

Лекция 24 (7)

Квантовые статистики

План

1. Квантовая статистика. Бозоны и фермионы. Принцип Паули
2. Статистическое распределение Ферми-Дирака. Энергия Ферми
3. Статистика Бозе-Эйнштейна
4. Вырожденный и невырожденный газ
5. Фотонный газ. Фононы. Фононный газ. Понятие температуры Дебая
6. Теплоёмкость кристаллической решётки
 - 6.1. Классическая теория теплоёмкости. Закон Дюлонга и Пти
 - 6.2. Квантовая теория теплоёмкости Эйнштейна
 - 6.3. Теория Дебая
7. Электропроводимость металлов (выводы квантовой теории)
8. Сверхпроводимость

1. Квантовая статистика. Бозоны и фермионы. Принцип Паули

Квантовая статистика изучает состояние систем, состоящих из большого числа квантовых частиц. Любое состояние частицы характеризуется набором квантовых чисел, полностью определяющих это состояние. Набор таких состояний дискретен; их можно пронумеровать.

Пусть i – номер состояния;

E_i – энергия частицы в i -том состоянии;

N_i – число частиц системы, находящихся в i -том состоянии.

N_i называется **числом заполнения** i -того состояния.

Если N – полное число частиц системы, то N равно сумме чисел заполнения по всем состояниям:

$$N = \sum_i N_i. \quad (24.1)$$

Частицы подчиняются разным статистическим закономерностям в зависимости от того, имеют частицы целый или полуцелый спин.

Это связано с свойствами их волновых функций и принципом неразличимости тождественных частиц. Квадрат модуля волновой функции определяет плотность вероятности найти частицу в данной точке (см. лекцию № 21):

$$|\Psi|^2 = \frac{dp}{dV}. \quad (24.2)$$

Именно квадрат модуля не должен меняться при перестановке тождественных частиц:

$$|\Psi(x_1, x_2)|^2 = |\Psi(x_2, x_1)|^2. \quad (24.3)$$

Уравнение (24.3) имеет два решения (24.4) и (24.5); то есть сама волновая функция может либо менять знак, либо нет. Первая возможность реализуется для частиц с полуцелым спином; вторая – с целым.

Волновая функция частиц с полуцелым спином антисимметрична относительно перестановки частиц:

$$\Psi(x_1, x_2) = -\Psi(x_2, x_1). \quad (24.4)$$

Такие частицы называются **фермионами**; они подчиняются статистике **Ферми-Дирака**.

Волновая функция частиц с целым спином симметрична относительно перестановки частиц:

$$\Psi(x_1, x_2) = \Psi(x_2, x_1). \quad (24.5)$$

Такие частицы называются **бозонами**; они подчиняются статистике **Бозе-Эйнштейна**.

Принцип Паули справедлив только для частиц с полуцелым спином (фермионов). Если две частицы находятся в одинаковом состоянии, их волновая функция не может менять знак при перестановке частиц: частицы-то идентичны и находятся в одинаковом состоянии, так что при их перестановке ничего не должно меняться.

Расширенная формулировка принципа Паули может быть такой: у **фермионов волновая функция антисимметрична относительно перестановки частиц**. Отсюда вытекает невозможность двум фермионам находиться в одинаковом состоянии. Таким образом, фермионы – «индивидуалисты». Число заполнения для фермионов либо 0, либо 1 (состояние пусто или занято).

Бозоны, напротив, «коллективисты»: вероятность того, что при добавлении в систему нового бозона он займёт состояние с номером i , пропорциональна корню из числа заполнения этого состояния:

$$p_i \sim \sqrt{N_i}.$$

2. Статистическое распределение Ферми-Дирака. Энергия Ферми

Статистике Ферми-Дирака подчиняются частицы с полуцелым спином: электроны, протоны, нейтроны и др.

Введём понятие средней заселённости i -того состояния:

$$f_i = \langle N_i \rangle.$$

Здесь $N_i = 0$ или $N_i = 1$.

Тогда

$$f_i = \frac{1}{e^{\frac{E_i - \mu}{kT}} + 1}. \quad (24.6)$$

Здесь E_i – энергия частицы в i -том состоянии;

k – постоянная Больцмана;

T – абсолютная температура;

μ – химический потенциал. По определению, химический потенциал – это увеличение энергии системы при добавлении в неё одной частицы:

$$\mu = \frac{dE}{dN}. \quad (24.7)$$

Для фермионов химический потенциал всегда положителен: $\mu > 0$. Химический потенциал зависит от числа частиц в системе и температуры.

Уровни энергии электронов в металле расположены очень близко друг к другу, так что энергию можно считать изменяющейся непрерывно, поэтому индекс «i» обычно опускают:

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - \mu}{kT}\right) + 1}. \quad (24.6a)$$

Вычислим функцию распределения (24.6a) при абсолютном нуле ($T \rightarrow 0$).

Если $E < \mu$, то:

$$\begin{aligned} \frac{E - \mu}{kT} &\rightarrow -\infty \\ \exp\left(\frac{E - \mu}{kT}\right) &\rightarrow 0 \\ f(E) &= \frac{1}{\exp\left(\frac{E - \mu}{kT}\right) + 1} = 1 \end{aligned}$$

Если $E > \mu$, то:

$$\begin{aligned} \frac{E - \mu}{kT} &\rightarrow +\infty \\ \exp\left(\frac{E - \mu}{kT}\right) &\rightarrow \infty \\ \frac{1}{\exp\left(\frac{E - \mu}{kT}\right) + 1} &\rightarrow 0 \\ f(E) &= 0. \end{aligned}$$

График функции распределения при $T=0$ приведён на рис.24.1.

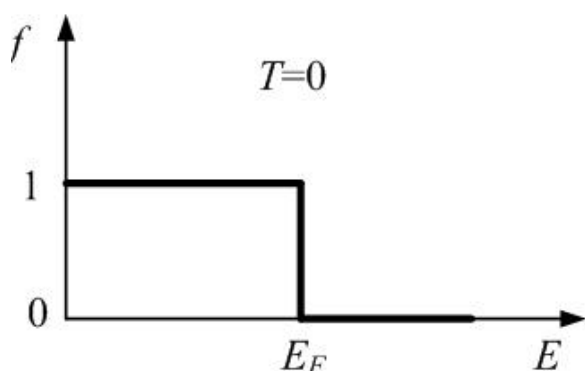


Рис.24.1



Рис.24.2

Можно сформулировать смысл величины μ : это максимальная энергия, которую может иметь частица при абсолютном нуле. Соответствующая энергия называется **энергией Ферми**, а энергетический уровень — **уровень Ферми**:

$$\mu = E_F.$$

Запрет Паули заставляет частицы «взбираться» вверх по энергетическим уровням (рис.24.2). При абсолютном нуле энергия системы минимальна; сначала заполняются состояния с минимальной энергией, а наивысший занятый уровень – это уровень Ферми. Все уровни ниже него заняты: $N=1, f=1$; выше него – свободны: $N=0, f=0$. **Уровень Ферми при абсолютном нуле – это наивысший занятый уровень.**

Энергия Ферми зависит от количества частиц (24.8): чем их больше, тем большее число уровней будет занято и выше окажется последний занятый уровень.

$$E_F = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{2/3}. \quad (24.8)$$

Здесь n – концентрация частиц;

m – масса частицы.

