

Модель поляронного сверхпроводника

© Е.К. Кудинов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
E-mail: kudinov@ekk.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 5 июля 2001 г.)

Исследуется механизм сверхпроводимости при сильной связи электронов с колебаниями решетки, когда электроны находятся в состоянии поляронов малого радиуса. Рассмотрение базируется на модели Холстейна в отсутствие дисперсии колебаний решетки и является последовательной реализацией подхода BCS (не возникает необходимости введения бозонов). Найдено основное состояние и спектр возбуждений. Исследованы токовые состояния и сформулирован критерий их устойчивости.

С ростом константы электрон-колебательной связи температура сверхпроводящего перехода неограниченно возрастает. Это сопровождается экспоненциальным уменьшением критического тока.

Некоторые определяющие свойства высокотемпературных сверхпроводников непосредственно следуют из такой модели.

Еще в 1981 г. задолго до открытия высокотемпературной сверхпроводимости А. Александровым и Ю. Раннингером в работах [1,2] была предложена модель би-поляронного сверхпроводника, базирующаяся на теории полярона малого радиуса [3–5] (в частности, на возникновении механизма притяжения между электронами и возможности образования локализованных на узле пар электронов¹). Хотя в то время не было известно ни одного сверхпроводника, который напоминал вещества, подозреваемые в поляронной природе (главным образом, "грязные" диэлектрики типа NiO, TiO₂ и т.п.), эти работы оказались пророческими, поскольку открытые в 1981 г. высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП) обладали свойствами именно этих последних. Значение работ [1,2] вне зависимости от полученных в них конкретных результатов, по нашему мнению, состоит в том, что гипотеза о поляронной природе ВТСП с самого начала была признана равноправной среди других.

Дополнительным стимулом к исследованию поляронного механизма сверхпроводимости явилось недавнее обнаружение в ряде манганатов (структура которых близка к структуре известных ВТСП) колоссального магнетосопротивления (многообещающего в области приложений). Это стимулировало многочисленные исследования их свойств (см., например, [6–10]), в результате которых выяснилось, что их специфика существенным образом связана с сильным взаимодействием электронов с колебаниями решетки (поляронный эффект). Отметим, что обнаруженный в этих соединениях гигантский изотопический эффект [11], экстремальным проявлением которого является переход проводящего состояния в диэлектрическое при изотопическом замещении [12], наблюдается также и в ВТСП [13]. Именно на базе свойств полярона малого радиуса подобный эффект получает естественное объяснение.

¹ Заметим, что указанная идея была высказана В.И. Сукаковым при обсуждении одного из докладов на Всесоюзной конференции по теории твердого тела (Москва, декабрь 1963 г.). Однако тогда она не привлекла внимания аудитории.

Структурное родство манганатов и высокотемпературных сверхпроводников позволяет надеяться, что и в последних сильное электрон-колебательное взаимодействие (ЭКВ) и поляронные эффекты играют существенную роль в понимании природы наблюдаемых явлений.

Настоящая статья посвящена исследованию механизма сверхпроводимости в модели Холстейна [3,4]. Реализован подход BCS в пределе сильного ЭКВ, когда в результате поляронного эффекта ширина зоны становится меньше характерной энергии взаимодействия. Эта модель ввиду ее простоты допускает достаточно полное рассмотрение, в частности, возможность рассмотреть переход от случая сильной связи к случаю слабой при непрерывном изменении параметров, а также выявить ряд характеристик сверхпроводящего состояния, которые в случае слабой связи остаются в тени.

1. Гамильтониан модели

Рассмотрим простейшую модель [3,4], в которой электроны взаимодействуют с колебаниями ионов кристаллической решетки, состоящей из N ионов. Ее гамильтониан имеет вид

$$H_{\text{ep}} = H_v - g \sum_{\mathbf{m}} \sum_{\sigma} n_{\mathbf{m},\sigma} x_{\mathbf{m}} + \sum_{\mathbf{m},\sigma} J(\mathbf{g}) a_{\mathbf{m},\sigma}^{\dagger} a_{\mathbf{m}+\mathbf{g},\sigma},$$

$$H_v = \sum_{\mathbf{m}} \left(\frac{p_{\mathbf{m}}^2}{2M} + \frac{M\omega^2 x_{\mathbf{m}}^2}{2} \right). \quad (1)$$

$p_{\mathbf{m}}, x_{\mathbf{m}}$ — импульс и координата иона, локализованного в окрестности узла решетки \mathbf{m} , $a_{\mathbf{m},\sigma}^{\dagger}, a_{\mathbf{m}+\mathbf{g},\sigma}$ — электронные операторы, $n_{\mathbf{m},\sigma} = a_{\mathbf{m},\sigma}^{\dagger} a_{\mathbf{m},\sigma}$, σ — спиновый индекс, M — масса иона, ω — частота колебаний иона,² g — константа ЭКВ. $\sum_{\mathbf{m}}$ есть сумма по всем узлам решетки, а $\sum_{\mathbf{g}}$ — по ближайшим соседям узла \mathbf{m} . $J(\mathbf{g})$ определяет

² Мы пренебрегаем дисперсией колебаний, так как при этом формализм много теряет в прозрачности, в то же время такой учет не меняет общей картины явления.

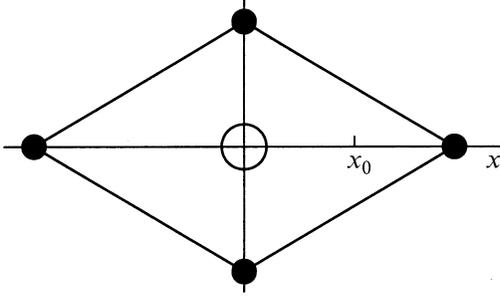


Рис. 1. Катион-анионный комплекс. Светлый кружок — катион, темные кружки — анионы.

ширину электронной зоны в жесткой решетке. Величина $M\omega^2$ имеет смысл упругой константы и не зависит от массы иона. ЭКВ обусловлено потенциальной энергией взаимодействия электронов с ионами, поэтому g также не зависит от M . Число электронов равно $N_e \leq 2N$. Полевые электронные операторы ψ_σ^+ , ψ_σ определены как

$$\psi_\sigma(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{m}} \varphi_{\mathbf{m}}(\mathbf{r}) a_{\mathbf{m},\sigma}, \quad (2)$$

где $\varphi_{\mathbf{m}}(\mathbf{r})$ — набор ортонормированных функций типа Ванье.

Мы пренебрегаем эффектами, связанными с магнитным полем, полагая, что это разумнее делать в рамках феноменологической теории (типа Ландау–Гинзбурга).

Возможной реализацией модели является система тождественных катион-анионных комплексов, расположенных в узлах кристаллической решетки [14]. Комплекс состоит из четырех анионов, находящихся в вершинах ромба, с катионом в центре (рис. 1). Электроны мигрируют по комплексам. Допустив, что при деформации изменяется только длина диагонали ромба, в качестве характеристики деформации x_m можно взять координату одной из вершин, а за нуль отсчета выбрать положение равновесия в отсутствие электрона. Каноническое преобразование

$$U = \prod_{\mathbf{m}} \exp\left(i \frac{x_0}{\hbar} \sum_{\sigma} n_{\mathbf{m},\sigma} p_{\mathbf{m}}\right), \quad x_0 = \frac{g}{M\omega^2} \quad (3)$$

(частный случай преобразования Ланг–Фирсова [5]) устраняет линейные по x_m члены в (1) и преобразует операторы a^+ , a

$$\begin{aligned} \tilde{a}_{\mathbf{m},\sigma}^+ &= \exp(i\beta p_{\mathbf{m}}) a_{\mathbf{m},\sigma}^+, \\ \tilde{a}_{\mathbf{m},\sigma} &= \exp(-i\beta p_{\mathbf{m}}) a_{\mathbf{m},\sigma}, \quad \beta = \frac{x_0}{\hbar}. \end{aligned} \quad (4)$$

Операторы $n_{\mathbf{m},\sigma}$ при преобразовании (3) не меняются. Получаем

$$\tilde{H}_{\text{ep}} = H_v - E_p \sum_{\mathbf{m}} (n_{\mathbf{m}\uparrow} + n_{\mathbf{m}\downarrow})^2 + \sum_{\mathbf{m},\mathbf{g}} J(\mathbf{g}) \tilde{a}_{\mathbf{m},\sigma}^+ \tilde{a}_{\mathbf{m}+\mathbf{g},\sigma}, \quad (5)$$

$\tilde{H}_{\text{ep}} = U H_{\text{ep}} U^{-1}$. Здесь $E_p = g^2/2M\omega^2$ — поляронный сдвиг. Преобразованный оператор $\tilde{a}_{\mathbf{m}}^+$ рождает на

узле \mathbf{m} электрон вместе с оптимальной деформацией. Такой комплекс при достаточно сильном ЭКВ, когда $\eta \equiv |J|/2E_p < 1$, представляет собой полярон малого радиуса. Гамильтониан (5) можно записать как

$$\tilde{H}_{\text{ep}} = H_0 + V + H_1,$$

$$H_0 = H_v - E_p \sum_{\mathbf{m}\sigma} n_{\mathbf{m}\sigma},$$

$$V = \sum_{\mathbf{m},\mathbf{g}} J(\mathbf{g}) \exp(i\beta(p_{\mathbf{m}} - p_{\mathbf{m}+\mathbf{g}})) a_{\mathbf{m},\sigma}^+ a_{\mathbf{m}+\mathbf{g},\sigma},$$

$$H_1 = -2E_p \sum_{\mathbf{m}} n_{\mathbf{m}\uparrow} n_{\mathbf{m}\downarrow}. \quad (6)$$

В (6) мы вернулись к операторам a^+ , a . Отметим, что ЭКВ приводит к возникновению притяжения хаббардовского типа H_1 .

