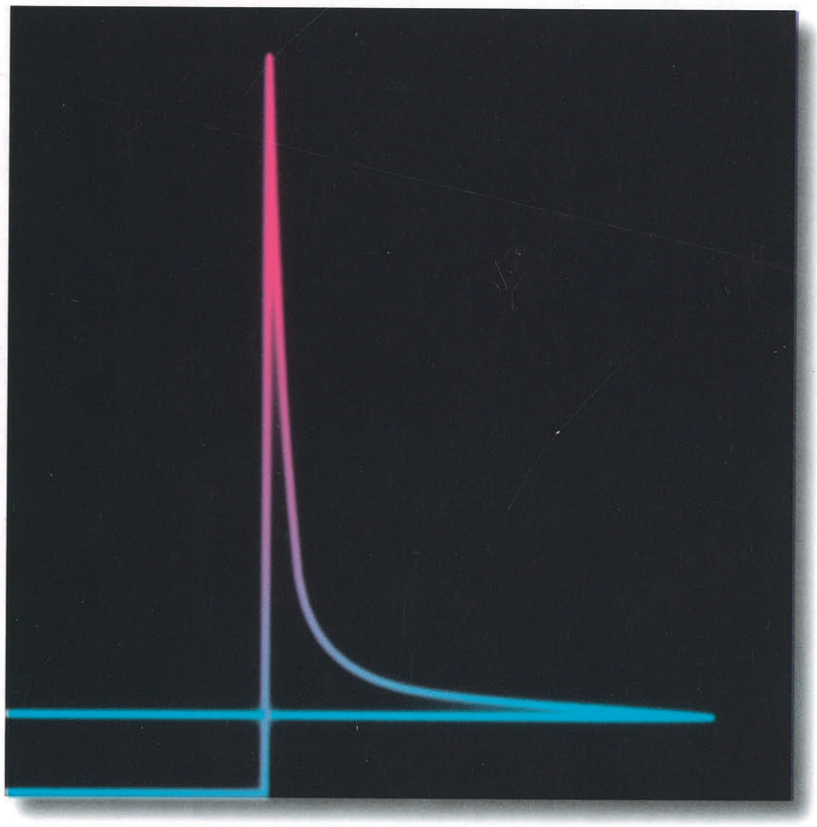
R. S. ŠAFRATA

J. Englich, Z. Janů, M. Kolář, M. Rotter, B. Sedlák, J. Skrbek, M. Trhlík

Fyzika *nízkých teplot*



matfyzpress

VYDAVATELSTVÍ
MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ FAKULTY
UNIVERZITY KARLOVY

FYZIKA NÍZKÝCH TEPLOT

R. S. Šafrata

J. Englich, Z. Janů, M. Koláč, M. Rotter, B. Sedlák, J. Skrbek a M. Trhlík

matfyzpress

VYDAVATELSTVÍ MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ FAKULTY
UNIVERZITY KARLOVY V PRAZE

Praha 1998

ISBN 80-85863-19-7

© R. S. Šafrata a kol. 1998
© MATFYZPRESS, vydavatelství Matematicko-fyzikální fakulty
Univerzity Karlovy 1998

ISBN 80-85863-19-7

OBSAH

Předmluva i
Abecední seznam užitých symbolů ii

1. ÚVOD 1
Literatura 3

2. SUPRAVODIVOST 4
2.1 Úvod do supravodivosti 4
2.2 Makroskopická teorie supravodivosti 18
2.3 Ginzburgovy-Landauovy rovnice 35
2.4 Magnetické vlastnosti supravodičů druhého druhu 47
2.5 Slabá supravodivost 59
2.6 Aplikace slabé supravodivosti 70
2.7 Vysokoteplotní supravodivost 77
Literatura 85

3. SUPRATEKUTOST 86
3.1 Úvod 86
3.2 Supratekuté ^{4}He 88
3.3 Supratekuté ^{3}He 105
3.4 Supratekutost v jiných systémech 116
Literatura 119

4. JADERNÝ MAGNETISMUS PŘI NÍZKÝCH TEPLOTÁCH 121
4. 1 Fyzikální základy jaderného magnetismu 121
4.2 Aplikace metody NMR ve fyzice nízkých teplot 135
4.3 Adiabatická demagnetizace 154
4.4 Orientovaná jádra 165
Literatura 177

5. VYBRANÉ PROBLÉMY FYZIKY PEVNÝCH LÁTEK ZA NÍZKÝCH TEPLOT 180
5.1 Měrná tepla 180
5.2 Přenos tepla v pevných látkách a na jejich hranicích 198
5.3 Nízkoteplotní termometrie. Tři typy kryoteploměrů 210
Literatura 217

PŘEDMLUVA

Záměrem těchto skript je poskytnout studentům pomůcku, která by jim usnadnila studium základů fyziky nízkých teplot a pomohla pochopit makroskopické kvantové jevy, neboť ty se výrazně projevují zejména v blízkosti absolutní nuly teploty. Bez popisu těchto jevů a jejich zákonitostí by nebyla stavba fyziky úplná.

V našich skriptech jsou popsány základní obecné jevy a uvedeny jejich zákonitosti. To se týká především supratekutosti a supravodivosti a vybraných tepelných vlastností pevných látek při nízkých teplotách. Jsou tu také podrobněji, i když nikoli úplně, vyloženy ty směry z oblasti nízkoteplotního magnetismu, které se na výše zmíněné katedře pěstují; jde o hyperjemné interakce, jadernou rezonanci a nízkoteplotní orientaci jader.

Nelze znovu nezdůraznit, že tato skripta jsou studijní pomůckou a jen stručným úvodem do fascinujících makroskopických kvantových jevů. Podrobnější popis a rozbor lze najít v bohaté cizojazyčné literatuře, v několika českých a slovenských publikacích i v časopisecké literatuře v skriptech v dostatečné míře citované.

Význam fyziky nízkých teplot byl nedávno znovu zdůrazněn velmi úspěšnou 21. mezinárodní konferencí o fyzice nízkých teplot - LT21, která se konala v srpnu 1996 v Praze. Na jejích vědeckých aktivitách se podílelo 1400 účastníků z celého světa.

Na závěr bych chtěl se svými spoluautory vyjádřit vřelý dík paní Evženii Doušové za kvalitní a přesné zhotovení obrázků, paní Jitce Hankeové a paní Cecílii Tiché za významnou pomoc při přípravě textu k tisku.

Přeji studentům a jiným čtenářům skript stejné potěšení, jaké měli při jejich přípravě všichni, co se na ní podíleli.

Stanislav Šafrata

Září 1996

Abecední seznam užitých symbolů *

a	-	mřížková konstanta parametr rozštěpení
$a_\uparrow$	-	operátor zániku fermionů
A	-	plocha kontaktu (Kapicův odpor) konstanta mřížkového měrného tepla hmotnostní číslo
$A_{i\sigma}$	-	parametr uspořádání supratekutého ^{3}He
A_λ	-	koeficient v rozdělení $W(\varphi)$
$\mathbf{A}$	-	magnetický vektorový potenciál
B_c	-	kritická magnetická indukce u supravodičů 1. typu (druhu)
B_{c2}	-	kritická magnetická indukce u supravodičů 2. typu (druhu)
$B_I(y)$	-	Brillouinova funkce
B_λ	-	orientační parametr
$\mathbf{B}$	-	magnetická indukce
$\mathbf{B_c}$, $\mathbf{B_{c1}}$, $\mathbf{B_{c2}}$	-	kritické pole supravodiče
$\mathbf{B_{ef}}$	-	efektivní magnetické pole
$\mathbf{B_{en}}$	-	vnitřní pole v místě jádra
$\mathbf{B_f}$	-	konečné magnetické pole
$\mathbf{B_{hf}}$	-	hyperjemné magnetické pole
$\mathbf{B_i}$	-	počáteční magnetické pole
$\mathbf{B_{int}}$	-	vnitřní magnetické pole
$\mathbf{B_0}$	-	stacionární vnější magnetické pole lokální mikroskopické pole na jádře (část 4.3)
$\mathbf{B_{loc}}$		lokální magnetické pole v paramagnetikách
$\mathbf{B_1}(t)$	-	časově proměnné magnetické pole kolmé k $\mathbf{B_{ex}}$