Вводится понятие температуры Ферми T_F (24.9):

$$T_F = \frac{E_F}{k}. \quad (24.9)$$

Из-за запрета Паули температура Ферми при больших концентрациях частиц может быть очень большой. Так, концентрация электронов в металлах порядка

$$n = 10^{29} \text{ м}^{-3},$$

и температура Ферми получается около

$$T_F = \frac{h^2}{k \cdot 8m} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{2/3} = \frac{(6.63 \cdot 10^{-34})^2}{1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 8 \cdot 9.1 \cdot 10^{-31}} \left(\frac{3 \cdot 10^{29}}{3.14} \right)^{2/3} \approx 10^6 \text{ К},$$

что существенно выше комнатной.

Число электронов dN , находящихся в состояниях с энергией в промежутке от E до $E + dE$, пропорционально интервалу dE и вероятности заполнения состояния, то есть функции $f(E)$:

$$dN(E) = g(E) \cdot f(E) \cdot dE.$$

Коэффициент пропорциональности $g(E)$ называется **плотностью квантовых состояний**. Если глубина потенциальной ямы конечна, то чем выше, тем ближе уровни энергии расположены друг к другу (см. лекции № 22 и 23). Это значит, что плотность квантовых состояний зависит от энергии; она возрастает с увеличением E . Можно показать, что

$$g(E) = \frac{dv(E)}{dE} = 2 \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E}, \quad (24.10)$$

где V – объем тела. Здесь учтено, что в каждом энергетическом состоянии могут находиться два электрона, обладающих спинами разных знаков. Тогда

$$dN(E) = f(E) \cdot g(E) \cdot dE = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - \mu}{kT}\right) + 1} \cdot \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{E} \cdot dE.$$

Наконец, получаем функцию распределения электронов (или других частиц с полуцелым спином) по энергиям: доля электронов с энергиями в интервале от E до $E + dE$ в расчёте на единичный интервал энергий:

$$\frac{dN}{N \cdot dE} = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - \mu}{kT}\right) + 1} \cdot \frac{V}{2\pi^2 N} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{E}$$

При $E < \mu$ и $T \rightarrow 0$ (рис.24.3):

$$\frac{dN}{dE} \sim \sqrt{E}.$$

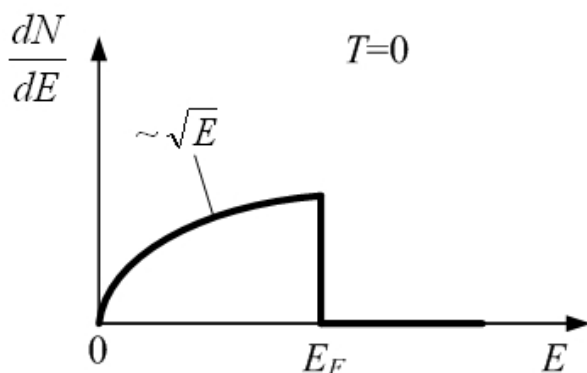


Рис.24.3

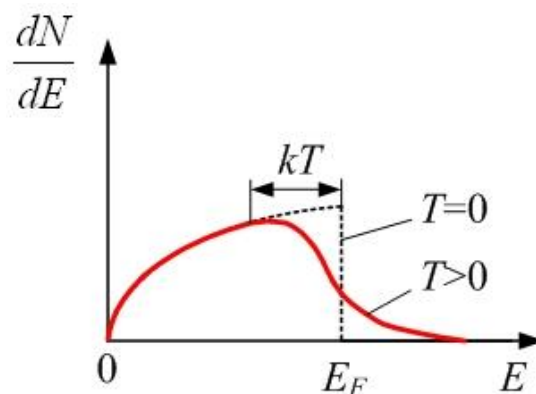


Рис.24.4

При температурах $T > 0$ распределение «расплывается» в интервале энергий порядка kT вблизи уровня Ферми (рис.24.4, 24.5). Электроны, находящиеся вблизи уровня Ферми, за счёт тепловой энергии поднимаются выше на свободные уровни (рис.24.6).

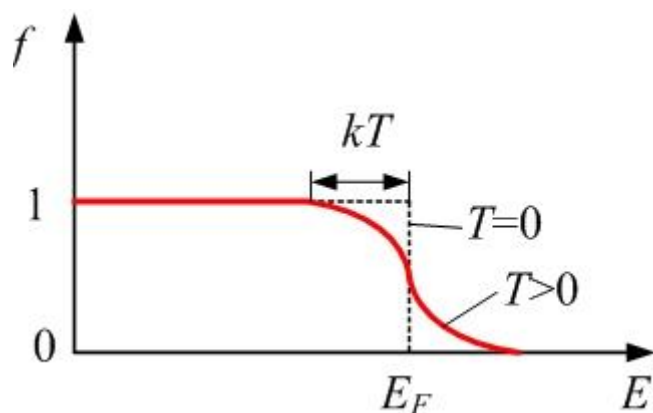


Рис.24.5

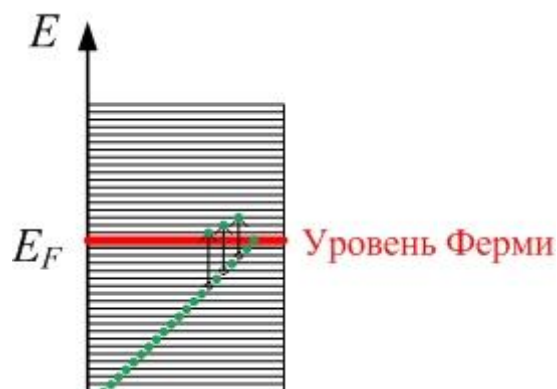


Рис.24.6

При температурах $T > 0$ требуется ввести новое определение уровня Ферми и энергии Ферми: **вероятность заполнения уровня Ферми равна $\frac{1}{2}$** :

$$f(E_F) = \frac{1}{2}. \quad (24.11)$$

Положение уровня Ферми немного зависит от температуры, но здесь эту зависимость приводить не будем.

3. Статистика Бозе-Эйнштейна

Статистическому распределению Бозе-Эйнштейна подчиняются частицы с целым спином (бозоны). Число заполнения состояния N_i может принимать любые значения, так как запрету Паули бозоны не подчиняются.

Примеры частиц – бозонов:

фотоны, имеющие спин, равный 1;

фононы (спин равен 0).