При $J = 0$ преобразование (3) точно диагонализует гамильтониан, и в условиях сильной связи $\eta < 1$ возможно построить теорию возмущения по величине J . При $J = 0$ состояния вырождены (их энергии зависят только от трех чисел узлов: пустых, с одним и двумя электронами). В низшем по J приближении собственные функции являются линейными комбинациями функций нулевого приближения (собственных функций Ψ_s гамильтониана $H_0 + H_1$). Последние имеют вид

$$\Psi_s = \Phi_s X_s, \quad (7)$$

где Φ_s — электронная функция, являющаяся произведением некоторого числа операторов $a_{\mathbf{m},\sigma}^+$ на функцию электронного вакуума, а X_s есть

$$X_s = \prod_{\mathbf{m}} \psi_{i_{\mathbf{m}}}(x_{\mathbf{m}}),$$

$\psi_i(x)$ — функция гармонического осциллятора с квантовым числом i .

Низшие энергетические состояния в этом приближении получаются как решения секулярного уравнения на подпространстве $\{\Psi_0\}$ функций нулевого приближения с $X_s = X_0$, где $i_{\mathbf{m}} = 0$ для всех m . В матричные элементы гамильтониана (6) операторы $\exp(\pm i\beta p_{\mathbf{m}})$ войдут только в виде средних по X_0 , которые равны³ (см. [3,4,14])

$$\begin{aligned} \langle X_0 | \exp(\pm i\beta p_{\mathbf{m}}) | X_0 \rangle &= \exp\left(-\frac{M\hbar\omega}{4} \beta^2\right) \\ &= \exp\left(-\frac{E_p}{2\hbar\omega}\right) \equiv \Lambda^{1/2}. \end{aligned} \quad (8)$$

Отсюда следует, что в рассматриваемом приближении низшие энергетические состояния системы описываются

³ Величина E_p в [14] равна половине величины E_p , введенной Холстейном [3,4] и используемой в настоящей работе.

эффективным гамильтонианом Хаббардовского типа

$$H_e = \sum_{\mathbf{m}, \mathbf{g}, \sigma} J^*(\mathbf{g}) a_{\mathbf{m}, \sigma}^+ a_{\mathbf{m}+\mathbf{g}, \sigma} - E_p \sum_{\mathbf{m}, \sigma} n_{\mathbf{m}, \sigma} - 2E_p \sum_{\mathbf{m}} n_{\mathbf{m}\uparrow} n_{\mathbf{m}\downarrow}, \quad (9)$$

где $J^* = J\Lambda = J \exp(-E_p/\hbar\omega)$. Таким образом, ЭКВ приводит к перенормировке константы $J \rightarrow J^*$ (сужению зоны), сдвигу энергий вниз $-E_p$ и одноузловому притяжению, характеризуемого энергией $-2E_p$ (решеточному аналогу используемого в модели BCS δ -образного притяжения). Добавим к (5) кулоновское взаимодействие

$$H_{ee} = \sum_{\{\mathbf{m}_i\}} \sum_{\sigma, \sigma'} A(\mathbf{m}_1, \mathbf{m}_2, \mathbf{m}_3, \mathbf{m}_4) a_{\mathbf{m}_1, \sigma}^+ a_{\mathbf{m}_2, \sigma'}^+ a_{\mathbf{m}_3, \sigma'} a_{\mathbf{m}_4, \sigma}. \quad (10)$$

После преобразования (3) под знаком суммы в (10) появится оператор

$$\hat{B}(\mathbf{m}_1, \mathbf{m}_2, \mathbf{m}_3, \mathbf{m}_4) = \exp(i\beta p_{\mathbf{m}_1}) \exp(i\beta p_{\mathbf{m}_2}) \times \exp(-i\beta p_{\mathbf{m}_3}) \exp(-i\beta p_{\mathbf{m}_4}). \quad (11)$$

На подпространстве $\{\Psi_0\}$ он равен среднему $\langle X_0 | \hat{B} | X_0 \rangle$, что приведет к умножению A на Λ^p , $p = 1, 2, 3, 4$. Для членов с $\mathbf{m}_1 = \mathbf{m}_4$, $\mathbf{m}_2 = \mathbf{m}_3$ и $\mathbf{m}_1 = \mathbf{m}_3$, $\mathbf{m}_2 = \mathbf{m}_4$ (кулоновского и обменного, не связанных с реальным переносом электрона с узла на узел) $p = 0$, т.е. они не меняются в результате преобразования. Все прочие связаны с таким переносом, для них $p \neq 0$, а наивысшая степень $p = 4$ реализуется для переноса пары $a_{\mathbf{m}\uparrow}^+ a_{\mathbf{m}\downarrow}^+ a_{\mathbf{m}'\downarrow} a_{\mathbf{m}'\uparrow}$. (Члены с $p = 2$ и 3 в нашем рассмотрении неэффективны). Далее рассмотрим случай сильного ЭКВ, т.е. $E_p/\hbar\omega$ достаточно велико и Λ экспоненциально убывает с ростом g . Поэтому разумно в H_{ee} сохранить лишь члены с $p = 0$. Предполагая, что в рассматриваемой системе не реализуются ни магнитный, ни зарядовый порядок, опустим соответствующие члены в (10), сохранив лишь член Хаббардовского отталкивания

$$H_{ee0} = 2A_0 \sum_{\mathbf{m}} n_{\mathbf{m}\uparrow} n_{\mathbf{m}\downarrow}, \quad A_0 = A(0, 0, 0, 0) > 0. \quad (12)$$

Значение A_0 определяется структурой катион-анионного комплекса и может существенно отличаться от Хаббардовской энергии (несколько eV) "голого" иона. Итак, на подпространстве $\{\Psi_0\}$ гамильтониан (6) эквивалентен гамильтониану Хаббарда

$$H = H_H + \bar{V},$$

$$H_H = 2W \sum_{\mathbf{m}} n_{\mathbf{m}\uparrow} n_{\mathbf{m}\downarrow},$$

$$\bar{V} = \sum_{\mathbf{m}, \mathbf{g}, \sigma} J^*(\mathbf{g}) a_{\mathbf{m}, \sigma}^+ a_{\mathbf{m}+\mathbf{g}, \sigma}, \quad (13)$$

где $W = -E_p + A_0$. Здесь опущен пропорциональный E_p член гамильтониана, равный при заданном среднем

числе электронов N_e константе $-E_p N_e$. Параметр W есть разность не малых (при сильном ЭКВ) величин, поэтому величина и знак его могут быть произвольными. (Заметим, что всегда $|W| < E_p$). Гамильтониан (1) характеризуется двумя безразмерными параметрами: η (не зависит от массы иона M) и параметром адиабатичности (ПА) $\nu = |J|/\hbar\omega \propto M^{1/2}$. Описанная теория возмущения применима в "антиадиабатическом" пределе $\nu < 1$. В адиабатическом пределе $\nu > 1$ эффективные параметры гамильтониана (3) изменяются [15], но экспоненциальные множители $\exp(-E_p/\hbar\omega)$ сохраняются.

Наличие множителя $\exp(-E_p/\hbar\omega)$ у величины J^* в случае сильного ЭКВ приводит к значительному повышению ее чувствительности к изменению изотопического состава, в то время как подобная зависимость величины E_p (а следовательно, и W) остается слабой.

Полагаем, что $n < 1$, где $n = N_e/N$. Случай $n > 1$ сводится к $n < 1$ переходом от электронов к дыркам. Далее рассматривается Хаббардовское притяжение $W < 0^4$ в пределе "сильной связи"⁵

$$|W| \gg |J^*|, \quad |W| \gg \hbar\omega, \quad (14)$$

когда зонный член \bar{V} является малой добавкой к Хаббардовскому H_H .

