшению S -взаимодействия на величину, не зависящую от H . Но такое поле не может существовать в сверхпроводниках вследствие эффекта Мейснера. Вычисления, однако, еще не дают возможности решить вопрос о том, приводит ли поле к реализации нормального состояния или возможно промежуточное состояние.

²⁾ В действительности расхождение между теорией и экспериментом больше, чем указано в табл. 3, если учесть примечание автора на стр. 13. — Прим. ред.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bloch P., Zs. f. Phys., 52, 555 (1928).
2. Fröhlich, Peizer, Zienau, Phil. Mag., 41, 221 (1950).
3. Sommerfeld, Bethe, Handbuch der Physik, 24, 2, 517 (1933) (см. перевод: Зоммерфельд, Бете, Электронная теория металлов, ОНТИ, 1938).
4. London F., London H., Proc. Roy. Soc., A149, 71 (1935).
5. Laue M., Theorie der Supraleitung, Berlin, 1947.
6. Mott N. F., Proc. Phys. Soc., 47, 571 (1935).
7. Gorter C. J., Casimir H., Physica, 1, 306 (1934).
8. Reynolds *et al.*, Phys. Rev., 78, 487 (1950).
9. Maxwell, Phys. Rev., 78, 477 (1950).
10. Fröhlich H., Proc. Phys. Soc., A63, 778 (1950).

2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОНОВ
С КОЛЕБАНИЯМИ РЕШЕТКИ

Г. Фрѐлих

H. Fröhlich, Proc. Roy. Soc., A215, 291—298 (1952)

С помощью методов современной теории поля производится каноническое преобразование гамильтониана свободных электронов, взаимодействующих с полем колебаний решетки. Это преобразование учитывает основные взаимодействия с полем колебаний и приводит к ренормировке скорости звука и параметра взаимодействия F . Тем самым возражение Венцеля против использования больших значений F снимается. Даже в случае слабого взаимодействия преобразованный гамильтониан уже в нулевом приближении содержит члены, которые требуют модификации обычной теории металлов и приводят при низких температурах к росту эффективной массы электронов. Рассмотрение сильного взаимодействия требует развития нового метода.

§ 1. ВВЕДЕНИЕ

В теории металлов, в ее простейшей форме, электроны рассматриваются как свободные, если отвлекаться от их взаимодействия с колебаниями решетки. Блох [1] выразил это взаимодействие в терминах поглощения и испускания квантов колебаний. Недавно автором [2] было замечено, что при этом возможно также испускание и поглощение виртуальных квантов; последнее приводит к взаимодействию между электронами. Действительно, такая задача описывается лучше всего в терминах теории поля, в которой электроны являются источниками поля колебаний. Рассмотрение задачи с помощью теории возмущений приводит к введению параметра взаимодействия F . Было показано, что если F больше критического значения F_0 , то распределение электронов в импульсном пространстве в основном состоянии отличается от нормального распределения. Была сделана попытка отождествить это новое распределение со сверхпроводящим состоянием, что привело к предсказанию изотопического эффекта. Исходя из этого эффекта, Бардин [3] развил теорию в том же направлении.

Дальнейшее развитие теории задерживалось большими математическими трудностями. При условии $F > F_0$ теория возмущений не может быть применена для вычисления деталей энергетического спектра, хотя, по-видимому, она приводит к правильному порядку величины энергии основного состояния.

Случай нормальных металлов, для которых $F < F_0$, также представляет некоторый интерес. Так, Букингэм [4] отметил, что плот-