Фонон – это квант колебаний кристаллической решётки. Любая энергия квантуется, в том числе и энергия упругих волн, распространяющихся в кристалле. Фонон – минимальная порция этой энергии. Фонон – квазичастица. Распространение упругих волн в кристалле удобно описывать так, как будто это перемещаются частицы – фононы, имеющие определённую энергию и импульс.

Для частиц с целым спином имеет место такое статистическое распределение:

$$f(E_i) = \frac{1}{e^{\frac{E_i - \mu}{kT}} - 1}. \quad (24.12)$$

Химический потенциал для бозонов $\mu \leq 0$. Конкретно для фотонов и фононов $\mu = 0$. Если число частиц в системе не сохраняется (фотоны и фононы могут поглощаться или рождаться), то химический потенциал для таких частиц равен нулю.

При сверхнизких температурах все частицы находятся в одинаковом основном состоянии с минимальной энергией (запрет Паули этому не мешает), следовательно, полная энергия Бозе-газа может быть очень мала.

4. Вырожденный и невырожденный газ

Газ называется **вырожденным**, если его свойства отличаются от свойств **классического газа**, то есть нельзя использовать классическую статистику (Больцмана), а нужно учитывать квантовые свойства газа.

При

$$\exp\left(\frac{E_i - \mu}{kT}\right) \gg 1 \quad (24.13)$$

оба статистических распределения (24.6) и (24.12) можно записать как

$$f(E_i) = \frac{1}{e^{\frac{E_i - \mu}{kT}} \pm 1} \approx \frac{1}{e^{\frac{E_i - \mu}{kT}}} = e^{\frac{\mu}{kT}} \cdot e^{-\frac{E_i}{kT}} = A \cdot e^{-\frac{E_i}{kT}},$$

где

$$A = e^{\frac{\mu}{kT}}.$$

Итак,

$$f = A \cdot e^{-\frac{E}{kT}}. \quad (24.14)$$

А это уже классическая статистика Больцмана.

Обе квантовые статистики при определённых условиях переходят в классическую статистику Больцмана: получается **классический идеальный газ (невыврожденный газ)**.

Когда же можно не учитывать квантовые свойства газа и пользоваться классическим распределением, а когда газ будет существенно квантовым? Из условия (24.13):

$$f(E_i) = \frac{1}{e^{\frac{E_i - \mu}{kT}}} \ll 1.$$

А это значит, что в каждом квантовом состоянии находится не более одной частицы. При малой концентрации частиц, когда квантовый газ достаточно разрежен, квантовые свойства газа учитывать не надо. Это – невыврожденный, классический газ (квантовый аналог разреженного идеального газа).

Напротив, при больших концентрациях частиц и низких температурах нужно учитывать квантовые свойства газа (аналогия продолжается: если концентрация молекул большая или температура низкая, газ нельзя считать идеальным, нужно учитывать взаимодействие молекул).

Введём температуру вырождения:

$$T_B \approx \frac{\hbar^2 \cdot n^{2/3}}{3 \cdot m \cdot k}. \quad (24.15)$$

При $T < T_B$ газ вырожденный (квантовый);

при $T > T_B$ газ невыврожденный (классический).

Для электронного газа в полупроводниках концентрация электронов $n = 10^{18} \text{ м}^{-3}$; температура вырождения

$$T_B \approx 10^{-4} \text{ К}$$

очень мала: любая разумная температура превышает температуру вырождения ($T > T_B$), и электронный газ в полупроводнике – классический, невыврожденный.

Концентрация электронов в металле $n = 10^{29} \text{ м}^{-3}$, и температура вырождения превышает любую температуру, при которой металл обычно используется:

$$T_B \approx 10^4 \text{ K} > T.$$

В металле электронный газ вырожденный. Это значит, что лишь небольшая доля электронов с энергией, близкой к энергии Ферми, возбуждается за счёт теплового движения и переходит на вышележащие уровни. Следовательно, в тепловом движении участвует лишь небольшая доля электронов, и теплоёмкость металла определяется колебаниями кристаллической решётки, а электроны практически не участвуют в теплоёмкости.

5. Фотонный газ. Фононы. Фононный газ. Понятие температуры Дебая
Масса фотона равна нулю:

$$m_\gamma = 0.$$

Из (24.15) температура вырождения для фотонного газа

$$T_B \rightarrow \infty.$$

Фотонный газ всегда вырожден.

Фотонный газ – Бозе-газ, так как спин фотона – целый: $s_\gamma=1$.

Химический потенциал $\mu_\gamma=0$. Энергия фотона $E_\gamma=h\nu$, и тогда

$$f = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

Фонон – квазичастица; квант колебаний кристаллической решётки. Упругие волны имеют квантовые свойства; энергия фонона равна

$$E=h\nu.$$

Спин фонона целый: $s=0$. Фононный газ подчиняется статистике Бозе-Эйнштейна. Химический потенциал $\mu=0$.

Длина упругой волны в кристалле не может быть меньше межатомных расстояний d . Только при $\lambda>d$ волна распространяется как бы в сплошной среде.

$$\lambda_{\min}=d.$$

Если v – скорость распространения упругих волн в кристалле, то максимальная частота и энергия фонона соответственно:

$$v_{\max} = \frac{v}{\lambda_{\min}}$$

$$E = h\nu_{\max} = \frac{h \cdot v}{\lambda_{\min}} = \frac{h \cdot v}{d}.$$

Характеристическая температура Дебая T_D соответствует фононам с максимальной энергией:

$$kT_D = h\nu_{\max}$$

$$k \cdot T_D = \frac{h \cdot v}{d}$$

$$T_D = \frac{h \cdot v}{k \cdot d}.$$

(24.16)

6. Теплоёмкость кристаллической решётки

Основной вклад в теплоёмкость твёрдого тела вносит энергия тепловых колебаний частиц, находящихся в узлах кристаллической решётки. Для металлов некоторый вклад вносит также вырожденный электронный газ, но этот вклад не очень большой, и вопрос о теплоёмкости электронного газа здесь рассматриваться не будет.

6.1. Классическая теория теплоёмкости. Закон Дюлонга и Пти

По теореме о равнораспределении энергии по степеням свободы на одну степень свободы приходится в среднем энергия, равная $\langle E_1 \rangle = \frac{k \cdot T}{2}$. У каждой частицы кристалла $i=3$ колебательных степени свободы. При колебаниях имеют место два вида энергии: кинетическая и потенциальная; поэтому на каждую колебательную степень свободы приходится двойная порция энергии $\langle E_{1_{\text{кол.}}} \rangle = 2 \frac{k \cdot T}{2}$. Энергия одного атома (иона):

$$\langle E_{\text{атома}} \rangle = i \cdot kT = 3kT.$$

Внутренняя энергия одного моля кристалла, состоящего из N_A частиц (химически простое тело), равна:

$$U_m = N_A \cdot \langle E_{\text{атома}} \rangle = N_A \cdot 3kT = 3RT.$$

Объём твёрдых тел при нагревании почти не меняется, поэтому $C_p = C_V$. Молярная теплоёмкость

$$C_V = \frac{dU_m}{dT} = 3R. \quad (24.17)$$

Таким образом, по классической теории теплоёмкостей, **молярная теплоёмкость всех химически простых тел одинакова, не зависит от температуры и равна**

$$C_V = 3R \approx 25 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Это – **закон Дюлонга и Пти**.