* V části 3.3 se symbolika ve shodě s literaturou poněkud liší (např. označení vektorů). Příslušné odlišnosti jsou definovány v textu.

c - měrné teplo (na 1g)
rychlost světla
krystalová osa

c_{el} - elektronové měrné teplo

c_i - měrné teplo harmonického oscilátoru

c_m - magnetické měrné teplo

c_{mol} - molární teplo

c_n - měrné teplo supravodiče v normálním stavu

c_t - časově závislé měrné teplo

c_L - mřížkové měrné teplo
konstanta v měrném teple soustavy normálních elektronů

c_N - jaderné měrné teplo

c_P - měrné teplo při stálém tlaku

c_{Sch} - Schottkyho měrné teplo

c_V - měrné teplo při stálém objemu

C - tepelná, elektrická kapacita
Curieova konstanta
rychlost zvuku

C_{sch} - Schottkyho tepelná kapacita

C_e - tepelná kapacita vodivostních elektronů

C_V - tepelná kapacita jaderných spinů v objemu V

C_1 - rychlost prvního zvuku

C_2 - rychlost druhého zvuku

d - vzdálenost jader
vzdálenost minim v dvoujámovém potenciálu

$\mathbf{d}$ - d-vektor uspořádání supratekutého ^{3}He

D - koeficient u "dislokačního" tepelného odporu

$D(\Theta/T)$ - Debyeova funkce

$D(\varepsilon)$ - hustota stavů

e - elektrický náboj
elementární elektrický náboj

E - energie
charakteristická energie TLS
koeficient u fonon-elektronového tepelného odporu

E_F - Fermiho energie

E_g - energetické mezera

E_k - kvazičásticová excitační energie

E_{kin} - kinetická energie

E_m - energie stavu s kvantovým číslem m

E_Q - kvadrupólový člen interakční energie

E_0 - nulová energie

$\mathbf{E}$ - intenzita elektrického pole

f - kmitočet
hustota volné energie
bezrozměrný parametr pořádku
podíl fononů v kritickém kuželi

f_{kin} - Ginsburgův - Landaův člen v kinetické energii

F - volná energie

F_+ - koherenční činitel 1. typu

F_- - koherenční činitel 2. typu

$g(\omega_0-\varpi_0)$ - hustota pravděpodobnosti spinů s Larmorovou frekvencí v intervalu (ω_0, $\omega_0+d\omega_0$)

g_e - elektronový faktor spektroskopického rozštěpení

g_n - objemová hustota energie normální fáze

g_N - jaderný g-faktor

G - Gibbsův potenciál (Gibbsova volná energie)
elektrická vodivost

G_{NN} - vodivost přechodu mezi vodiči v normálním stavu

G_{NS} - vodivost přechodu mezi vodičem v supravodivém a vodičem v normálním stavu

G_{SS} - vodivost přechodu mezi vodiči v supravodivém stavu

$\mathbf{G}$ - vektor reciproké mřížky

H - hamiltonián

H_{dip} - hamiltonián dipól-dipólové interakce

H_{ef} - hamiltonián elektron-fononononové interakce

H_0 - operátor efektivního magnetického pole

H_0^d - hamiltonián dipól-dipólové interakce

H_0^F - hamiltonián Fermiho kontaktní interakce

I_{NN} - proud přechodem mezi vodiči v normálním stavu

I_{NS} - proud přechodem mezi vodičem v normálním a vodičem v supravodivém stavu

I_{SS} - proud přechodem mezi vodiči v supravodivém stavu

$\mathbf{I}$ - jaderný spin

$\mathbf{j}$ - hustota proudu (elektrického i hmoty)

j_c - kritická hustota proudu

J - výměnný integrál
kvantové číslo úhrnného momentu hybnosti

k_B - Boltzmannova konstanta

$\mathbf{k}$ - vlnový vektor

K - vazební energie dvou slabě vázaných supravodičů
Knightův posuv

l - střední volná dráha

$\mathbf{l}$ - vlnový vektor

L	-	indukčnost latentní teplo (magnetizace, přechodu mezi normálním a supravodivým stavem v magnetickém poli) orbitální kvantové číslo Lorentzovo číslo
m	-	hmotnost hmotnostní číslo hmotnost elektronu
m_H	-	hmotnost vodíkového atomu
m_J	-	magnetické kvantové číslo
m_n	-	hmotnost neutronu
m_p	-	hmotnost protonu
m_{th}	-	tepelná efektivní hmotnost elektronu
m_3	-	hmotnost atomu ^{3}He
m_4	-	hmotnost atomu ^{4}He
$\mathbf{M}$	-	magnetizace
$\mathbf{M}_0$	-	magnetizace
n	-	hustota částic počet závitů
n_e	-	počet volných elektronů na atom
n_i	-	obsazovací číslo, populace
n_m	-	obsazení (populace) hladiny m
n_s	-	hustota supravodivých elektronů
N	-	počet atomů, částic počet neutronů v jádře
N_A	-	Avogadrovo číslo
N_{mol}	-	počet molů
N_0	-	počet kvazivolných magnetických momentů počet jader v jednotkovém objemu
N_3	-	počet atomů ^{3}He ve směsi ^{3}He - ^{4}He

N_4 - počet atomů ^{4}He ve směsi ^{3}He - ^{4}He

p - hybnost

P - tlak
parametr rozštěpení
průřez slabého přechodu

P_λ - Legendrův polynom

Q - teplo
činitel jakosti obvodu
kvadrupólový moment jádra

Q_{mag} - magnetizační teplo

Q_{xx}, Q_{yy}, Q_{zz} - hlavní složky kvadrupólového momentu

r - prostorová souřadnice

r_K - měrný Kapicův odpor

r_0 - zbytkový elektrický odpor

R - plynová konstanta
odpor (elektrický i tepelný)
poloměr kulové částice
korekční konstanta Knightova posuvu

R_0 - zbytkový elektrický odpor

R_{el} - elektronový tepelný odpor

R_{elL} - tepelný odpor, odpovídající rozptylu elektronů na fononech

$R_{elP} = \beta/T$ - "nulový" tepelný odpor

R_i - teplotně závislá složka elektrického odporu

R_K - Kapicův odpor

R_L - fononový tepelný odpor

R_{LB} - tepelný odpor odpovídající rozptylu fononů na hranici

R_{LD} - tepelný odpor odpovídající rozptylu fononů na dislokacích

R_{Lel} - tepelný odpor odpovídající rozptylu fononů na elektronech

R_{LL} - tepelný odpor odpovídající rozptylu fononů na fononech

R_{LP} - tepelný odpor odpovídající rozptylu fononů na bodových poruchách

s - měrná entropie

s_i - spin i-té částice

S - entropie
spin
průřez

$S(r)$ - makroskopická fáze

t - čas
doba experimentu
činitel přenosu fononů

T - absolutní teplota
fenomenologický maticový prvek interakce

T_A - teplota přechodu do fáze A

T_B - teplota Boseovy - Einsteinovy kondenzace

T_c - kritická teplota

T_e - elektronová teplota

T_f - konečná teplota

T_F - Fermiho teplota

T_g - teplota zeskelnění

T_i - počáteční teplota

T_{int} - interakční teplota

T_{kal} - kalibrační teplota

T_L - teplota mřížky

T_N - jaderná teplota

T_s - spinová teplota

T_t - teplota trikritického bodu

T_λ - teplota λ-přechodu

T_1 - doba spin-mřížkové relaxace
doba pomalé relaxace

T_1^{kal} - kalibrační relaxační doba

T_2 - doba spin-spinové relaxace

T^* - magnetická teplota

T_2^* - časová konstanta útlumu magnetizace

u - měrná vnitřní energie

u_k - koherenční koeficient

U - vnitřní energie
elektrické napětí
konstanta v měrném teple soustavy normálních elektronů

U_{kal} - kalibrační napětí

U_λ - koeficient v rozdělení $W(\varphi)$

v - absolutní hodnota rychlosti
rychlost zvuku *(viz poznámku na konci seznamu symbolů)*

v_F - Fermiho rychlost

v_k - koherenční koeficient

$\mathbf{v}$ - rychlost

$\mathbf{v_n}$ - rychlost normální složky

$\mathbf{v_s}$ - rychlost supratekuté složky

V - objem
výška bariéry

V_L - kritická rychlost

V_{xx}, V_{yy}, V_{zz} - hlavní složky tenzoru gradientu elektrického pole

$W(\varphi)$ - úhlové rozdělení záření orientovaných jader

x - prostorová souřadnice
koncentrace ^{3}He ve směsi ^{3}He - ^{4}He

y - prostorová souřadnice

z - prostorová souřadnice

Z - akustická impedance
statistická suma
počet protonů v jádře

α - R_{elL}/T^2
konstanta v (5.34)