2. Основное состояние

Определяющую роль в рассматриваемой задаче играет тот факт, что основное состояние гамильтониана H_H из (13) сильно вырождено. При $W < 0$ в нем $N_e/2$ узлов решетки заняты парами, остальные — пусты. Его энергия равна $E_0(N_e) = -|W|N_e$ и не зависит от расположения занятых узлов. Кратность вырождения равна $C_{N_e/2}^N$, а энтропия и теплоемкость при $T = 0$ (напомним, что $n \leq 1$) отличны от 0

$$S_0 = -Nk \left(\frac{n}{2} \ln \frac{n}{2} + \left(1 - \frac{n}{2}\right) \ln \left(1 - \frac{n}{2}\right) \right),$$

$$C_0 = \frac{Nk}{2} \ln \frac{2-n}{n}. \quad (15)$$

Поэтому в рассматриваемой системе не выполняется принцип Нернста. Это "избыточное" вырождение означает, что H_H не определяет систему полностью (так, не определена ее пространственная размерность: ее можно реализовать в пространстве произвольной размерности n).

Добавив к H_H член λV_r , снимающий упомянутое вырождение, можно устранить эту неопределенность. Однако

⁴ Модель Хаббарда с притяжением рассматривалась в [16]. Полярионная модель сводится к модели Хаббарда только в низшем порядке по J . В следующих порядках необходимо учитывать операторный характер величин $\exp(\pm i\beta p)$, см. Приложение 1.

⁵ Мы используем кавычки, поскольку часто так называют модели, в которых реализуется противоположное (14) условие.

при этом характерные черты основного состояния системы с гамильтонианом $H_H + \lambda V_r$ существенно зависят от конкретного вида V_r , в том числе и предельные основные состояния при $\lambda \rightarrow 0$ могут быть различными для различных V_r .

В нашем случае роль V_r играет зонный член \bar{V} ($\lambda = 1$). В качестве V_r можно было бы взять и член типа "перенос локализованных пар"

$$\sum_{\mathbf{m}, \mathbf{m}', \mathbf{m} \neq \mathbf{m}'} A(\mathbf{m}, \mathbf{m}') a_{\mathbf{m}\uparrow}^+ a_{\mathbf{m}\downarrow}^+ a_{\mathbf{m}'\downarrow} a_{\mathbf{m}'\uparrow}. \quad (16)$$

Это привело бы к биполяронной картине [1,2]. Однако в рассматриваемой нами модели Холстейна (1), не учитывающей дисперсии колебаний, величина A , как отмечалось выше, имеет порядок $\exp(-4E_p/\hbar\omega)$. Применяв теорию возмущения по J к гамильтониану (6), во втором порядке также можно получить член вида (16), который оказывается $\sim \exp(-2(E_p + |W|)/\hbar\omega)$ (см. Приложение 1). Поэтому при "сильной связи" член (16) экспоненциально мал по сравнению с зонным, который $\propto \exp(-E_p/\hbar\omega)$, а его вклад в энергию $\exp(\propto -2E_p/\hbar\omega)$, т.е. биполяронный механизм, в этом случае не реализуется. (Учет дисперсии колебаний может способствовать реализации биполяронной ситуации).

Введем в гамильтониан (13) хипотенциал μ

$$\tilde{H} = H - \mu \hat{N}_e = H_H + \bar{V} - \mu \hat{N}_e, \quad (17)$$

характеристической термодинамической функцией для (17) будет потенциал $\Omega(T, \mu) = E - \mu N_e$, где $E(T, N_e)$ — термодинамическое среднее от H (13). Поскольку в рассматриваемой системе предполагается ODLRO, число частиц не фиксировано и N_e следует интерпретировать как среднее число частиц. При $T \rightarrow 0$ Ω и E стремятся к средним по основному состоянию \tilde{H} и H соответственно. Переходя в \mathbf{k} -представление, получим

$$\begin{aligned} \tilde{H} = & \sum_{\mathbf{k}\sigma} (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu) a_{\mathbf{k}\sigma}^+ a_{\mathbf{k}\sigma} \\ & + \frac{2W}{N} \sum_{\{\mathbf{k}\}} \delta_{\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_4 - \mathbf{k}_3} a_{\mathbf{k}_1\uparrow}^+ a_{\mathbf{k}_2\uparrow} a_{\mathbf{k}_3\downarrow}^+ a_{\mathbf{k}_4\downarrow}. \end{aligned} \quad (18)$$

Здесь $\sum_{\mathbf{k}}$ — суммирование по зоне Бриллюэна,

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{g}} J^*(\mathbf{g}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{g}}, \quad (19)$$

без ограничения общности можно наложить условие

$$\sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} = 0. \quad (20)$$

В дальнейшем рассмотрении эффективны лишь члены (18), удовлетворяющие условиям: $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_2$, $\mathbf{k}_3 = \mathbf{k}_4$ либо $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_3 = \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_4 = 2\mathbf{q}$. Здесь $2\mathbf{q}$ имеет смысл "импульса

куперовской пары". Будем искать волновую функцию основного состояния гамильтониана (18) в форме BCS

$$\begin{aligned} \Psi_{\text{BCS}}^{\{\mathbf{q}\}} = & \prod_{\mathbf{k}} (u_{\mathbf{k}} + e^{i\chi(\mathbf{k})} v_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\uparrow}^+ a_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}^+) |0\rangle, \\ & u_{\mathbf{k}}^2 + v_{\mathbf{k}}^2 = 1, \end{aligned} \quad (21)$$

$u_{\mathbf{k}}, v_{\mathbf{k}}$ — вариационные параметры (положительные числа), $\chi(\mathbf{k})$ — произвольная вещественная функция \mathbf{k} .

Среднее значение $\Omega^{(0)}$ оператора \tilde{H} на состоянии $\Psi_{\text{BCS}}^{\{0\}}$ выражается через средние значения таких операторных комбинаций

$$\bar{n}_{\mathbf{k}\uparrow} = \bar{n}_{-\mathbf{k}\downarrow} = v_{\mathbf{k}}^2, \quad \overline{a_{\mathbf{k}\uparrow}^+ a_{-\mathbf{k}\downarrow}^+} = e^{-i\chi(\mathbf{k})} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} \quad (22)$$

и равно

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{\text{BCS}}^{\{0\}} | \tilde{H} | \Psi_{\text{BCS}}^{\{0\}} \rangle = & \sum_{\mathbf{k}} (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu) 2v_{\mathbf{k}}^2 \\ & + \frac{2W}{N} \left(\sum_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}^2 \right)^2 + \frac{2W}{N} \left| \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\chi(\mathbf{k})} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} \right|^2. \end{aligned} \quad (23)$$

При $W < 0$ минимум величины (23) достигается при условии $\chi(\mathbf{k}) = \text{const}$ [17], т.е. имеет место характерная для BCS-подхода фазовая когерентность в \mathbf{k} -пространстве (далее полагаем $\chi = 0$). Обозначим $u_{\mathbf{k}} = \cos \theta_{\mathbf{k}}$, $v_{\mathbf{k}} = \sin \theta_{\mathbf{k}}$. Тогда

$$\begin{aligned} n = & \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} 2v_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} (1 - \cos 2\theta_{\mathbf{k}}), \\ r = & \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{k}} \sin 2\theta_{\mathbf{k}}. \end{aligned} \quad (24)$$

Здесь $n = N_e/N$ — средняя концентрация электронов,

$$r = \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{k}} (a_{\mathbf{k}\uparrow}^+ a_{-\mathbf{k}\downarrow}^+ + a_{-\mathbf{k}\downarrow} a_{\mathbf{k}\uparrow}) -$$

параметр ODLRO (заметим, что он определен лишь при наличии указанной выше фазовой когерентности). (23) примет вид

$$\Omega^{(0)} = \sum_{\mathbf{k}} (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu) (1 - \cos 2\theta_{\mathbf{k}}) + \frac{1}{2} W N n^2 + 2 W N r^2. \quad (25)$$

Из необходимого условия минимума $\partial \Omega^{(0)} / \partial \theta_{\mathbf{k}} = 0$ при $\mu = \text{const}$ с учетом (24) получим

$$\begin{aligned} \cos 2\theta_{\mathbf{k}} = & \pm \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu + Wn}{\sqrt{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu + Wn)^2 + Q^2}}, \\ \sin 2\theta_{\mathbf{k}} = & \mp \frac{Q}{\sqrt{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu + Wn)^2 + Q^2}}. \end{aligned} \quad (26)$$