Для химических соединений число частиц в одном моле вещества в z раз больше (z – число атомов в молекуле). Например, в моле NaCl содержится N_A атомов натрия и N_A атомов хлора; $z=2$. Тогда

$$C_V = 3R \cdot z.$$

Экспериментальные данные согласуются с этим законом только при достаточно высокой температуре (рис.24.7), она – своя для каждого вещества.

Например, при комнатной температуре теплоёмкость алмаза равна $6 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ и

достигает значения $25 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ только при температуре больше 1000°C .

При низких температурах теплоёмкость пропорциональна кубу температуры:

$$C \sim T^3.$$

Для более правильного описания теплоёмкости классическая статистика не годится; нужно использовать квантовые статистики.

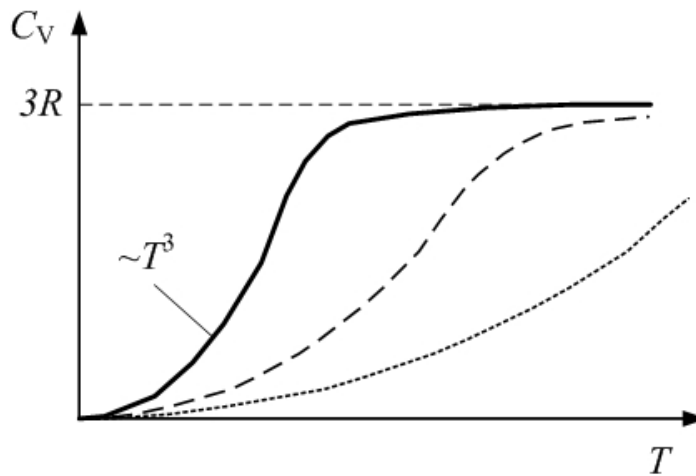


Рис.24.7

6.2. Квантовая теория теплоёмкости Эйнштейна

Квантовую теорию теплоёмкости разработал Эйнштейн. Кристалл рассматривается как система **независимых** квантовых осцилляторов. Средняя энергия, приходящаяся на одну степень свободы квантового осциллятора с частотой ν , равна:

$$\langle E \rangle_1 = \frac{h\nu}{e^{kT} - 1} + \frac{h\nu}{2}, \quad (24.18)$$

где $\frac{h\nu}{2}$ – энергия нулевых колебаний.

Число колебательных степеней свободы у каждой частицы три, так что внутренняя энергия одного моля химически простого вещества в $(3N_A)$ раз больше:

$$U_m = 3N_A \langle E \rangle_1 = \frac{3N_A h\nu}{e^{kT} - 1} + \frac{3N_A h\nu}{2}. \quad (24.19)$$

Здесь второе слагаемое – молярная нулевая энергия:

$$U_{m0} = \frac{3N_A h\nu}{2}.$$

Молярная теплоёмкость по определению:

$$C_m = \frac{dU_m}{dT}$$

$$C_m = -\frac{3N_A h\nu}{\left(\frac{h\nu}{e^{kT}} - 1\right)^2} \cdot e^{\frac{h\nu}{kT}} \cdot \frac{d}{dT} \left(\frac{h\nu}{kT}\right)$$

$$C_m = -\frac{3N_A h\nu}{\left(\frac{h\nu}{e^{kT}} - 1\right)^2} \cdot e^{\frac{h\nu}{kT}} \cdot \left(-\frac{h\nu}{kT^2}\right)$$

$$C_m = \frac{3N_A k \cdot h\nu}{\left(\frac{h\nu}{e^{kT}} - 1\right)^2} \cdot e^{\frac{h\nu}{kT}} \cdot \left(\frac{h\nu}{k^2 T^2}\right)$$

$$C_m = \frac{3R}{\left(\frac{h\nu}{e^{kT}} - 1\right)^2} \cdot e^{\frac{h\nu}{kT}} \cdot \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2$$

Введём характеристическую температуру Эйнштейна:

$$kT_E = h\nu, \quad (24.20)$$

тогда теплоёмкость

$$C_m = 3R \left(\frac{T_E}{T}\right)^2 \frac{e^{\frac{T_E}{T}}}{\left(e^{\frac{T_E}{T}} - 1\right)^2}. \quad (24.21)$$

При высоких температурах $T \gg T_E$ (24.21) даёт то же, что и классическая теория:

$$T \rightarrow \infty \quad \Rightarrow \quad \left(e^{\frac{T_E}{T}} - 1\right) \rightarrow \left(1 + \frac{T_E}{T}\right) - 1 = \frac{T_E}{T}$$

$$C_m = 3R \left(\frac{T_E}{T}\right)^2 \frac{e^{\frac{T_E}{T}}}{\left(\frac{T_E}{T}\right)^2} = 3R \cdot e^{\frac{T_E}{T}} = 3R \cdot e^0 \rightarrow 3R.$$

При низких температурах:

$$T \rightarrow 0 \quad \Rightarrow \quad C_m \rightarrow 3R \left(\frac{T_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{T_E}{T}}}{\left(e^{\frac{T_E}{T}} \right)^2} = \frac{3R \left(\frac{T_E}{T} \right)^2}{e^{\frac{T_E}{T}}} \rightarrow 0$$

Теория Эйнштейна даёт качественное согласие поведения теплоёмкости, но не даёт количественного согласия: зависимость $C \sim T^3$ в теории Эйнштейна не получается.

6.3. Теория Дебая

Дебай учёл **взаимодействие квантовых осцилляторов** и получил хорошее согласие с экспериментом. Приведём лишь результат, полученный Дебаем при низких температурах ($T \ll T_D$):

$$C_m = \frac{12R\pi^4}{5} \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \approx 234R \left(\frac{T}{T_D} \right)^3, \quad (24.22)$$

$$C_m \approx 234R \left(\frac{T}{T_D} \right)^3,$$

$$C_m \sim T^3.$$

Здесь T_D – характеристическая температура Дебая (см. выше).

7. Электропроводимость металлов (выводы квантовой теории)

Квантовая теория электропроводимости металлов, основывающаяся на статистике Ферми-Дирака, даёт удельную электропроводимость металлов:

$$\gamma = \frac{ne^2 \langle \lambda_F \rangle}{m^* \langle u_F \rangle}, \quad (24.23)$$

где n – концентрация электронов проводимости в металле;

$\langle \lambda_F \rangle$ – средняя длина свободного пробега электронов, имеющих энергию Ферми;

$\langle u_F \rangle$ – средняя скорость теплового движения электронов, имеющих энергию Ферми;

m^* – эффективная масса электрона.