β - TR_{elP}

γ - C_{el}/T
$c_{el}/(N_0 k_B T_e)$ (odst. 4.3)
$g_e/2mc$ - elektronový gyromagnetický poměr
tenzor deformačního potenciálu
Sommerfeldova konstanta

γ_G - Grüneisenova konstanta

γ_N - jaderný gyromagnetický poměr

$\Gamma(x)$ - Γ-funkce

δ - charakteristická délka GL teorie

Δ - parametr zakázaného pásu
asymetrie dvoujámového potenciálu

ΔE_z - energetická vzdálenost hladin Zeemannova multipletu

$\Delta\varphi$ - fázový rozdíl

Δ_k - parametr zakázaného pásu

Δ_0 - amplituda tunelování

ΔM - izotopický hmotnostní rozdíl

ε - energie, kinetická energie
energie částice, kvazičástice
dielektrická konstanta

$\bar{\varepsilon}$ - střední hodnota energie částice, kvazičástice, harmonického oscilátoru

ε_i - energie částice v i-tém kvantovém stavu

$\varepsilon_k(\mathbf{k})$ - kinetická energie elektronu nad elektrochemickým potenciálem

ε_0 - minimální energie částice

ζ - Riemannova ζ-funkce
konstanta ohřevu vířivými proudy
demagnetizační činitel
parametr plnění

η - viskozita
$(V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ - parametr asymetrie gradientu elektrického pole

ϑ - úhel precese

Θ - Debyeova teplota

κ - Ginzburgův-Landaův parametr
Korringova konstanta
cirkulace

κ_0 - kvantum cirkulace
poměr hloubky vniku a koherenční délky

λ - vlnová délka
Londonova hloubka vniku
tepelná vodivost
koeficient tepelné vodivosti

λ_{el} - elektronová tepelná vodivost

λ_L - fononová tepelná vodivost

μ - chemický potenciál
permeabilita
$|\mu|$
Fermiho hladina při T=0

μ_B - Bohrův magneton

$\mu_{I,I}$ - jaderný magnetický moment

μ_N - jaderný magneton

μ_r - efektivní hmotnost rotonu
relativní permeabilita

μ_0 - permeabilita vakua

μ - magnetický moment

μ_I - magnetický moment atomu

ν - kmitočet *(viz poznámku na konci seznamu symbolů)*

ξ - koherenční délka

Ξ - Leggettův úhel

ρ - hustota (měrná hmotnost)
měrný odpor

$\rho(\omega)$ - funkce rozdělení oscilátorů (Debye)

$\rho_f=\rho-\rho_0$ - teplotně závislá složka měrného odporu

ρ_n - hustota normální složky

ρ_s - hustota supratekuté složky

ρ_0 - měrný zbytkový (aditivní) elektrický odpor

σ - vodivost
tenzor lokálního napětí
entropie (kap. 3)
spinová proměnná

$\sigma(\omega)$ - komplexní elektrická vodivost

σ_n - komplexní elektrická vodivost v normálním stavu

τ - relaxační doba
délka pulzu
časová konstanta

φ - fáze vlnové funkce

$\varphi(r)$ - potenciál časově neproměnného elektrického pole

Φ - magnetický tok

Φ_0 - kvantum magnetického toku

χ_0 - statická susceptibilita

Ψ - vlnová funkce
parametr pořádku

ω - kruhová frekvence (úhlový kmitočet)

ω_D - Debyeův kruhový kmitočet

ω_e - frekvence cyklotronové rezonance

ω_f	-	fononový kmitočet
ω_0	-	Larmorův kmitočet rezonanční kmitočet
ω_1	-	úhlová rychlost vektoru magnetizace
Ω	-	úhlová rychlost
$\Omega_A(T)$	-	Leggettův kmitočet v ^{3}HeA
$\Omega_B(T)$	-	Leggettův kmitočet v ^{3}HeB

Poznámka
Z technických příčin se redakci nepodařilo graficky odlišit malé latinské v psané kurzivou a řecké v.

Autoři jednotlivých částí:

1. RNDr. R. S. Šafrata, CSc.
2. RNDr. Zdeněk Janů, CSc.
3. RNDr. Ladislav Skrbek, CSc.

4.1. Prof. RNDr. Bedřich Sedlák, DrSc.
4.2. Doc. RNDr. Jiří Englich, DrSc.
4.3. Doc. RNDr. Miloš Rotter, CSc.
4.4. RNDr. Miloš Trhlík, CSc.

5. Miroslav Koláč, DrSc.

1. ÚVOD

Jsou dva základní jevy, které patří do oblasti fyziky nízkých teplot - supratekutost a supravodivost. Kromě toho se do ní někdy zahrnují i jevy magnetické, elektrické a tepelné, málo výrazné při vyšších teplotách anebo se tam vůbec nevyskytující. Tepelný pohyb atomů a molekul v látkách je tím aktivnější, čím je jejich teplota vyšší. Při vyšších teplotách jsou často různé jemné efekty, způsobené nízkoenergetickými interakcemi, zastíněny tímto tepelným pohybem. Někdy je energie tepelného pohybu tak velká, že znemožní zvláštní projevy takových jevů vůbec. Proto se fyzici snaží již téměř dvě století snižovat teplotu zkoumaných objektů. Prvotní snahou při tomto počínání je snížit vliv tepelného pohybu. Něčím navíc byl na této cestě objev supratekutosti (1908) a supravodivosti (1911).

V jaké teplotní oblasti je umístěna fyzika nízkých teplot? Pro technika jsou nízké teploty teploty pod 0 °C, hlubokým ochlazením dochází k teplotám o několik desítek stupňů níže. Takové teploty jsou pro fyzika nízkých teplot nezajímavé. Historicky vzato vznikla moderní kryofyzika na počátku tohoto století zkapalněním helia, tj. dosažením 4 K. Supratekutost a supravodivost byly do té doby neznámé jevy, nepředpokládané ani teoretiky s bujnou fantazií. Postupem doby a úsilím mnohých se postupně hranice mezi fyzikou nízkých teplot a ostatními fyzikálními obory stále rozmývá. Například objev vysokoteplotní supravodivosti posunul typicky nízkoteplotní makroskopický kvantový jev do okolí 160 K; mnozí fyzici doufají, že se tato hranice brzy ještě zvýší.

Připusťme tedy, že je dnešní nestabilní hranice nízkých teplot 164 K, při níž existuje supravodivost v komplikované sloučenině rtuti, barya, vápníku, mědi a kyslíku, podrobené tlaku. Absolutní dolní hranice nízkých teplot je 0 K, podle třetího termodynamického principu nedosažitelná. Jaká je současná experimentálně dosažená - také nestabilní - dolní hranice nízkých teplot? Je to teplota 280 pK, na niž byla ochlazena jádra rhodia.

Hovoří se i o záporných absolutních teplotách, jež byly skutečně realizovány. Připomeňme ovšem, že kladné a záporné teploty na sebe spojitě navazují v nekonečně vysokých teplotách: teploty $+\infty$ K a $-\infty$ K jsou z hlediska fyzikálního stavu daného objektu totožné. U absolutní nuly jsou teploty "+0 K" a "-0 K" teploty naprosto rozdílné, protože jsou při nich stavy daného objektu maximálně odlišné. Ale stejně tak, jak je obtížné dostat se do blízkosti absolutní nuly v oblasti kladných teplot, je stejně obtížné (ne-li obtížnější) přiblížit se k ní v oboru teplot záporných. Současná nejnižší dosažená v oboru záporných teplot je teplota -750 pK, na niž byl ochlazen také systém jader rhodia.