Минимум достигается при выборе верхнего знака. Соотношения, выражающие минимизирующие значения параметров n, r через μ и параметры гамильтониана, имеют вид

$$n = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \left(1 - \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu + Wn}{\sqrt{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu + Wn)^2 + Q^2}} \right), \quad (27)$$

$$Q = -\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{WQ}{\sqrt{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu + Wn)^2 + Q^2}}. \quad (28)$$

Мы обозначили $Q = 2|W|r$. Нетривиальное решение $Q \neq 0$ существует лишь при $W < 0$ (в дальнейшем рассматривается только этот случай). Величины $\Omega^{(0)}$ и энергия основного состояния $E^{(0)} \equiv \langle H \rangle$ гамильтониана (13) связаны соотношением $\Omega^{(0)} = E^{(0)} - \mu N_e$. Учитывая (20), получим следующее выражение для $E^{(0)}$ в минимуме:

$$E^{(0)} = -N_e E_p - N(1-n)\mu + \frac{1}{2} N \frac{Q^2}{|W|} - N|W| \frac{n(2-n)}{2} - \sum_{\mathbf{k}} \sqrt{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \bar{\mu})^2 + Q^2}. \quad (29)$$

Здесь обозначено $\bar{\mu} = \mu + |W|n$. В (29) добавлен вклад полярного сдвига $-N_e E_p$, опущенный в (13). В пределе $\varepsilon_{\mathbf{k}} \rightarrow 0$ из (27), (28) имеем

$$\mu = -|W|, \quad \sqrt{\bar{\mu}^2 - Q^2} = |W|, \quad Q^2 = W^2 n(2-n). \quad (30)$$

Подставляя (30) в (29), получим $E^{(0)}|_{\varepsilon \rightarrow 0} = E_0 = -N_e(E_p + |W|)$ и $\Omega^{(0)}|_{\varepsilon \rightarrow 0} = 0$.⁶ В случае "сильной связи" (14) можно ограничиться в (27)–(29) разложением по ε в низшем (втором из-за (20)) порядке. В результате получаем

$$E^{(0)} \approx E_0 - \Delta E^{(0)}, \quad (31)$$

$$\Delta E^{(0)} = N \frac{Q^2(\varepsilon \rightarrow 0)}{2W^2} \frac{\mathcal{E}}{|W|} = N \frac{n(2-n)}{2} \frac{\mathcal{E}}{|W|}, \quad (32)$$

$$\mathcal{E} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}}^2 = \sum_{\mathbf{g}} J^{*2}(\mathbf{g}) > 0, \quad (33)$$

т. е. учет зонного члена понижает энергию. Разность (31) и энергии нормального ($Q = 0$) состояния ΔE_{sn} равна

$$\Delta E_{\text{sn}} = -N_e |W| \frac{2-n}{2} + O(J^*, J^{*2}/|W|), \quad (34)$$

т. е. в случае "сильной связи" энергия состояния с $Q \neq 0$ всегда ниже энергии нормального состояния. Распределение $n_{\mathbf{k}}$ электронов по \mathbf{k} в состоянии с ODLRO есть

$$n_{\mathbf{k}} \equiv 2v_{\mathbf{k}}^2 = n \left(1 - (2-n) \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}}{|W|} \right) + O(J^{*2}/W^2) \quad (35)$$

и отличается от $n_{\mathbf{k}} = \text{const}$ лишь малыми членами $\sim J^*/|W|$. Как следует из зонной теории, $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ является аналитической функцией \mathbf{k} , поэтому и $n_{\mathbf{k}}$ есть аналитическая функция. В противоположном случае "слабой связи" $|J^*| \gg |W|$ функция $n_{\mathbf{k}}$ имеет вид фермиевской ступеньки, аналитически размытой в окрестности поверхности Ферми (как в модели BCS, Элиашберга и т. п.).

⁶ Соотношения (27), (28) для гамильтониана (13) при $W < 0$ были получены в [16]. Однако далее авторы [16] отклоняются от подхода BCS, переходя к Бозе-операторам, а их результаты существенно отличаются от полученных ниже.

Уже на данном этапе видны характерные черты рассматриваемого состояния. Так, флуктуации фазы, вызывающие нарушение фазовой когерентности, сопровождаются, согласно (23), изменением энергии масштаба $|W|$, поэтому следует ожидать, что температура T_c фазового перехода имеет порядок $|W|$, а критический ток мал вследствие полярного сужения зоны.

3. Волновая функция

Используя свойства Ферми-операторов, волновую функцию основного состояния (21) при $\mathbf{q} = 0$ и $\chi = \text{const} \neq 0$ можно записать так [18,19]:

$$\Psi_{\text{BCS}}^{(0)}(\chi) = \left(\prod_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} \right) \exp \left(\sum_{\mathbf{k}} e^{i\chi} \frac{v_{\mathbf{k}}}{u_{\mathbf{k}}} a_{\mathbf{k}\uparrow}^+ a_{-\mathbf{k}\downarrow}^+ \right) |0\rangle. \quad (36)$$

Состояние вырождено с единственным параметром вырождения χ . Переходя к функциям Ванье и учитывая (26), (30) и $u > 0$, $v > 0$, можно видеть, что при $\varepsilon \rightarrow 0$ функция $\Psi_{\text{BCS}}^{(0)}$ стремится к

$$\prod_{\mathbf{m}} \left(\sqrt{\frac{2-n}{2}} + e^{i\chi} \sqrt{\frac{n}{2}} a_{\mathbf{m}\uparrow}^+ a_{\mathbf{m}\downarrow}^+ \right) |0\rangle. \quad (37)$$

Функции же основного состояния гамильтониана H_N имеют вид

$$\prod_{\mathbf{m}} \left(\sqrt{\frac{2-n}{2}} + e^{i\chi_{\mathbf{m}}} \sqrt{\frac{n}{2}} a_{\mathbf{m}\uparrow}^+ a_{\mathbf{m}\downarrow}^+ \right) |0\rangle. \quad (38)$$

Параметром вырождения является набор N чисел $\chi_{\mathbf{m}}$. Объем подпространства функций (37) несравненно меньше объема пространства (38), поэтому для (37) принцип Нернста выполняется. Вводя операторы $\hat{R}(\mathbf{m})$

$$\hat{R}(\mathbf{m}) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{G}} S(\mathbf{G}) (a_{\mathbf{m}\uparrow}^+ a_{\mathbf{m}-\mathbf{G}\downarrow}^+ + a_{\mathbf{m}-\mathbf{G}\uparrow}^+ a_{\mathbf{m}\downarrow}^+),$$

$$S(\mathbf{G}) = e^{i\chi} \sum_{\mathbf{k}} \frac{v_{\mathbf{k}}}{u_{\mathbf{k}}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{G}}, \quad (39)$$

($\sum_{\mathbf{G}}$ — сумма по узлам решетки), (36) можно записать и так

$$\Psi_{\text{BCS}}^{(0)} = \text{const} \cdot \prod_{\mathbf{m}} \exp \hat{R}_{\mathbf{m}} |0\rangle. \quad (40)$$

Величина $v_{\mathbf{k}}/u_{\mathbf{k}}$ является периодической функцией \mathbf{k} и аналитической на вещественной оси для всех направлений \mathbf{k} . Поэтому $S(\mathbf{G})$ при $|\mathbf{G}| \rightarrow \infty$ экспоненциально (точнее, быстрее любой степени $1/|\mathbf{G}|$) убывает. Оператор $\exp \hat{R}_{\mathbf{m}}$, действуя на вакуум $|0\rangle$, порождает "электронный кластер", центрированный на узле \mathbf{m} , вклад в который состояний с индексом $\mathbf{m} + \mathbf{G}$ экспоненциально убывает при $|\mathbf{G}| \rightarrow \infty$ с характерной длиной порядка постоянной решетки a_0 . В случае "слабой связи" волновая функция основного состояния имеет вид и свойства, аналогичные (40), но с характерной длиной порядка

корреляционной длины $\sim \hbar v_F / kT_c \gg a_0$.⁷ Корреляторы вида $\langle A(\mathbf{r})B(\mathbf{r}') \rangle$ в обоих случаях при $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \rightarrow \infty$ убывают быстрее любой степени $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1}$ [19].

Итак, волновая функция основного состояния сверхпроводника порождается действием произведения \prod_m упомянутых электронных кластеров на вакуум. Заметим, что в работе В. Кона [20] аргументировалось, что подобная структура волновой функции (но без ODLRO) является общей характеристикой диэлектрического состояния, не опирающейся на модельные представления. В недавней работе [21] эти соображения были существенно конкретизированы. В [19] на ряде примеров было продемонстрировано, что такая структура скорее характеризует свойство локализации Мотта, которое оказывается присущим помимо диэлектрического состояния также и моделям сверхпроводника типа BCS.