Формула (24.23) похожа на аналогичную, полученную в классической теории электропроводимости (см. лекцию № 13), но в (24.23) входят характеристики электронов, находящихся вблизи уровня Ферми.

Эффективная масса m^* может очень сильно отличаться от реальной массы электрона и даже быть отрицательной. Понятие эффективной массы вводится для того, чтобы автоматически учесть действие на электрон периодического поля кристаллической решётки. Пусть $\vec{E}$ – напряжённость внешнего поля; $\vec{E}_{\text{реш.}}$ – напряжённость поля кристаллической решётки. Суммарная сила, действующая на электрон, равна:

$$\vec{F} = (-e)(\vec{E} + \vec{E}_{\text{реш.}}).$$

По второму закону Ньютона ускорение электрона можно найти из:

$$m\vec{a} = (-e)(\vec{E} + \vec{E}_{\text{реш.}}),$$

где m – истинная масса электрона. Или, если ввести массу эффективную:

$$m^* \vec{a} = (-e)\vec{E};$$

так что

$$m^* \vec{a} = m\vec{a} - (-e)\vec{E}_{\text{реш.}}.$$

Движению электрона в металле сопоставляется волновой процесс (волны де Бройля). Идеальная регулярная кристаллическая решётка с неподвижными ионами электронные волны не рассеивает; то есть не оказывает сопротивления движению электронов. Электронные волны рассеиваются на неоднородностях (нерегулярностях) решётки – атомах примесей, дефектах, а также на тепловых колебаниях ионов. Или можно сказать иначе: электронные волны рассеиваются на фононах – квантах колебаний кристаллической решётки.

Причина сопротивления металлов – неоднородности решётки и тепловые колебания ионов.

В квантовой теории средняя скорость теплового движения электронов Ферми $\langle u_F \rangle$ не зависит от температуры: изменение температуры мало влияет на электроны, находящиеся вблизи уровня Ферми, поскольку энергия Ферми много больше энергии теплового движения: $E_F \gg kT$. Но с увеличением температуры рассеяние электронных волн на фононах возрастает, и средняя длина $\langle \lambda_F \rangle$ свободного пробега электронов уменьшается:

$$\langle \lambda_F \rangle \sim \frac{1}{T};$$

удельная электропроводимость

$$\gamma \sim \langle \lambda_F \rangle \sim \frac{1}{T};$$

удельное сопротивление металлов прямо пропорционально абсолютной температуре:

$$\rho = \frac{1}{\gamma} \sim T;$$

$$\rho = \rho_0 \cdot \alpha \cdot T. \quad (24.24)$$

Или

$$\rho = \rho_0 \cdot (1 + \alpha \cdot t), \quad (24.24a)$$

где α – температурный коэффициент сопротивления, численно равный относительному изменению сопротивления при нагреве на 1 градус:

$$\alpha = \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0 \cdot \Delta t};$$

$$[\alpha] = \frac{1}{\text{град}} = \frac{1}{\text{K}};$$

ρ_0 – удельное сопротивление при 0°C ;

t – температура в $^\circ \text{C}$.

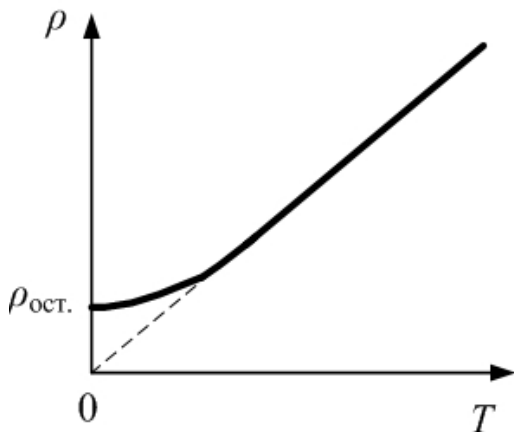


Рис.24.8

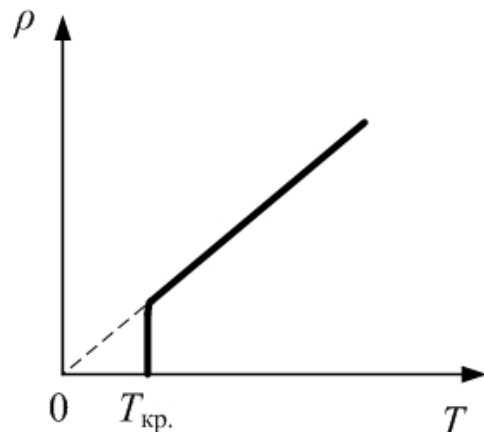


Рис.24.9

При уменьшении температуры сопротивление металлов уменьшается, так как уменьшается рассеяние электронных волн на тепловых колебаниях, и при $T \rightarrow 0$ стремится к некоторому значению $\rho_{ост.}$ – остаточному сопротивлению, связанному с примесями и дефектами кристаллической решётки (рис.24.8).

8. Сверхпроводимость.

При уменьшении температуры сопротивление некоторых кристаллов (не обязательно металлов) скачком обращается в нуль – не просто уменьшается, а становится **точно** равным нулю (рис.24.9). Это и есть **сверхпроводимость**.

Сверхпроводимость была открыта в 1911 г. Камерлинг-Оннесом в экспериментах с ртутью. При сверхнизких температурах ртуть **теряла свое сопротивление**. **Критическая температура (температура, при которой сопротивление исчезает)** для ртути равна $T_{кр.} = 4.15 \text{ K}$. Было установлено, что лучшие по электрическим параметрам проводники – платина, золото, медь – не являются сверхпроводниками.

Теорию сверхпроводимости создали в 1957 г. Бардин, Купер и Шриффер; она получила название БКШ (нобелевская премия 1972 г.). По этой теории между электронами в кристалле, наряду с кулоновским отталкиванием, существует притяжение. Притяжение обусловлено электрон-фононным взаимодействием: электрон, перемещаясь по кристаллу, тащит за собой волну смещённых к нему положительных ионов (рис.24.10).