Určité typické oblasti v nízkoteplotním oboru jsou v podstatě určeny metodami jejich dosahování. Teploty v okolí 77 K poskytuje kapalný dusík, teploty od 14 do 20 K kapalný vodík; teploty od 1 K do 4 K se dosahují v lázni kapalného ^{4}He, 0,3 - 1 K v lázni kapalného ^{3}He, 2 - 300 mK v lázni jejich směsi pomocí tzv. rozpouštěcích refrigerátorů. Teplot pod 1 mK, tj. v mikrokelvinové, nanokelvinové a pikokelvinové oblasti se dosahuje adiabatickou demagnetizací soustavy atomových jader.

Jak už jsme uvedli, je na jedné straně pro fyziku nízkých teplot charakteristické studium některých specifických makroskopických kvantových jevů a tradičně i výzkum jevů tepelných při nízkých teplotách. Na straně druhé zkoumá např. fyzika magnetismu či polovodičů sobě vlastní jevy i při teplotách nižších než 1 K - za fyziku nízkých teplot v užším slova smyslu to nepovažujeme, i když se těmito jevy kdysi také zabývala. Postupně vrůstají do jiných fyzikálních oborů. I supravodivost, patřící svými kořeny, základními pojmy a principy do kryofyziky, se jí pomalu "odcizuje". Kráčí cestou, kterou prošly Faradayovy zákony od fyziky k elektrickým motorům a generátorům.

Fyzika nízkých teplot přivedla na svět nejeden nový fyzikální směr, obohatila se jeho principy a nechává ho (nic jiného jí vlastně nezbývá) dále rozvíjet samostatně nebo v lůně jiných oborů. Připomeňme Hallův kvantový jev, další mezoskopické jevy - a v poslední době jednoelektronovou elektroniku s perspektivou další generace superrychlé elektroniky se supervysokou integrací.

Kryofyzika je unikátní tím, že experimentuje v podmínkách, jaké - podle našich dosavadních znalostí - nikde jinde ve vesmíru přirozeně neexistují. Zatímco se přírodě podařilo vytvořit teploty extrémně vysoké, pro nás zatím nedosažitelné tlaky, řetězovou jadernou syntézu a plazma extrémních charakteristik, nikde nesnížila entropii natolik, aby dosáhla teplot nižších než 3 K. Z tohoto hlediska je náš vědní obor výrazným projevem lidských schopností a pronikavosti lidského intelektu.

U nás se fyzika nízkých teplot rozvíjí od r. 1960, kdy bylo v naší zemi poprvé zkapalněno helium. Její poznávací význam a užitek pro jiné fyzikální a technické obory se projevil založením specializovaných laboratoří a také katedry fyziky nízkých teplot na Matematicko-fyzikální fakultě Univerzity Karlovy. V průběhu let bylo v nich dosaženo i několika světově uznávaných výsledků.

V následujícím seznamu literatury jsou uvedeny základní publikace, které mohou posloužit k souběžnému nebo dalšímu studiu.

Na závěr bych chtěl se svými spoluautory vyjádřit dík paní Evženii Doušové za kvalitní a přesné zhotovení obrázků, paní Jitce Hankeové a paní Cecílii Tiché za významnou pomoc při přípravě textu k tisku.

Přeji studentům a jiným čtenářům skript stejné potěšení, jaké měli při jejich přípravě všichni, co se na ní podíleli.

LITERATURA

M. Rotter, Fyzikální základy a technika nízkoteplotního experimentu, SPN, Praha 1982 (skriptum MFF UK)
J. Jelínek, Z.Málek, Kryogenní technika, SNTL, Praha 1982
Š. Jánoš, Fyzika nízkych teplot, Alfa, Bratislava 1980
S. Takács, L. Cesnak, Supravodivosť, Alfa, Bratislava 1979
M. Odehnal, Supravodivost a jiné kvantové jevy, Academia, Praha 1992

J. Wilks, The Properties of Liquid and Solid Helium, Clarendon Press, Oxford 1965
W. E. Keller, Helium-3 and Helium-4, Plenum Press, New York 1969
J. Wilks, An Introduction to Liquid Helium, Clarendon Press, Oxford 1970
K. H. Bennemann, J. B. Ketterson, ed., The Physics of Liquid and Solid Helium, Part I and Part II, John Wiley & Sons, New York 1976
R. P. Hudson, Principles and Application of Magnetic Cooling, North-Holland Publishing Co., Amsterdam 1972
O. V. Lounasmaa, Experimental Principles and Methods below 1K, Academic Press, London 1974
F. Pobell, Matter and Methods at Low Temperatures, Springer Verlag, Berlin 1992
H. M. Rosenberg, Low Temperature Solid State Physics, Clarendon Press, Oxford 1965

2. SUPRAVODIVOST

2.1. ÚVOD DO SUPRAVODIVOSTI

Supravodivost objevil v roce 1911 holandský fyzik *Heike Kamerlingh Onnes*, který při měření teplotní závislosti stejnosměrného elektrického odporu rtuti zjistil, že odpor při teplotě 4,2 K náhle klesá na neměřitelně malou hodnotu. Úspěšná mikroskopická teorie, která tento jev vysvětlila, však vznikla až v roce 1957. Již Kamerlingh Onnes zjistil, že kromě kritické teploty T_c existuje v supravodiči i kritická hustota stejnosměrného proudu j_c, při jejímž překročení vzorek přejde do normálního stavu. Později bylo objeveno, že existuje i kritická magnetická indukce, označovaná B_c. V roce 1933 zjistili Meissner a Ochsenfeld, že magnetické pole je z jejich supravodivých vzorků vždy vytlačeno a že supravodič je tedy *ideálně diamagnetický*. Tuto vlastnost ideální vodič, s nímž byla do té doby supravodivost spojovaná (jeho měrný elektrický odpor je roven nule), nemá. V padesátých letech vytvořili Ginzburg a Landau *fenomenologickou teorii supravodivosti*, která vychází z Landauovy teorie fázových přechodů II. druhu. Přechod z normálního stavu do supravodivého v nulovém vnějším magnetickém poli je právě takovým přechodem.

Ginzburg a Landau zavedli ve své teorii *efektivní vlnovou funkci "supravodivých" elektronů*, s níž můžeme zacházet podobně jako s vlnovými funkcemi v kvantové mechanice. I její význam je podobný. Druhá mocnina její absolutní hodnoty je rovna polovině hustoty "supravodivých" elektronů. V roce 1950 zjistil Serin, že kritická teplota různých supravodivých izotopů daného prvku se liší, že je přibližně nepřímo úměrná druhé odmocnině atomové hmotnosti izotopu. To přivedlo teoretické fyziky Fröhlicha a Bardeena k myšlence, že supravodivost souvisí s interakcí mezi vodivostními elektrony a fonony. Mikroskopickou teorii supravodivosti vytvořili v roce 1957 Bardeen, Cooper a Schrieffer. Po nich se tato teorie zkráceně nazývá *teorie BCS*. Rok předtím ukázal Cooper, že mezi dvěma vodivostními elektrony v kovu, jejichž energie leží v pásu širokém $\hbar\omega_D$ okolo Fermiho energie (ω_D je Debyeův úhlový kmitočet) a které mají stejně velké, ale navzájem opačné hybnosti a opačné spiny, může vzniknout prostřednictvím interakce mezi elektrony a fonony přitažlivá vazba. Do té doby se předpokládalo, že mezi dvěma elektrony v kovu nemůže tato přitažlivá vazba nastat vzhledem k jejich Coulombovu odpuzování. Celková energie vázaného páru elektronů, po Cooperovi nazývaného také Cooperův pár, je tak menší než energie elektronů, které jsou volné. Proto je supravodivý stav, pokud může vzniknout, energeticky výhodnější než normální stav. Cooperův pár má spin rovný nule, a proto se chová podobně jako boson. Všechny Cooperovy páry v supravodiči jsou ve stejném stavu. *Rozměry Cooperova páru jsou makroskopické*, desítky až stovky nm (při teplotě, magnetickém poli a proudové hustotě dostatečně menší než jejich kritické hodnoty), a v objemu odpovídajícímu jeho rozměrům je řádově milión těžišť dalších Cooperových párů. Díky jejich *silnému překrytí* jsou v *koherentním stavu*, v jakém je například světlo vysílané laserem.

Supravodivost poskytla široké pole působnosti nejenom pro teoretickou a experimentální fyziku, ale i pro celou řadu aplikací. Nejznámější jsou patrně supravodivé magnety, umožňující vytvořit časově a prostorově vysoce stálá a silná magnetická pole.