4. Токвые состояния

Рассмотрим случай, когда в (21) параметр \mathbf{q} отличен от нуля. Результат минимизации дается формулами (27)–(29), в которых надо заменить

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} \rightarrow \frac{1}{2}(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}) \equiv \varepsilon(\mathbf{k}, \mathbf{q}). \quad (41)$$

Разложение (31) принимает вид

$$\langle H \rangle^{(\mathbf{q})} = E^{(\mathbf{q})} = E_0 - N \frac{n(2-n)}{2} \frac{\mathcal{E}(\mathbf{q})}{|W|}, \quad (31a)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{E}(\mathbf{q}) &= \frac{1}{4N} \sum_{\mathbf{k}} (\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}})^2 \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{g}} J^{*2}(\mathbf{q})(1 + \cos 2\mathbf{q}\mathbf{g}). \end{aligned} \quad (33a)$$

Очевидно, что $\mathcal{E}(\mathbf{q})$ есть периодическая функция \mathbf{q} с периодом, равным половине вектора обратной решетки. Оператор потока частиц $\hat{\mathbf{I}}$ дается формулой зонной теории

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{I}} &\equiv \frac{1}{m} \int_{\mathcal{V}} d\mathbf{r} \sum_{\sigma} (\psi_{\sigma}^{+}(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{p}} \psi_{\sigma}(\mathbf{r}) - \hat{\mathbf{p}} \psi_{\sigma}^{+}(\mathbf{r}) \psi_{\sigma}(\mathbf{r})) \\ &= \frac{1}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}} (\hat{n}_{\mathbf{k}\uparrow} + \hat{n}_{\mathbf{k}\downarrow}), \end{aligned} \quad (42)$$

\mathcal{V} — объем системы. Предполагается, что операторы $\psi_{\sigma}^{+}(\mathbf{r})$, $\psi_{\sigma}(\mathbf{r})$ удовлетворяют граничным условиям, которые обеспечивают эрмитовость оператора импульса $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$ в объеме системы (например, циклическим граничным условиям).

Пусть образец имеет форму прямого цилиндра длиной L с осью вдоль направления \mathbf{e}_0 , ($\mathbf{e}_0^2 = 1$), а поток проходит через основания. Тогда средний поток $\bar{\mathbf{I}}$ направлен по

⁷ Разумеется, надо игнорировать традиционное обрезание по импульсу.

\mathbf{e}_0 и $\bar{I} = \mathbf{e}_0 I$, где I — полный ток частиц через сечение цилиндра. Используя результаты раздела 2 с учетом (41) и $\mathbf{q} = q\mathbf{e}_0$, можно видеть, что ток I в состоянии (21) в низшем по ε порядке равен

$$\begin{aligned} I(q) &= -\frac{N}{L} \frac{Q^2(\varepsilon \rightarrow 0)}{2W^2} \frac{1}{\hbar} \frac{\partial}{\partial q} \frac{\mathcal{E}(q, \mathbf{e}_0)}{|W|} \\ &= -\frac{N}{L} \frac{n(2-n)}{2} \frac{1}{\hbar} \frac{\partial}{\partial q} \frac{\mathcal{E}(q, \mathbf{e}_0)}{|W|}, \end{aligned}$$

$$\mathcal{E}(q, \mathbf{e}_0) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{g}} J^{*2}(\mathbf{g}) [1 + \cos 2q(\mathbf{e}_0\mathbf{g})], \quad (43)$$

т. е. пропорционален производной энергии (31a) по q . Вводя обозначение $E^{(q\mathbf{e}_0)} = E(q)$, из (31a) и (43) имеем

$$I(q) = \frac{1}{\hbar L} \frac{\partial}{\partial q} E(q). \quad (44)$$

Итак, при заданной конфигурации (ориентации тока относительно осей кристалла), токовое состояние системы характеризуется скалярным параметром q ($-\infty < q < +\infty$), а ее энергия является функцией q .

Соотношение (44) является частным случаем общего термодинамического соотношения.⁸ В основе лежит допущение о реализации термодинамически равновесного токового состояния (и не используются какие-либо соображения о механизме явления). Его прямым следствием является существование термодинамического параметра q , характеризующего такое состояние. Для тока I получаем (44). Условием устойчивости равновесного токового состояния является

$$\left(\frac{\partial I}{\partial q} \right)_s > 0. \quad (45)$$

(Заметим, что решение задачи о критическом токе в пленке [24] в рамках теории Ландау–Гинзбурга по существу опирается на термодинамические соотношения (44), (45)). В нашем случае имеем

$$I(q) = \frac{Nn(2-n)}{2L\hbar|W|} \sum_{\mathbf{g}} J^{*2}(\mathbf{g})(\mathbf{e}_0\mathbf{g}) \sin 2q(\mathbf{e}_0\mathbf{g}), \quad (46)$$

$$\frac{dI}{dq} = \frac{Nn(2-n)}{L\hbar|W|} \sum_{\mathbf{g}} J^{*2}(\mathbf{g})(\mathbf{e}_0\mathbf{g})^2 \cos 2q(\mathbf{e}_0\mathbf{g}) > 0. \quad (47)$$

В нашем приближении граница устойчивости определяется зависимостью $\varepsilon_{\mathbf{k}}$. Ток $I(q)$ является ограниченной и аналитической функцией q в области $-\infty < q < +\infty$, поэтому области неустойчивости, где $\partial I / \partial q < 0$, всегда существуют при любых значениях параметров задачи.

⁸ Автор вынужден сослаться на свою работу [22] (см. также [23]), поскольку не нашел подобного рассмотрения в литературе. Оно могло бы появиться еще во времена Каммерлинг–Оннеса (1911). В Приложении 2 дано краткое изложение [22].

Максимум модуля электрического тока J_c по порядку величины равен

$$|J_c| = Se\bar{n} \left(\frac{J^*}{W} \right)^2 \frac{a_0|W|}{\hbar}, \quad \bar{n} = na_0^{-3}, \quad S = N^{2/3}a_0^2, \quad (48)$$

a_0 — постоянная решетки.

5. Спектр возбуждений

Сначала найдем спектр возбуждений над полученным выше основным состоянием с $\mathbf{q} = 0$, используя метод самосогласованного поля (СП). Введем модельный гамильтониан

$$H(0) = \sum_{\mathbf{k}\sigma} (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu) a_{\mathbf{k}\sigma}^+ a_{\mathbf{k}\sigma} + \frac{2W}{N} \sum_{\{\mathbf{k}, \mathbf{k}'\}} n_{\mathbf{k}\uparrow} n_{\mathbf{k}'\downarrow} + \frac{2W}{N} \sum_{\{\mathbf{k}, \mathbf{k}'\}} a_{\mathbf{k}\downarrow}^+ a_{-\mathbf{k}\downarrow}^+ a_{-\mathbf{k}'\downarrow} a_{\mathbf{k}'\uparrow}. \quad (49)$$

Прежняя оценка фактора перенормировки входящей в $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ величины J как $\exp(-E_p/\hbar\omega)$ в области фазового перехода непригодна, поскольку температура перехода порядка $|W| \gg \hbar\omega$. В духе СП перенормировку возможно определить как определяемое условием согласования среднее

$$J \langle \exp(i\beta p_m) \exp(-i\beta p_{m+g}) \rangle = J^*(T).$$

Главный вклад вносит усреднение по невзаимодействующим колебаниям, что дает

$$J^*(T) = J \exp \left(- \frac{E_p}{\hbar\omega} \frac{1}{1 - \exp(-\hbar\omega/kT)} \right) \quad (50)$$

(температурное сужение зоны [25]), а процедура самосогласования приведет лишь к малым поправкам $\sim (J^*/E_p)^2$. Введем СП $\bar{n}_{\mathbf{k}\sigma}$ и $\overline{a_{\mathbf{k}\uparrow}^+ a_{-\mathbf{k}\downarrow}^+}$

$$n_{\mathbf{k}\uparrow} n_{\mathbf{k}'\downarrow} \rightarrow \bar{n}_{\mathbf{k}\uparrow} n_{\mathbf{k}'\downarrow} + n_{\mathbf{k}\uparrow} \bar{n}_{\mathbf{k}'\downarrow} - \bar{n}_{\mathbf{k}\uparrow} \bar{n}_{\mathbf{k}'\downarrow}, \quad (51)$$

$$a_{\mathbf{k}\uparrow}^+ a_{-\mathbf{k}\downarrow}^+ a_{-\mathbf{k}'\downarrow} a_{\mathbf{k}'\uparrow} \rightarrow \overline{a_{-\mathbf{k}'\downarrow} a_{\mathbf{k}'\uparrow} a_{\mathbf{k}\uparrow}^+ a_{-\mathbf{k}\downarrow}^+} + \overline{a_{\mathbf{k}\uparrow}^+ a_{-\mathbf{k}\downarrow}^+ a_{-\mathbf{k}'\downarrow} a_{\mathbf{k}'\uparrow}} - \overline{a_{-\mathbf{k}'\downarrow} a_{\mathbf{k}'\uparrow} a_{\mathbf{k}\uparrow}^+ a_{-\mathbf{k}\downarrow}^+}. \quad (52)$$