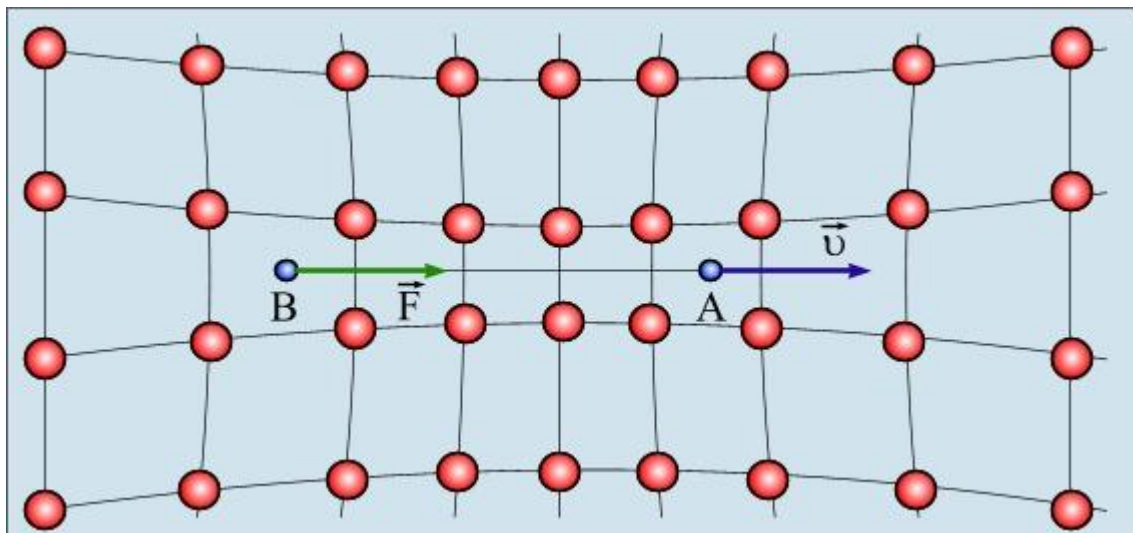


Рис.24.10.

Образование куперовской пары: электрон (А) движется сквозь решетку, состоящую из положительных ионов. При этом он искажает решетку, создавая область повышенного положительного заряда, в которую втягивается второй электрон (В).

В результате между двумя электронами возникает эффективный положительный заряд сдвинутых ионов решётки, и к этому заряду притягиваются электроны. Два электрона образуют связанное состояние – «куперовскую» пару. Размеры пары в 10^4 раз превышают межатомные расстояния. Между электронами пары есть много других электронов. Два электрона могут образовать пару только в том случае, если их спины противоположны. Поэтому куперовская пара имеет спин, равный нулю, а значит, это – бозон; подчиняется статистике Бозе-Эйнштейна, а запрет Паули на бозоны не распространяется. В одном и том же квантовом состоянии может находиться любое число частиц. Бозоны проявляют «стремление» к объединению, то есть тем интенсивнее заселяют данное

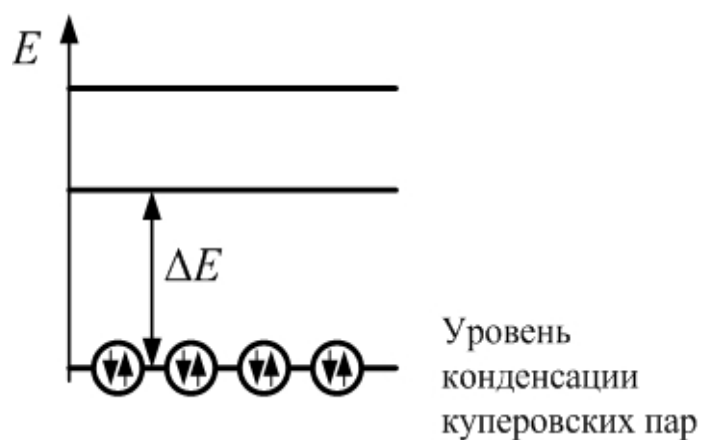


Рис.24.11

состояние, чем больше частиц в этом состоянии уже находится. Находясь на нижнем энергетическом уровне, куперовские пары не могут отдавать энергию, так как она у пары минимальная, меньше быть не может. Не могут куперовские пары и принять энергию, если она меньше, чем $2\Delta E$ (в расчёте на один электрон пары – ΔE); где ΔE – расстояние до ближайшего разрешённого уровня от основного, где сконденсировались куперовские пары (рис.24.11).

Электроны сверхпроводника,

объединённые в куперовские пары, образуют единое целое квантовое состояние. Они ведут себя как единая квантовая система. Куперовские пары образуют когерентное, «коллективное», состояние, в котором все они имеют один и тот же импульс. Можно сказать, что они образуют квантовую сверхтекучую жидкость. Эта когерентность электронов в большом масштабе – макроскопическая демонстрация квантовых принципов.

Благодаря такому «единению» электроны проводимости без потерь энергии, а следовательно, и без сопротивления, могут протекать через кристаллическую решетку вещества. Электроны, объединенные в куперовские пары, перестают взаимодействовать как между собой, так и с кристаллической решеткой. Это и есть отсутствие сопротивления у проводника (вспомним: физической природой омического сопротивления является обмен энергией между носителями заряда и кристаллической решеткой).

Сверхпроводящее состояние исчезает, когда при повышении температуры средняя энергия теплового движения kT превысит ΔE , так как разрушаются все куперовские пары и электроны переходят на более высокие энергетические состояния. В теории сверхпроводимости интервал энергии ΔE носит специфическое название – «энергетическая щель». На рис.24.12 дано схематическое изображение энергетического спектра вещества в нормальном (слева) и в сверхпроводящем состоянии. Куперовские пары образуют основное (наиболее выгодное с энергетической точки зрения) состояние сверхпроводника. На энергетической шкале оно располагается в узкой области в окрестности уровня Ферми E_F . Остальные электронные состояния отделены энергетической щелью ΔE .