Využití supravodivosti mnohonásobně snižuje příkon zařízení ve srovnání s normálními elektromagnety a současně podstatně zmenšuje jejich rozměry a hmotnost.

V roce 1962 předpověděl 22letý anglický doktorand z Mondovy laboratoře v Cambridge B. D. Josephson *tunelování Cooperových párů* mezi dvěma supravodiči oddělenými tenkou dielektrickou bariérou. Tento jev se později stal známý jako Josephsonovo tunelování. Na jeho základě je možné postavit měřící přístroje s citlivostí sahající až k samé fyzikální hranici - Heisenbergovým relacím neurčitosti. Mohl být tento jev teoreticky předpovězen dříve? Sotva, spíše o pět nebo deset let později. Mohl být objeven experimentálně? Ano, v roce 1932 zjistili Holm a Meissner, že kontaktní potenciál mezi dvěma kovy vymizí, stanou-li se oba supravodivými. To je důsledek supravodivého tunelování. V roce 1952 Meissnerova studentka Dietrichová zjistila, že odpor mezi dvěma zoxidovanými tantalovými elektrodami pod jistou teplotou zanikne, přičemž při větších proudech při nižších teplotách. V roce 1961 Giaever a Megerle pozorovali supravodivý proud v jednom ze svých vzorků, přisoudili ho však zkratu mezi elektrodami. Zkrátka experimentátoři ani teoretici nebyli v té době na tunelování Cooperových párů duševně připraveni.

Josephson objasnil celou řadu jevů, které spojují elektromagnetismus a supravodivost. Umožnil nový pohled na uspořádání na velkou vzdálenosť a pozorování kvantových jevů v makroskopickém měřítku. Tyto jevy spojují jednoduše měřitelné fyzikální veličiny s některými základními fyzikálními konstantami. Za svou předpověď dostal v roce 1964 Nobelovu cenu. Oblast fyziky zabývající se těmito jevy se nazývá *slabou supravodivostí*, neboť vazebná energie Cooperových párů je v oblasti Josephsonova přechodu o několik řádů menší než v "objemu" a některé veličiny, jako je hloubka vniku magnetického pole do supravodiče v oblasti přechodu, naopak o několik řádů větší.

Po Josephsonově objevu se začalo rychle experimentovat. Rowell dokázal vliv magnetického pole na kritický proud přechodu a Shapiro existenci schodů na voltampérových charakteristikách. Schody jako důsledek autodetekce pozoroval Fiske. Mikrovlnné záření generované přechodem pozoroval Janson, násobení kmitočtů Shapiro, směšování kmitočtů Grimes a Shapiro a poměr e/h změřil Langenberg. Jaklevic, Lambe, Silver a Mercereau byli prvními, kdo ukázali *kvantovou interferenci* mezi dvěma paralelně spojenými Josephsonovými tunelovými přechody. Když měnili magnetický tok v supravodivé smyčce, zjistili, že proud tekoucí oběma přechody osciluje s periodou rovnou kvantu magnetického toku. Tyto oscilace vznikají interferencí makroskopických vlnových funkcí na přechodech podobně, jako vznikají světlé a tmavé proužky interferencí dvou koherentních světelných svazků. Tento jev "supravodivé kvantové interference" tvoří základ celé fyziky slabé supravodivosti. Následoval rychlý rozvoj teorie. Ambegaokar a Baratoff vypočetli závislost kritického proudu na teplotě a McCumber voltampérové charakteristiky přechodu.

Na základě Josephsonových jevů je možné postavit vysoce citlivé *detektory* milimetrového a submilimetrového elektromagnetického *záření*, používané v radioastronomii, velmi přesné napětové normály atd. Dalším prvkem, založeným na Josephsonových jevech, je *skvid* (supravodivý kvantový interferenční detektor). Skvid je v podstatě převodník magnetického toku na napětí. Můžeme jím měřit všechny veličiny, které umíme převést na magnetické pole.

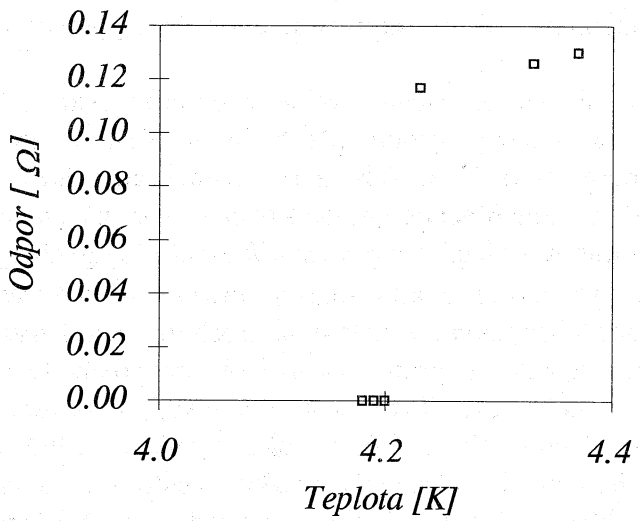
Od 60. let vznikla celá řada skvidových přístrojů, jak laboratorních, tak i komerčních. Nejčastěji jsou používány ve fyzice, biomagnetismu, astronomii, geofyzice, gravimetrii a komunikačních systémech.

2.1.1. Elektrický odpor

Elektrický odpor většiny kovů a slitin klesá s klesající teplotou téměř lineárně, přibližně až do teploty $\Theta/3$, kde Θ je Debyeova teplota, která souvisí s horní mezí kmitočtového spektra fononů v pevné látce a je typicky stovky Kelvinů. Pod $\Theta/3$ měrný odpor $\rho_f(T)$ klesá s klesající teplotou jako T^5. Tato část odporu pochází z rozptylu elektronů na fononech. Rozptyl na poruchách krystalové mřížky, který je v podstatě nezávislý na teplotě, vede k aditivnímu měrnému odporu ρ_0. Celkový měrný odpor je tedy

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_f(T). \tag{2.1}$$

Nicméně představy o vodivosti kovů na počátku století, kdy byla supravodivost objevena, byly trochu jiné. Elektrony se měly pohybovat jako molekuly plynu s tepelnými rychlostmi a Boltzmannovým rozdělením a elektrický odpor měl být důsledkem jejich vzájemných srážek. Proto by při teplotě rovné absolutní nule, kdy pohyb elektronů ustane a ustanou i jejich vzájemné srážky, měl být měrný odpor kovu rovný nule. Měli bychom ideální vodič s $\rho = 0$. Vhodným materiálem, který je možné jednoduše destilací připravit ve velmi čistém stavu, je rtuť. V roce 1911 objevil H. Kamerlingh Onnes supravodivost, když při měření teplotní závislosti stejnosměrného elektrického odporu rtuti zjistil, že při teplotě 4,2 K odpor náhle klesá na neměřitelně malou hodnotu (obr. 2.1) [ONN11].



Obr. 2.1. Závislost odporu vzorku rtuti na teplotě, jak ji pozoroval Kamerlingh Onnes.

Postupně byla supravodivost objevena i u dalších kovů, slitin, intermetalických sloučenin, polovodičů a polymerů. Dnes známe tisíce supravodivých materiálů. Dobrými supravodiči jsou ty kovové materiály, které jsou v normálním stavu špatnými vodiči a nejsou magnetické, např. Nb, Pb, zatímco dobré vodiče jako Au, Pt, Cu nejsou supravodivé ani při teplotách krystalové mřížky 40 μK. Pokud vůbec supravodivé jsou, pak až při teplotách nižších než 10 nK, jak vyplývá z teoretických výpočtů a extrapolací experimentů. Přehled kritických teplot supravodivých prvků je v tabulce 2.1 a dalších materiálů v tabulce 2.2.

Tab. 2.1. Přehled supravodivých prvků a jejich kritických teplot T_c [K] při normálním tlaku

H																	He
Li	Be 0,03											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al 1,2	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti 0,4	V 5,3	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn 0,9	Ga 1,1	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr 0,6	Nb 9,2	Mo 0,9	Tc 8,2	Ru 0,5	Rh	Pd	Ag	Cd 0,5	In 3,4	Sn 3,7	Sb	Te	J	Xe
Cs	Ba	La 5,9	Hf 0,1	Ta 4,5	W 0,01	Re 1,7	Os 0,7	Ir 0,1	Pt	Au	Hg 4,2	Tl 2,4	Pb 7,2	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Ku														

Tab. 2.2. Materiály s vysokými kritickými teplotami.