(Вычитание произведений средних необходимо для правильного определения энергии основного состояния). Положим все величины вещественными и $\bar{n}_{\mathbf{k}\uparrow} = \bar{n}_{\mathbf{k}\downarrow}$. Тогда гамильтониан СП принимает вид

$$H_M(0) = \sum_{\mathbf{k}\sigma} (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu) n_{\mathbf{k}\sigma} - \frac{|W|}{N} \sum_{\mathbf{k}'\sigma'} \bar{n}_{\mathbf{k}'\sigma'} \sum_{\mathbf{k}\sigma} n_{\mathbf{k}\sigma} - \frac{2|W|}{N} \sum_{\mathbf{k}'} \overline{a_{-\mathbf{k}'\downarrow} a_{\mathbf{k}'\uparrow}} \sum_{\mathbf{k}} (a_{\mathbf{k}\uparrow}^+ a_{-\mathbf{k}\downarrow}^+ + a_{-\mathbf{k}\downarrow} a_{\mathbf{k}\uparrow}).$$

Стандартная процедура дает гамильтониан возбуждений вида

$$H_{\text{ex}} = E^{(0)} + \sum_{\mathbf{k}} \xi_{\mathbf{k}} (a_{\mathbf{k}}^+ \alpha_{\mathbf{k}} + \beta_{\mathbf{k}}^+ \beta_{\mathbf{k}}), \quad \xi_{\mathbf{k}} = \sqrt{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \bar{\mu})^2 + Q^2}. \quad (53)$$

Такую процедуру можно произвести для состояния (21) с $\mathbf{q} \neq 0$. Результат имеет вид (53), где $E^{(0)}$ заменяется на $E^{(\mathbf{q})}$, а $\xi_{\mathbf{k}}$ — на

$$\xi(\mathbf{k}; \mathbf{q}) = \sqrt{(\varepsilon(\mathbf{k}, \mathbf{q}) - \bar{\mu})^2 + Q^2} \pm \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}}{2}. \quad (54)$$

(53), (54) справедливы при $W < 0$ и произвольных соотношениях между J^* и $|W|$. (Критерий устойчивости (45) никак не связан со свойствами спектра возбуждений $\xi(\mathbf{k})$).

В случае "сильной связи" (14) величины ξ положительны при всех \mathbf{k}, \mathbf{q} и в пределе $\varepsilon \rightarrow 0$ с учетом (30) равны

$$\xi_0 = \sqrt{\bar{\mu}^2 + Q^2} = |W|. \quad (55)$$

Условие $\xi > 0$ гарантирует в рамках используемого подхода устойчивость основного состояния. При этом добавка к энергии, обусловленная током, согласно (32а), (34а) имеет порядок $\sim J^{*2}/|W|$, т.е. мала по сравнению с энергией $\sim |W|$, ответственной за ODLRO. Нарушение критерия (45) приведет к перестройке токовой системы (например, к возникновению вихревой структуры), но не к разрушению ODLRO (сверхпроводник II рода [26]).

В пределе "слабой связи" существенные изменения происходят в малой окрестности поверхности Ферми, а критические явления связаны с появлением возбуждений с отрицательной энергией $\xi(\mathbf{k}; \mathbf{q}) < 0$, условие возникновения которых может быть представлено в форме критерия Ландау $q > q_c = 2\Delta/\hbar v_F$, Δ — параметр щели, v_F — скорость на поверхности Ферми. Энергия, связанная с критическим током $\sim \hbar^2 q_c k_F/m$, оказывается порядка Δ . В этом случае следует ожидать разрушения ODLRO током (правило Сильсби; сверхпроводник I рода). Выход за рамки данной модели (например, явный учет магнитного поля) может изменить ситуацию.

Используя вариационный принцип Боголюбова–Фейнмана [27,28], можно найти свободную энергию в приближении, соответствующем приближению СП. При $\varepsilon \rightarrow 0$ получим такие выражения для энтропии $S(T)$ и теплоемкости $C(T)$

$$S = 2Nk \frac{|W|}{kT} \exp \left(- \frac{|W|}{kT} \right),$$

$$C = 2Nk \frac{|W|}{kT} \left(\frac{|W|}{kT} - 1 \right) \exp \left(- \frac{|W|}{kT} \right). \quad (56)$$

При низких температурах ($kT < |W|$) принцип Нернста очевидно выполняется, а C всегда > 0 . Можно убедиться, что и при конечной $\varepsilon_{\mathbf{k}}$, малой по сравнению с $|W|$, теплоемкость положительна.

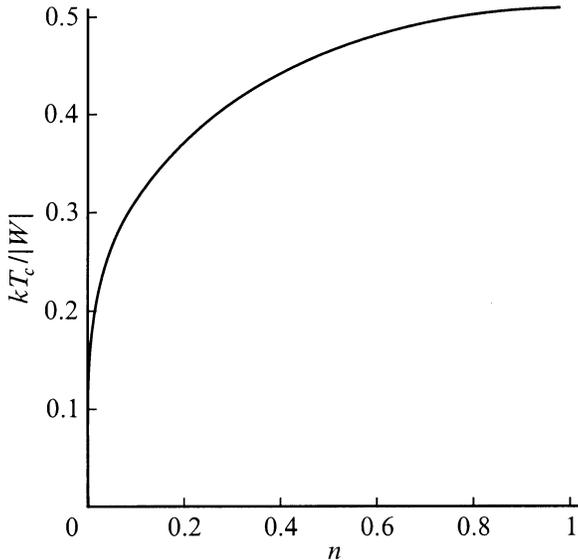


Рис. 2. Зависимость температуры перехода от концентрации электронов.

6. Фазовый переход

Используя результаты раздела 4, нетрудно получить в приближении самосогласованного поля уравнения, определяющие μ и Q при конечной температуре,

$$n = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \left(1 - \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \bar{\mu}}{\sqrt{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \bar{\mu})^2 + Q^2}} \operatorname{th} \frac{\sqrt{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \bar{\mu})^2 + Q^2}}{2kT} \right), \quad (57)$$

$$Q = |W| \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{Q}{\sqrt{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \bar{\mu})^2 + Q^2}} \operatorname{th} \frac{\sqrt{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \bar{\mu})^2 + Q^2}}{2kT}. \quad (58)$$

При "сильной связи" можно, игнорируя члены $\sim J^{*2}/W^2$, положить $\varepsilon = 0$. Получим

$$\frac{1}{|W|} = \frac{1}{\sqrt{\bar{\mu}^2 + Q^2}} \operatorname{th} \left(\frac{\sqrt{\bar{\mu}^2 + Q^2}}{2kT} \right),$$

$$\bar{\mu} = -(1-n)|W|. \quad (59)$$

Температура перехода T_c определяется следующим выражением:

$$\frac{kT_c}{|W|} = \frac{1}{2} \frac{1-n}{\operatorname{Arth}(1-n)} + O\left(\frac{J^{*2}}{W^2}\right). \quad (60)$$

(рис. 2). Максимум $T_c = |W|/2$ достигается при $n = 1$. Изотопически чувствительным в (60) является лишь малый поправочный член.

7. Обсуждение результатов

Из сказанного выше, можно сделать следующие выводы.

1) Рассмотренный механизм качественно вполне аналогичен механизму BCS; в обоих случаях происходит

ликвидация фермиевской особенности у величины $n_{\mathbf{k}}$. Определяющую роль играет куперовская неустойчивость относительно электрон-электронного притяжения. Разница лишь количественная: при слабой связи происходит сглаживание разрыва в малой окрестности поверхности Ферми, а при "сильной связи" перестройка захватывает всю зону Бриллюэна и в ней $n_{\mathbf{k}}$ почти постоянна.

2) В пределе "сильной связи" T_c имеет порядок $|W|/k$. Отметим существенное отличие от бозонных моделей, где при $|W| \rightarrow \infty$ T_c стремится к нулю, так как соответствующая константа связи $\sim |W|^{-1}$.

3) Достижимые значения тока в конечной зоне ограничены по величине (см. (48)), и все явления, связанные с диамагнитными токами, имеют тенденцию к насыщению с ростом магнитного поля. Поэтому в этом пределе термодинамическое критическое поле H_c определяется парамагнитным эффектом [29]: $H_c \propto |W|/\mu_0$, μ_0 — магнетон Бора.