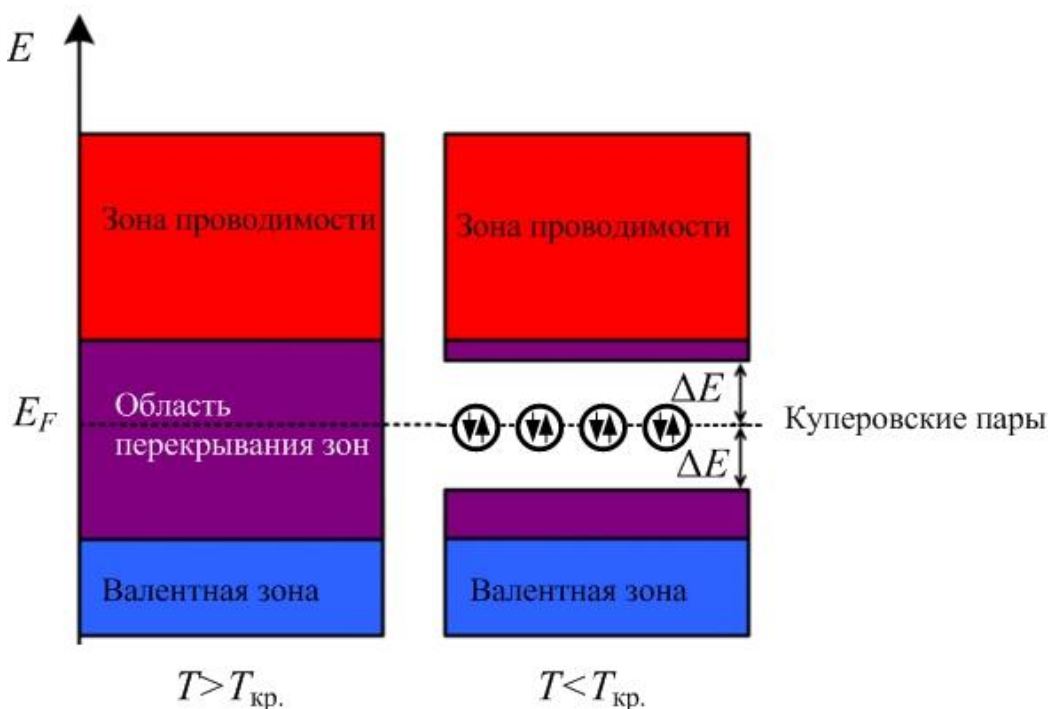


Рис.24.12

Теория БКШ объясняет, почему хорошие проводники, такие, как медь и золото, не являются сверхпроводниками. Электроны проводимости в этих веществах легко проходят сквозь атомную решетку, почти не взаимодействуя с ней. Это делает такие материалы хорошими электрическими проводниками, поскольку в них теряется мало энергии из-за рассеяния решеткой. Для достижения же сверхпроводящего состояния необходимо сильное взаимодействие между атомами решетки и электронами. По этой причине очень хорошие проводники электричества, как правило, не бывают сверхпроводниками.

Сверхпроводящее состояние разрушается магнитным полем, если его величина больше некоторого критического значения $B_{кр.}$. Критическое поле тем

меньше, чем выше температура и равно нулю при $T_{кр.}$ (рис.24.13).

Вокруг проводника с током существует магнитное поле. Это значит, что достаточно сильный ток также разрушает сверхпроводящее состояние.

В 1933 г. было открыто ещё одно замечательное свойство сверхпроводников – эффект Мейснера: не очень сильное магнитное поле (меньше $B_{кр.}$) выталкивается из сверхпроводящего образца (рис.24.14), то есть сверхпроводники являются идеальными диамагнетиками.

Эффект Мейснера связан с

тем, что при $B < B_{кр.}$ в поверхностном слое сверхпроводящего образца появляется круговой незатухающий ток, сила которого как раз такова, что магнитное поле

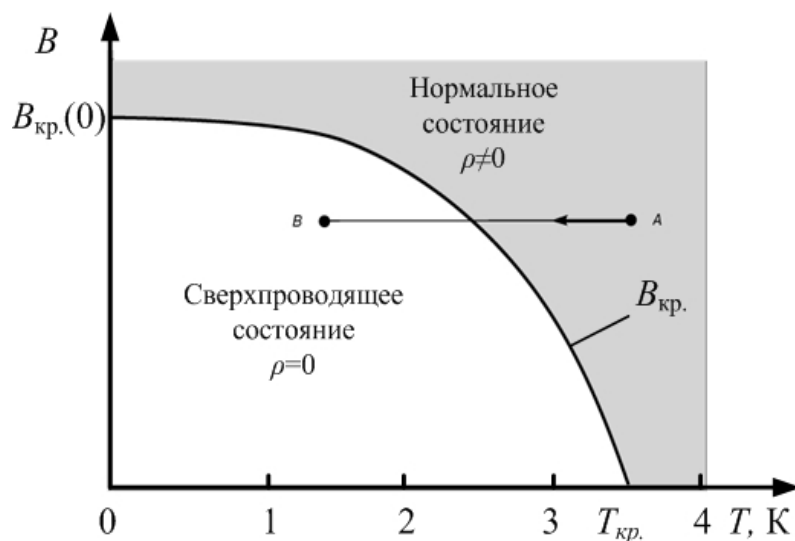


Рис.24.13

Фазовая диаграмма для олова.

Точка А – нормальное состояние;
В – сверхпроводящее

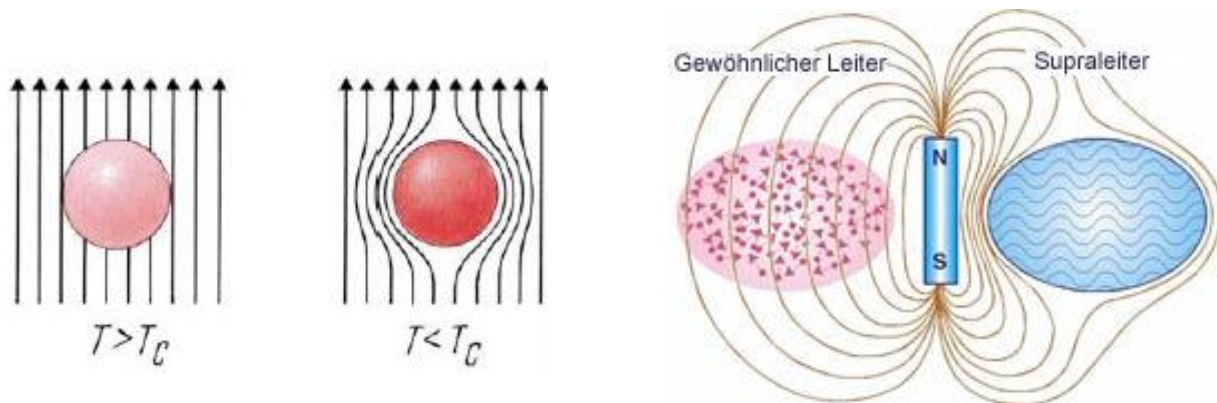


Рис.24.14

этого тока компенсирует внешнее поле в толще сверхпроводника (рис.24.15).

Опыт показывает, что в случае больших образцов слабое магнитное поле в условиях эффекта Мейснера проникает в металл на глубину $d \sim 10^{-5} \div 10^{-6}$ см; именно в этом слое течёт поверхностный ток. Эффект Мейснера объясняет «левитацию» магнита над сверхпроводником, охлаждаемым жидким азотом (рис.24.16): магнитное поле выталкивается из сверхпроводника, поэтому

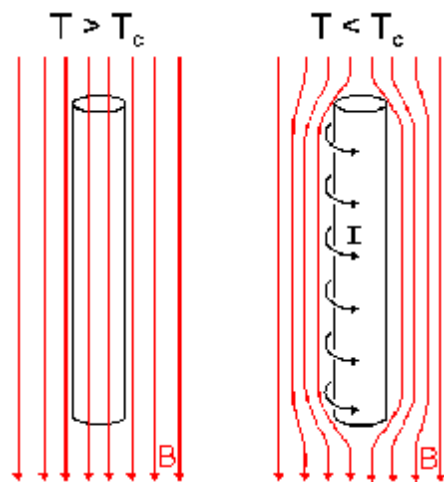


Рис.24.15

возникает такое же отталкивание, как между магнитом и любым диамагнетиком (рис.24.17).