Materiál	T_c [K]
Nb_3Ge	23,2
Nb_3Al	17,5
V_3Si	17,1
NbN	16,0
V_3Ga	16,5
$Pb_1Mo_{5.1}S_6$	14,4
La_2In	10,4

Tab. 2.3. Fullereny

Materiál	T_c [K]
Ba_6C_{60}	7
K_3C_{60}	18,5-19,7
Rb_3C_{60}	27,5-30
$RbCs_2C_{60}$	12-17

Tab. 2.4. Vysokoteplotní supravodiče - kupráty

Materiál	T_c [K]
$Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$	32
$La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$	39
$YBa_2Cu_3O_{6.67}$	60
$Tl_{0.5}Pb_{0.5}Sr_4Cu_2CO_3O_7$	71
$YBa_2Cu_4O_8$	82
$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$	89
$YBa_2Cu_3O_7$	92
$Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$	99
$(Bi_{1.6}Pb_{0.4})Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$	107
$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_8$	125
$HgBa_2Ca_2Cu_3O_8$	134

Jak změřit "neměřitelně" malý odpor supravodiče? Taková měření se dělají nepřímo. V supravodivé cívce se indukuje proud a měří se časová závislost magnetického pole v cívce. Pole exponenciálně klesá s časovou konstantou $\tau = L / R$, kde L je indukčnost cívky a R její odpor. Tato měření ukázala, že odpor v supravodivém stavu je více než 10^{16} krát menší než v normálním stavu.

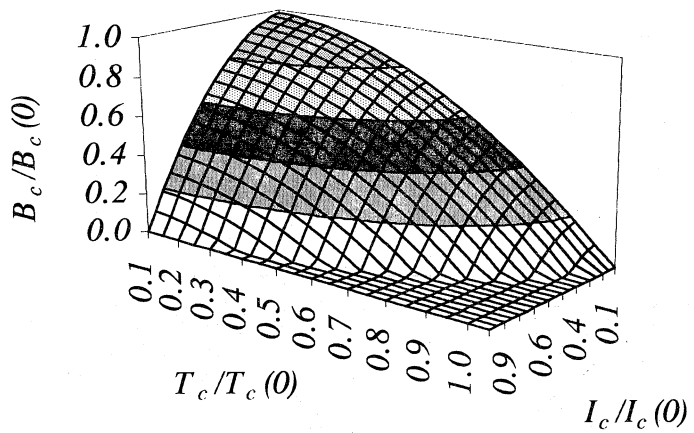
2.1.2. Kritické parametry

Teplota T_c, při níž vzorek přechází z normálního stavu do supravodivého, se nazývá *kritickou teplotou*. Chemicky čisté materiály mají šířku přechodu menší než 10 μK. S rostoucím znečištěním šířka přechodu rychle roste. Magnetické příměsi na rozdíl od nemagnetických mají na snížení kritické teploty silný vliv.

Již Kamerlingh Onnes tušil, že by vnější magnetické pole mohlo způsobit vznik odporu v supravodiči. V tehdy dostupných polích však žádný vliv nezjistil. Později se ukázalo, že skutečně existuje *kritická magnetická indukce*, $B_c(T)$, při jejímž překročení vzorek přechází ze supravodivého do normálního stavu. Tato indukce je závislá na teplotě,

$$B_c(T) = B_c(0)\left[1-\left(T / T_c\right)^2\right], \tag{2.2}$$

kde $B_c(0)$ je kritická indukce magnetického pole při teplotě 0 K (obr. 2.2).



Obr. 2.2. Závislost kritického magnetického pole a kritické proudové hustoty na teplotě.

Elektrický proud tekoucí supravodičem budí magnetické pole, a proto existuje i *kritická hustota supravodivého proudu* j_c.

Supravodivost tedy zaniká buď v poli větším než B_c u supravodičů 1. druhu nebo v poli B_{c2} u supravodičů 2. druhu nebo při teplotě vyšší než je kritická teplota T_c při kritické proudové hustotě větší než j_c. Supravodiče 1. druhu, které magnetické pole úplně vytlačují ze svého objemu, mají kritické pole menší než 0,1 T. Supravodiče 2. druhu, do kterých magnetický tok vniká po kvantech, jsou supravodivé i v mnohem vyšších polích. Proto je lze použít k výrobě elektromagnetů pro magnetická pole až 20 T.

Zatímco kritická teplota a kritické pole se relativně nemění se strukturou slitin a sloučenin daného složení, kritický proud silně závisí na mikrostruktuře krystalových poruch v materiálu a mění se od 10^6 až do 10^{10} A m^{-2}.

2.1.3. Ideální vodivost a supravodivost

Supravodivost byla původně spojovaná s ideální vodivostí, při níž je elektrický odpor roven nule při teplotě menší než kritická. V případě ideální vodivosti se bude vodič chovat v proměnném vnějším magnetickém poli **B** tak, jak vyplývá z první Maxwellovy rovnice

$$\mathrm{rot}\mathbf{E} = -\partial \mathbf{B}/\partial t \tag{2.3}$$

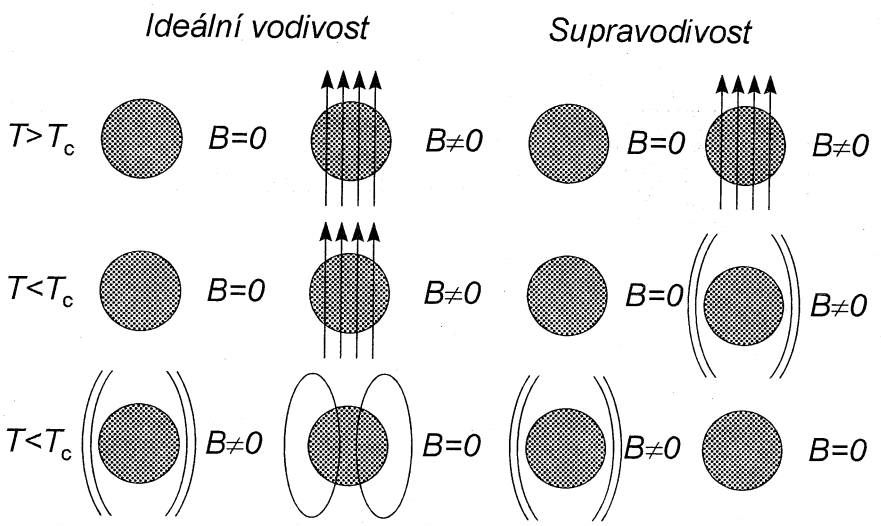
a z Ohmova zákona

$$\mathbf{E} = \rho \mathbf{j}, \tag{2.4}$$

kde ρ je měrný odpor. Pro ideální vodič s nulovým odporem dostaneme

$$\partial \mathbf{B}/\partial t = 0, \tag{2.5}$$

neboli $\mathbf{B}(t) = konst$. V případě ideální vodivosti se tedy magnetická indukce v čase nemění. Přechod mezi ideální a normální vodivostí není v nenulovém vnějším magnetickém poli vratný (obr. 2.3). Termodynamická měření však nebyla s tímto výsledkem ve shodě a svědčila o tom, že přechod vratný je. Protože Kamerlingh Onnes a Tuyn v roce 1923 zjistili, že $\partial \mathbf{B}/\partial t = 0$, v souladu s představami o ideální vodivosti, věřilo se dále, že supravodivý stav je stav s ideální vodivostí.



Obr. 2.3. Rozdíl mezi ideální vodivostí a supravodivostí.

2.1.4. Meissnerův jev

V roce 1933 zjistili Meissner a Ochsenfeld, že jsou siločáry magnetické indukce rovnoběžné s povrchem supravodivého vzorku [MEI33]. To znamená, že uvnitř vzorku v supravodivém stavu je nejenom $dB/dt = 0$, ale i $B = 0$. Tím definitivně padly představy, že supravodivost je ideální vodivost, protože ideální vodivost je nutnou, ale ne postačující podmínkou k existenci ideálního diamagnetismu. Na mikroskopické vysvětlení tohoto jevu však bylo nutné počkat až do roku 1957.