Экспоненциальному сужению зоны должны соответствовать малые значения критического тока (малые значения первого критического поля H_{c1} и большие глубины проникновения). Энергия, связанная с потерей устойчивости тока мала по сравнению с kT_c , см. раздел 5. (Аналогичная ситуация наблюдается в He4, где критическая скорость, оцениваемая по температуре перехода на три порядка выше наблюдаемой). При очень узких зонах может возникнуть необходимость учета парамагнитного эффекта.

Итак, в случае "сильной связи" сверхпроводник обнаруживает свойства сверхпроводников II рода, в котором достижим парамагнитный предел. При $|W| \rightarrow \infty$ реализуется состояние с нулевым критическим током и высокотемпературным переходом II рода без видимого наличия какого-либо упорядочения.⁹ Подчеркнем, что в рассматриваемой модели высокая температура перехода достигается ценой уменьшения характерных токов (и индуцируемых ими магнитных полей).

4) Зависимость свойств модели от изотопического состава имеет дифференцированный характер. В пределе "сильной связи" T_c определяется величиной поляронного сдвига (не зависящей от массы ионов) и не зависит от изотопического состава. Изотопическая зависимость T_c появляется по мере ослабления связи, см. (60). Явления же, связанные с электронным переносом, обнаруживают изотопическую зависимость из-за сужения электронной зоны $\propto \exp(-E_p/\hbar\omega)$, которая резко усиливается с ростом ЭКВ из-за экспоненциального характера зависимости.

5) При непрерывном изменении параметра $|W|$ от отрицательных значений к положительным (модель Хаббарда с отталкиванием) при достаточно больших $W > 0$ естественно ожидать возникновения диэлектрического магнитоупорядоченного состояния.

⁹ Предельный переход должен быть корректно определен, см. раздел 2. О возможности возникновения такого состояния упоминалось в [30] и [31]. В отличие от [30], в данной работе оно является предельным и не образует фазы.

Заметим, что естественным следствием рассмотренной выше простейшей поляронной модели сверхпроводника в случае "сильной связи" являются две характерных черты ВТСП: 1) малость нижнего критического поля при очень высоких значениях верхнего, см. выше п. 3 (это было установлено уже в самых ранних исследованиях); 2) дифференцированный характер изотопического эффекта [13] (п. 4). Модель также содержит потенциальную возможность описания наблюдаемого перехода в магнито-упорядоченное состояние с изменением состава (п. 5).

Фундаментальный вопрос об условиях реализации одноузельного притяжения $W < 0$ в данной работе не обсуждался. Для выяснения ситуации полезно исследовать "малые" модели (пару электрон-ионных комплексов типа рис. 1) с учетом реальных механизмов поляризации.

Автор благодарит Ю.А. Фирсова, А.В. Гольцева, Л.И. Коровина, С.А. Ктиторова, Б.Н. Шалаева за полезное обсуждение.

Приложение 1.

Из результатов раздела 1 следует, что перенос электрона между пустым и одноэлектронным состояниями узла сопровождается преодолением энергетического барьера E_p . При переносе же между пустым и двухэлектронным состояниями высота этого барьера равна $4E_p$. Хаббардовское отталкивание (12) приведет к понижению этого барьера. Оценим соответствующий вклад в энергию. Второе приближение теории возмущения по J дает такое выражение для параметра $A(\mathbf{m}, \mathbf{m}') \equiv J^2 \Xi$ в члене (16) эффективного гамильтониана, описывающего перенос пары как целого с узла \mathbf{m} на \mathbf{m}' ,

$$\Xi = \sum_{s_1=0}^{\infty} \sum_{s_2=0}^{\infty} \frac{1}{2|W| + \hbar\omega(s_1 + s_2)} \times \langle 0 | \exp[i\beta(p_1 - p_2)] | s_1, s_2 \rangle \times \langle s_1, s_2 | \exp[i\beta(p_1 - p_2)] | 0 \rangle. \quad (\text{П1.1})$$

Имеем

$$\frac{1}{2|W| + \hbar\omega(s_1 + s_2)} \equiv \int_0^{\infty} \exp[-(2|W| + \hbar\omega(s_1 + s_2))\lambda] d\lambda.$$

Тогда

$$\Xi = \int_0^{\infty} e^{-2|W|\lambda} \sum_{s_1=0}^{\infty} \exp(-\hbar\omega s_1 \lambda) \langle 0 | \exp(i\beta p_1) | s_1 \rangle \times \langle s_1 | \exp(i\beta p_1) | 0 \rangle \sum_{s_2=0}^{\infty} \exp(-\hbar\omega s_2 \lambda) \times \langle 0 | \exp(-i\beta p_2) | s_2 \rangle \langle s_2 | \exp(-i\beta p_2) | 0 \rangle d\lambda.$$

Перейдем к операторам вторичного квантования

$$p_i = i\sqrt{\frac{M\hbar\omega}{2}}(b_i^+ - b_i), \quad i\beta p_i = -\gamma(b_i^+ - b_i), \quad \gamma = \sqrt{\frac{E_p}{\hbar\omega}}. \quad (\text{П1.2})$$

Введем функцию

$$S(\lambda) = \sum_{s_1=0}^{\infty} e^{-\hbar\omega s_1 \lambda} \langle 0 | \exp(-\gamma(b_1^+ - b_1)) | s_1 \rangle \times \langle s_1 | \exp(-\gamma(b_1^+ - b_1)) | 0 \rangle.$$

Запишем $\exp(-\hbar\omega s \lambda) \langle 0 | \exp(i\beta p) | s \rangle$ как $\langle 0 | \exp(\lambda H_c) \times \exp(i\beta p) \exp(-\lambda H_c) | s \rangle$, $H_c = \hbar\omega b^+ b$. Обозначив $p(\lambda) = \exp(\lambda H_c) p \exp(-\lambda H_c)$, представим $S(\lambda)$ в виде

$$S(\lambda) = \langle 0 | e^{-\gamma[b^+(\lambda) - b(\lambda)]} e^{-\gamma(b^+ - b)} | 0 \rangle, \quad b^+(\lambda) = e^{\lambda \hbar\omega}, \quad b(\lambda) = e^{-\lambda \hbar\omega}$$

(индекс у b, b^+ опущен). Воспользовавшись известными соотношениями для полиномов Эрмита [32] (см. также [14]), можно получить

$$S(\lambda) = \exp[-\gamma^2(1 + e^{-\hbar\omega\lambda})].$$

Для Ξ получаем

$$\Xi = \int_0^{\infty} e^{-2|W|\lambda} (S(\lambda))^2 d\lambda = \frac{1}{\hbar\omega} \int_0^{\infty} \exp[-(2|W|/\hbar\omega)z] \times \exp\left(-2\frac{E_p}{\hbar\omega}(1 + e^{-z})\right) dz. \quad (\text{П1.3})$$

Оценка методом перевала при $E_p, |W| \gg \hbar\omega$ дает

$$\Xi = \sqrt{\frac{\pi}{|W|\hbar\omega}} \exp\left(-\frac{2E_p}{\hbar\omega}\right) \exp\left(-\frac{2|W|}{\hbar\omega} \left(1 - \ln \frac{|W|}{E_p}\right)\right). \quad (\text{П1.4})$$

По сравнению со вкладом от зонного члена $\Delta E^{(0)}$ (32) (который $\sim \exp(-2E_p/\hbar\omega)$), имеется дополнительная экспоненциальная малость $\exp(-2|W|/\hbar\omega\alpha)$, где $\alpha > 1$.¹⁰ В модели же Хаббарда, не учитывающей ЭКВ, этот член был бы порядка $\Delta E^{(0)}$.

Приложение 2. Термодинамика токового состояния

Элементарная работа, совершаемая над токовой системой, равна [33]

$$\Delta\mathcal{A} = -\frac{1}{c} \int_{\mathcal{V}} \mathbf{j}(\mathbf{r}) \Delta\mathbf{A} d\mathbf{r}, \quad (\text{П2.1})$$

$\mathbf{j}(\mathbf{r})$ — плотность тока в системе, $\Delta\mathbf{A}$ — изменение вектор-потенциала (ВП), произведенное внешним источником. Это следует из того, что работа $\Delta\mathcal{A}$, совершаемая

¹⁰ Если энергия хаббардовского отталкивания $2A_0$ равна нулю, эта величина равна $\exp(-2E_p/\hbar\omega)$ и $\Xi \propto \exp(-4E_p/\hbar\omega)$, как в члене прямого взаимодействия локализованных пар, см. раздел 1.