Если придать сверхпроводнику форму кольца, то в нем будет циркулировать незатухающий ток. В момент перехода проводника в сверхпроводящее состояние внешнее магнитное поле сосредотачивается внутри выреза кольца. Установлено, что величина захваченного магнитного потока может принимать только значения, кратные $\Phi_0 = hc/2e$:

$$\Phi_0 = \frac{hc}{q_0},$$

где q_0 – заряд носителей сверх проводящего тока. Оказалось, что $q_0 = 2e$. Это подтверждает

предположение о куперовском спаривании электронов.

В 1986 г. был открыт сплав, сверхпроводящие свойства которого сохраняются и при 30 К (высокотемпературная сверхпроводимость). Сегодня уже известны материалы, остающиеся сверхпроводниками даже при 160 К, то есть выше температуры жидкого азота, с которым работать значительно легче и дешевле, чем с жидким гелием.

При этом общепринятой теории, которая объясняла бы этот класс высокотемпературной сверхпроводимости, до сих пор не создано, но ясно, что в рамках теории БКШ ее объяснить невозможно.



Рис.24.16

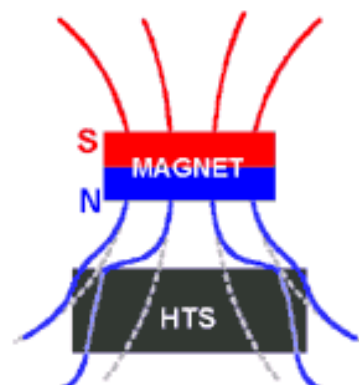


Рис.24.17

В основе теоретической модели высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП), разработанной академиком В.Л. Гинзбургом, лежит так называемый экситонный механизм взаимодействия электронов. Дело в том, что в электронной

системе существуют особые волны – экситоны. Подобно фононам, описывающим тепловые колебания решетки, экситоны являются квазичастицами, перемещающимися по кристаллу, и не связанными с переносом электрического заряда и массы. Такой сверхпроводник, например, представляет собой металлическую пленку в слоях диэлектрика или полупроводника. Электроны проводимости, движущиеся в металле, отталкивают электроны диэлектрика, то есть окружают себя облаком избыточного положительного заряда, который и приводит к образованию электронной пары. Такой механизм предсказывает высокие значения критической температуры. Открытие сверхпроводника с комнатной критической температурой означало бы большую экономию: ведь потери на «джоулево тепло» составляют почти 30% от вырабатываемой в мире электроэнергии.

Есть ещё одна неприятность, связанная с высокотемпературной сверхпроводимостью: высокотемпературные сверхпроводники – это керамические соединения: они хрупкие, их нельзя спаять или изготовить из них длинный гибкий провод.

Вопросы различных применений сверхпроводящих материалов стали обсуждаться практически сразу после открытия явления сверхпроводимости. Еще Камерлинг-Оннес считал, что с помощью сверхпроводников можно создавать экономичные установки для получения сильных магнитных полей. Однако реальное использование сверхпроводников началось в 50-х – начале 60-х годов XX века. В настоящее время работают сверхпроводящие магниты различных размеров и форм. Их применение вышло за рамки чисто научных исследований, и сегодня они широко используются в лабораторной практике, в ускорительной технике, томографах, установках для управляемой термоядерной реакции. С помощью сверхпроводимости стало возможным многократно повысить чувствительность многих измерительных приборов.

Наибольшее применение сверхпроводники нашли в настоящее время в области создания сильных магнитных полей. Современная промышленность производит из сверхпроводников разнообразные провода и кабели, используемые для изготовления обмоток сверхпроводящих магнитов, с помощью которых получают значительно более сильные поля (более 20 Тл), чем при использовании железных магнитов. Сверхпроводящие магниты являются и более экономичными.

Другое преимущество сверхпроводящих магнитов состоит в том, что они могут работать в короткозамкнутом режиме, когда поле «заморожено» в объеме, что обеспечивает практически не зависящую от времени стабильность поля.

Еще одно применение сверхпроводников – создание подшипников и опор без трения. Если над металлическим кольцом с током поместить сверхпроводящую сферу, то на ее поверхности в силу эффекта Мейснера индуцируется сверхпроводящий ток, что приводит к появлению сил отталкивания между кольцом и сферой, и сфера может повиснуть над кольцом. Подобный же эффект может наблюдаться, если над сверхпроводящим кольцом поместить постоянный магнит. На этом может быть основано создание, например, новых видов транспорта. Речь идет о создании поезда на магнитной подушке, в котором будут

полностью отсутствовать потери на трение о колею дороги. Модель такой сверхпроводящей дороги длиной 400 м была построена в Японии еще в 1970-х годах. Расчеты показывают, что поезд на магнитной подушке сможет развивать скорость до 500 км/ч. Такой поезд будет «зависать» над рельсами на расстоянии 2–3 см, что и даст ему возможность разогнаться до указанных скоростей.

Применений сверхпроводимости может привести к созданию сверхбыстрых электронно-вычислительных машин. Речь идет о так называемых криотронах – переключающих сверхпроводящих элементах. Такие устройства могут легко сочетаться со сверхпроводящими запоминающими элементами.

Наиболее перспективными направлениями широкого использования высокотемпературных сверхпроводников считаются криоэнергетика и криоэлектроника. В криоэнергетике уже разработана методика изготовления достаточно длинных (до нескольких километров) проводов и кабелей на основе висмутовых ВТСП-материалов. Этого уже достаточно для изготовления небольших двигателей со сверхпроводящей обмоткой, сверхпроводящих трансформаторов, катушек индуктивности и т. д.

Темп технологических и прикладных исследований очень высок, так что, возможно, промышленность освоит выпуск изделий из высокотемпературных сверхпроводников раньше, чем будет достоверно выяснена природа сверхпроводимости в металлооксидных соединениях. Для технологии в первую очередь важен сам факт существования материалов, сверхпроводящих при достаточно высокой температуре. Однако направленное и осмысленное движение вперед, в том числе в технологической сфере невозможно без всестороннего исследования уже известных ВТСП, без понимания всех тонкостей высокотемпературной сверхпроводимости как интереснейшего физического явления.

Сверхпроводящее состояние является макроскопическим квантовым состоянием. Открытая в 1938 г. **сверхтекучесть** жидкого гелия – тоже макроскопический квантовый эффект, как и сверхпроводимость. Поэтому логично объяснить свойства сверхтекучего гелия на той же основе, как и объяснение сверхпроводимости.

Рекомендуется посмотреть учебные фильмы:

Левитация:

<http://clipiki.ru/video/148657/sverhprovodimost>

<http://www.youtube.com/watch?v=tva4yTj-cpU>

Сверхпроводимость (старый советский фильм):

<http://www.youtube.com/watch?v=kDxD2d8dkpk>

Высокотемпературная сверхпроводимость:

<http://www.youtube.com/watch?v=anNvsGD5FUk>

<http://www.youtube.com/watch?v=wDGBzw2fSeg>