Meissnerův jev můžeme popsat ekvivalentními výroky:

$\Rightarrow$ Indukce magnetického pole uvnitř vzorku v supravodivém stavu je rovna nule nezávisle na pořadí snížení magnetického pole a teploty pod jejich kritické hodnoty.

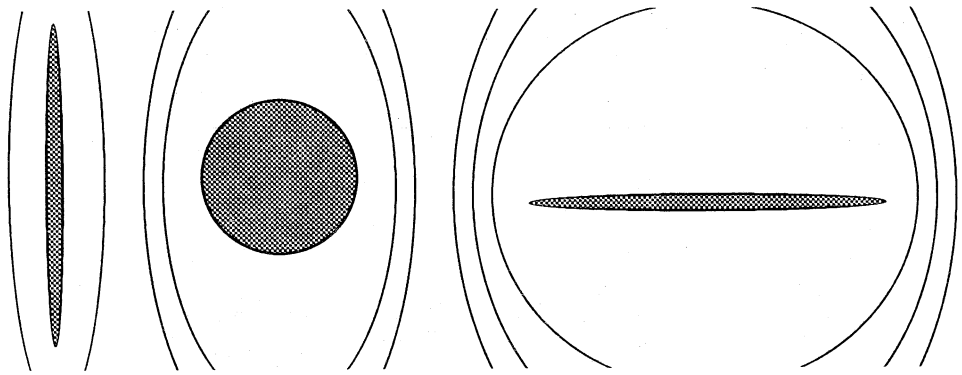
$\Rightarrow$ Supravodič je v supravodivém stavu ideální diamagnetikum.

$\Rightarrow$ Magnetické pole je ze supravodiče v supravodivém stavu vždy vytlačeno.

Je nutné poznamenat, že v tomto případě hovoříme o masivních supravodičích prvního druhu s demagnetizačním činitelem rovným nule.

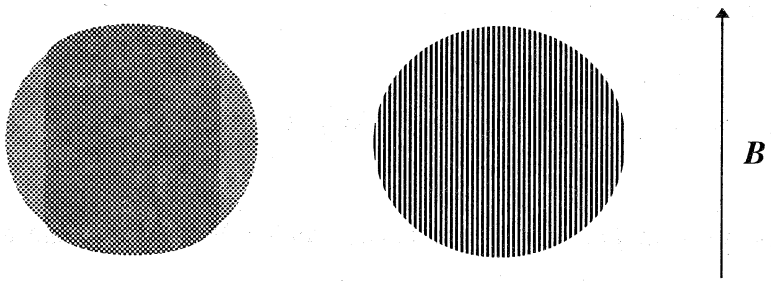
2.1.5. Demagnetizační činitel

Magnetická indukce na povrchu vzorku, který má nenulovou susceptibilitu, závisí na jeho tvaru a orientaci vzhledem k vnějšímu magnetickému poli, protože vzorek vnější pole deformuje (obr. 2.4). Zatímco tenká dlouhá jehla orientovaná ve směru siločar magnetického pole má demagnetizační činitel téměř rovný nule, koule má demagnetizační činitel 1/3 a deska orientovaná kolmo k poli 1.



Obr. 2.4. Demagnetizační činitel typických těles.

Co se stane v případě, že demagnetizační činitel měřeného supravodiče nebude rovný nule? Pak hodnota magnetické indukce na povrchu vzorku bude větší než indukce v homogenní oblasti, kde ji měříme, a stanovená hodnota kritického magnetického pole bude menší. Kolem rovníku koule by měl ve vnějším poli **B** takovém, že $2B_c / 3 < |\mathbf{B}| < B_c$, existovat pás s normální fází. Ve skutečnosti vznikne laminární struktura, která je energeticky výhodnější a kterou nazýváme *mezistavem* (obr. 2.5).



Obr. 2.5. Normální pás kolem rovníku (vlevo) a mezistav (vpravo), který ve skutečnosti vznikne. Supravodivé oblasti jsou tmavé.

2.1.6. Rovnice Londonů - elektrodynamika supravodivého stavu

K popsání Meissnerova jevu navrhli v roce 1934 bratří Londonové doplnit Maxwellovy rovnice vztahy, které tento jev fenomenologicky popisují [LON35]. Je-li odpor v supravodivém stavu rovný nule, potom časová derivace hybnosti vodivostních elektronů je rovna síle dané intenzitou elektrického pole **E**,

$$d\mathbf{p} / dt = e\mathbf{E}. \tag{2.6}$$

Časová derivace hustoty elektrického proudu je proto

$$d\mathbf{j} / dt = \frac{en_s}{m} d\mathbf{p} / dt = \frac{e^2 n_s}{m} \mathbf{E}, \tag{2.7}$$

kde n_s je hustota supravodivých elektronů, e náboj elektronu a m jeho hmotnost. Dosazením do první Maxwellovy rovnice dostaneme

$$\frac{m}{e^2 n_s} \mathrm{rot}\, \partial\mathbf{j} / \partial t = -\partial\mathbf{B} / \partial t. \tag{2.8}$$

Derivace druhé Maxwellovy rovnice podle času je

$$\mathrm{rot}\, \partial\mathbf{B}/\partial t = \mu_0 \partial\mathbf{j}/\partial t \ . \tag{2.9}$$

Dosazením rovnice (2.9) do (2.8), na kterou jsme použili rotaci, dostaneme

$$\frac{m}{en_s \mu_0} \mathrm{rot}\, \mathrm{rot}\, d\mathbf{B}/dt = -d\mathbf{B} / dt. \tag{2.10}$$

Protože div**B** = 0, můžeme napsat

$$\lambda^2 \nabla^2 d\mathbf{B} / dt = d\mathbf{B} / dt, \tag{2.11}$$

kde

$$\lambda^2 = \frac{m}{e^2 n_s \mu}. \tag{2.12}$$

V jednorozměrném případě má rovnice (2.11) řešení

$$dB(x) / dt = dB(0) / dt . \exp(-x / \lambda). \tag{2.13}$$

Protože uvnitř supravodivého materiálu nejenom $dB(x)/dt \to 0$ ale i $B(x) \to 0$, neboť magnetické pole je ze supravodivého materiálu vytlačeno, navrhli bratří Londonové rovnici (2.13) změnit na

$$B(x) = B(0).\exp(-x/\lambda), \tag{2.14}$$

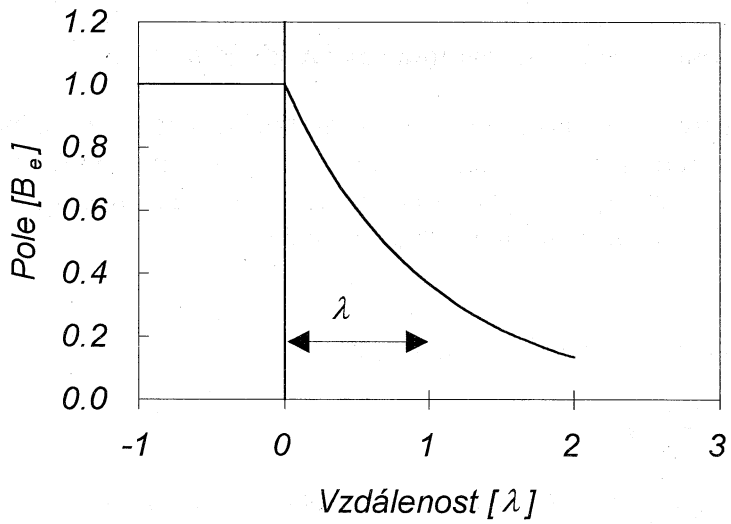
kde λ je Londonova hloubka vniku magnetického pole. Nyní z rovnice (2.9) dostaneme

$$\mu_0 \lambda^2 \mathrm{rot}\mathbf{j} = \mathbf{B} \tag{2.15}$$

a použitím vektorového magnetického potenciálu, $\mathrm{rot}\mathbf{A} = \mathbf{B}$, můžeme napsat

$$\mu_0 \lambda^2 \mathbf{j} = -\mathbf{A}. \tag{2.16}$$

Tato rovnice, která popisuje *ideální diamagnetismus*, se spolu s rovnicí (2.7), jež popisuje *ideální vodivost*, nazývají *rovnicemi Londonů*.