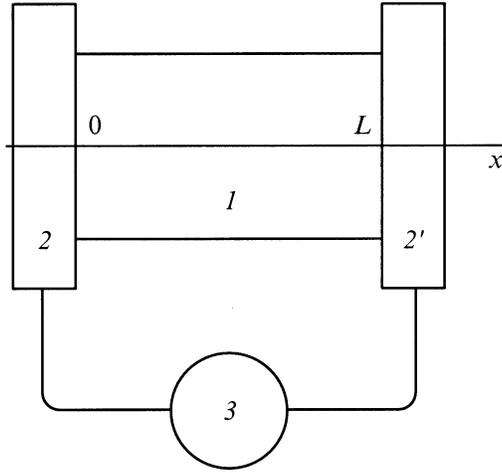


Рис. 3. Сверхпроводящий цилиндр, включенный в цепь с источником ЭДС. Площадь электродов 2, 2' предполагается достаточно большой, так что поле E отлично от нуля только внутри зазора между ними.

за время Δt внешним силовым полем \mathbf{F} над частицей, движущейся со скоростью \mathbf{v} , есть $\Delta A = \mathbf{F} \cdot \mathbf{v} \Delta t$ (откуда вытекает также, что (П2.1) не содержит заряда электрона).

Допуская существование равновесного токового состояния (РТС), найдем ΔA для цилиндрического проводника I (рис. 3) длины L и сечения S , который посредством электродов 2, 2' включен в цепь с регулируемым источником ЭДС 3. Внутреннее сопротивление источника предполагается большим (источник тока). Ось цилиндра направлена по X . Предполагается, что влияние магнитного поля, созданного протекающим в цепи током, на проводник исключено.

Пусть в цепи установился равновесный ток J_x . (В соответствии с допущением разность потенциалов ΔU электродов 2, 2' равна нулю). Начиная с момента $t = 0$, источник 3 поддерживает напряженность $E \neq 0$ между электродами, совершая при этом работу над проводником. ВП линейно зависит от времени $A(t) = -cEt$ и направлен по X . В момент t_1 регулировка прекращается, ΔU обращается в 0 и система переходит в РТС со значением тока, отличным от начального. Процесс обратим при $E \rightarrow 0$, $t_1 \rightarrow \infty$, Et_1 — конечно (и мало). В таком процессе изменение ВП есть $\Delta A = -cEt_1$, и совершена работа

$$\Delta A = LJ_x Et_1, \quad LJ_x \equiv \int_V j_x(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (\text{П2.2})$$

(В нормальном проводнике в таком процессе всегда $J_x = 0$ и $\Delta A = 0$). Положив $-eEt_1 = \hbar \Delta q = \Delta A$, $(-1/e)J_x = I$ (ток частиц), имеем

$$\Delta A = \hbar LI \Delta q. \quad (\text{П2.3})$$

Величина q (размерности L^{-1}) является термодинамическим параметром, характеризующим РТС, средняя энергия E есть функция q , а фундаментальное термодинамическое тождество имеет вид

$$dE(S, q) = TdS + \hbar LI dq, \quad (\text{П2.4})$$

S — энтропия. Отсюда следует $I = (\hbar L)^{-1}(\partial E / \partial q)_S$ (I и q термодинамически сопряжены). Нетрудно получить условие устойчивости РТС

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial q^2} \right)_S \equiv \hbar L \left(\frac{\partial I}{\partial q} \right)_S > 0. \quad (\text{П2.5})$$

В качестве термодинамического параметра можно выбрать ток I . Именно этот случай реализуется на практике. Характеристической функцией для него будет $W(S, I) = E - \hbar LI q$ (аналог энтальпии).

Функцию $E(S, q)$, характеризующую равновесное токовое состояние при наличии ODLRO для конфигурации рис. 3 можно определить обычными методами статистической механики с дополнительным условием: фиксируя калибровку кинетической энергии (например, взяв ее в виде $\hat{\mathbf{p}}^2/2m$) и налагая на фазу ϕ аномального среднего $F(\mathbf{r}) = \langle \psi_\sigma(\mathbf{r}) \psi_{-\sigma}(\mathbf{r}) \rangle \equiv \Lambda(\mathbf{r}) \exp i\phi(\mathbf{r})$ условие¹¹ $\phi_{S_2} - \phi_{S_1} = Lq$. Легко убедиться, что в Фурье-разложении $F(\mathbf{r})$ сохранятся лишь члены вида $\langle a_{-k+q-\sigma} a_{k+q\sigma} \rangle$, $\mathbf{q} = q\mathbf{e}_0$. Величина q является характеристикой макроскопического состояния. Эта процедура без труда обобщается на тело произвольной формы.

Проведенное рассмотрение справедливо и при учете магнитных полей (как созданных током в образце, так и внешних). При этом следует фиксировать калибровку вектор-потенциала [22].

Список литературы

- [1] A. Alexandrov, J. Ranninger. Phys. Rev. **B23**, 4, 1796 (1981).
- [2] A. Alexandrov, J. Ranninger. Phys. Rev. **B24**, 3, 1164 (1981).
- [3] T. Holstein. Ann. of Phys. **8**, 325 (1959).
- [4] T. Holstein. Ann. of Phys. **8**, 343 (1959).
- [5] И.Г. Ланг, Ю.А. Фирсов. ЖЭТФ **43**, 1843 (1962).
- [6] J. van der Brink, W. Stekelenburg, D.I. Khomskii, G.A. Sawatzky, K.I. Kugel. Cond-mat/9802146.
- [7] M. Quijada, J. Cerne, J.R. Simpson, H.D. Drew, K.H. Ahn, A.J. Millis, R. Shreekala, R. Ramech, M. Rajeswari, T. Venkatesan. Cond-mat/9803201.
- [8] K.H. Kim, J.H. Jung, T.W. Noh. Cond-mat/9804167.
- [9] A.S. Alexandrov, A.M. Bratkovsky. Cond-mat/9806030.
- [10] Unjong Yu., B.I. Min. Cond-mat/9906263.
- [11] Guo-meng Zhao, K. Conder, H. Keller, K.A. Miller. Nature **381**, 676 (1996).

¹¹ Может показаться необходимым задать условия на величину модуля F на торцах. Однако можно показать, что проведенное рассмотрение эквивалентно случаю тороидального образца с возбуждением тока линейно меняющимся магнитным потоком, где подобные границы вообще отсутствуют. Заметим также, что значения q квантуются: $q = 2\pi n/L$, n — целое.

- [12] Н.А. Бабушкина, Л.М. Белова, В.И. Ожогин, О.Ю. Горбенко, А.Р. Каул, А.А. Босак, Д.И. Хомский, К.И. Кугель. *Cond-mat/9805315* (1998).
- [13] Guo-meng Zhao, M.B. Hunt, H. Keller, K.A. Miller. *Nature* **385**, 236 (1997).
- [14] Ю.А. Фирсов, Е.К. Кудинов. *ФТТ* **39**, 12, 2159 (1997).
- [15] Ю.А. Фирсов, Е.К. Кудинов. *ФТТ* **43**, 3, 431 (2001).
- [16] P. Nozieres, S. Schmitt-Rink. *J. Low. Temp. Phys.* **59**, 195 (1985).
- [17] P.W. Anderson. *Phys. Rev.* **112**, 1900 (1958).
- [18] J.R. Schrieffer. *Theory of Superconductivity*. Benjamin, Reading, MA. (1964).
- [19] Е.К. Кудинов. *ФТТ* **41**, 9, 1582 (1999).
- [20] W. Kohn. *Phys. Rev.* **133A**, 1, 171 (1964).
- [21] R. Resta, S. Sorella. *Cond-mat/9808151*.
- [22] Е.К. Кудинов. *ФТТ* **30**, 9, 2594 (1988).
- [23] Е.К. Кудинов. *ФТТ* **26**, 10, 3122 (1984).
- [24] П. Де Жен. *Сверхпроводимость металлов и сплавов*. Мир, М. (1968). [P.G. De Gennes. *Superconductivity of Metals and Alloys*. N.Y., (1966).]
- [25] J. Yamashita, T. Kurosawa. *Phys. Chem. Solid.* **5**, 34 (1958).
- [26] А.А. Абрикосов. *ЖЭТФ* **32**, 6, 1442 (1957).
- [27] R. Feynman. *Statistical Mechanics*. W.A. Benjamin, Inc. Massachusetts (1972).
- [28] С.В. Тябликов. *Методы квантовой теории магнетизма*. Наука, М. (1965).
- [29] A. Clogston. *Phys. Rev. Lett.* **9**, 266 (1962).
- [30] В.К. Chakraverty. *J. Phys. (Paris)* **37**, C4-353 (1976).
- [31] А.В. Иванов, Е.К. Кудинов. *ФТТ* **31**, 6, 14 (1989).
- [32] H. Bateman, A. Erdelyi. *Higher Transcendental Functions*. Vol. 2. Mc Graw-Hill Book Company, N.Y.–Toronto–London (1953).
- [33] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Электродинамика сплошных сред*. Наука, М. (1982). 622 с.