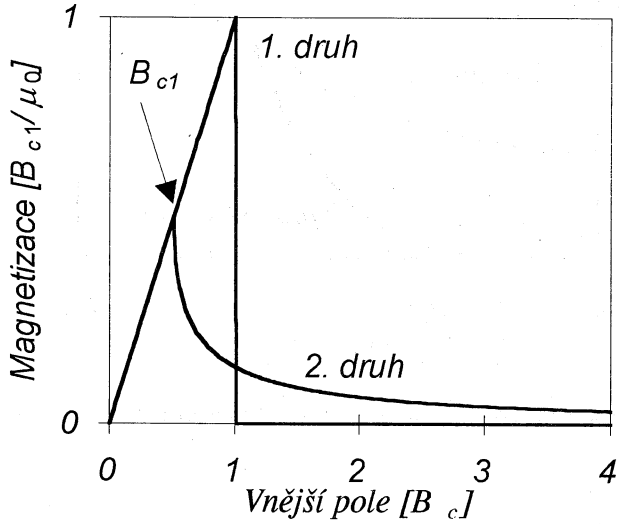
Obr. 2.6. Magnetické pole vnikající do supravodivého materiálu exponenciálně klesá s charakteristickou délkou nazývanou Londonova hloubka vniku.

2.1.7. Magnetické vlastnosti supravodičů - supravodiče 1. a 2. druhu

V roce 1936 měřil Šubnikov se svými spolupracovníky magnetizační křivky slitin PbTl a PbIn. Do té doby změřené magnetizační křivky odpovídaly ideálnímu diamagnetismu, neboli úplnému Meissnerovu jevu, protože měřené vzorky byly dlouhé a tenké, orientované rovnoběžně s polem, aby jejich demagnetizační činitel byl co nejmenší. Šubnikovovy výsledky ukazovaly, že jejich vzorky nepřecházejí ze supravodivého stavu do normálního stavu náhle, tak jako vzorky s úplným Meissnerovým jevem, ale zachovávají si jistý diamagnetismus až do vysokých polí, a že v okolí horního kritického pole B_{c2} nejsou magnetizační křivky vratné. Dobře vyžíhané vzorky však měly křivky vratné (bez hystereze).

Supravodiče s *úplným Meissnerovým jevem* nazýváme *supravodiči 1. druhu*. Supravodivost v nich náhle zanikne při překročení kritického magnetického pole B_c. V *supravodičích 2. druhu* je Meissnerův jev úplný až do *dolního kritického pole* B_{c1}. Pak magnetizace vzorku klesá až zanikne spolu se supravodivostí v poli B_{c2}, kterému říkáme *horní kritické pole*. Oblast mezi dolním a horním kritickým polem, ve které není

Meissnerův jev úplný, nazýváme *smíšeným stavem*. Základy k vysvětlení chování supravodičů 2. druhu položil Abrikosov, který předpověděl pronikání magnetického pole do supravodiče ve tvaru vírů, jejichž jádrem je normální oblast obklopená supravodivým proudem [ABR57].



Obr. 2.7. Magnetické vlastnosti supravodičů 1. a 2. druhu.

2.1.8. Termodynamické vlastnosti supravodičů

a) Kondenzační energie supravodivé fáze

Gibbsova volná energie supravodiče ve vnějším magnetickém poli $\mathbf{B}_e$ je

$$G = U - TS - V\int_0^{B_e} \mathbf{M}\cdot d\mathbf{B}, \tag{2.17}$$

kde U je vnitřní energie, T je absolutní teplota, S je entropie, V je objem vzorku a $\mathbf{M}$ je jeho magnetizace. Objemová hustota energie normální fáze, $g_n = G/V$, na vnějším magnetickém poli prakticky nezávisí, protože relativní permeabilita supravodičů v normálním stavu je $\mu_r \approx 1$, tedy $|\mathbf{M}| \approx 0$. Pak

$$g_n(\mathbf{B}) = g_n(0). \tag{2.18}$$

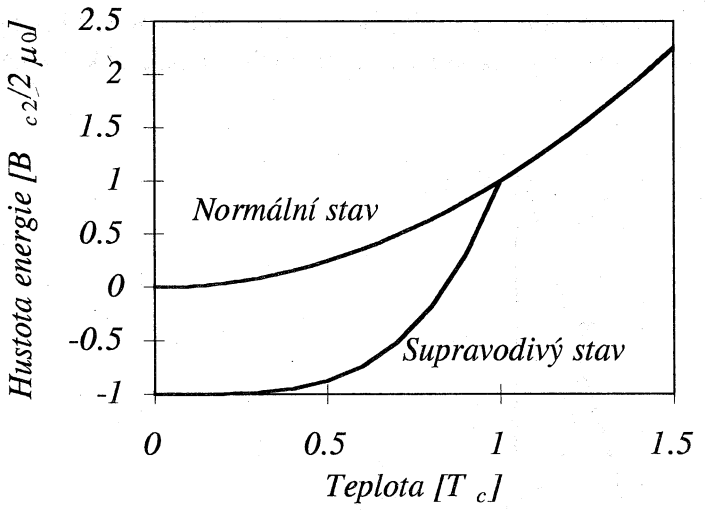
Hustota energie supravodivé fáze je

$$g_s(\mathbf{B}_e) = g_s(0) - \int_0^{\mathbf{B}_e} \mathbf{M}\cdot d\mathbf{B} = g_s(0) - \mathbf{B}_e^2/2\mu, \tag{2.19}$$

protože magnetizace supravodiče s úplným Meissnerovým jevem (ideálního diamagnetika) je $\mathbf{M} = \mathbf{B}_e/\mu$. Je-li vnější magnetické pole rovno kritickému poli B_c, obě fáze musí mít stejnou hustotu volné energie. Proto je v nulovém poli

$$g_n(0,T) - g_s(0,T) = B_c^2(T)/2\mu_0. \tag{2.20}$$

Tuto hustotu volné energie označujeme jako hustotu *kondenzační energie supravodivého stavu*. Její závislost na teplotě je na obr. 2.8.



Obr. 2.8. Hustota Gibbsovy volné energie v normálním a supravodivém stavu.

b) Entropie supravodiče

Při fázovém přechodu mezi normálním a supravodivým stavem v nulovém vnějším magnetickém poli je entropie spojitou funkcí teploty, tj. fázový přechod je druhého druhu (termodynamické potenciály a jejich první derivace jsou spojité funkce teploty). Entropie je definovaná

$$S = -\left.\frac{\partial G}{\partial T}\right|_{P,B_e}, \tag{2.21}$$

kde P je tlak. Rozdíl entropií v normálním a supravodivém stavu je

$$\Delta S = S_n - S_s = -(V/\mu) B_c . \partial B_c / \partial T . \tag{2.22}$$

Protože kritické pole s rostoucí teplotou klesá, viz rovnice (2.2), tj. $\partial B_c / \partial T < 0$, je entropie supravodivého stavu menší než entropie normálního stavu. *Supravodivý stav je uspořádanější než normální stav.* Rozdíl entropií je dán závislostí kritického pole na teplotě. Při kritické teplotě jsou entropie normálního a supravodivého stavu stejné (obr. 2.9).

V nenulovém vnějším magnetickém poli je fázový přechod mezi supravodivým a normálním stavem fázovým přechodem prvního druhu. Je při něm pohlceno nebo uvolněno latentní teplo

$$L = -\frac{T B_c}{\mu \rho}\frac{\partial B_c}{\partial T}, \tag{2.23}$$

spojené s magnetizací vzorku, kde ρ je hustota vzorku.

c) Měrné teplo supravodiče

Měrné teplo c je definované

$$c = \frac{T}{\rho}\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} = \frac{T}{\rho}\frac{\partial S}{\partial T}. \tag{2.24}$$

Rozdíl měrných tepel v normálním a supravodivém stavu je

$$\Delta c = \frac{T}{\mu\rho}\left[B_c \frac{\partial^2 B_c}{\partial T^2} + \left(\frac{\partial B_c}{\partial T}\right)^2 \right]. \tag{2.25}$$

Protože je kritické pole při kritické teplotě rovno nule, první člen v hranaté závorce vypadne a

$$\Delta c = \frac{T}{\mu\rho}\left(\frac{\partial B_c}{\partial T}\right)^2 \Bigg|_{T_c}. \tag{2.26}$$

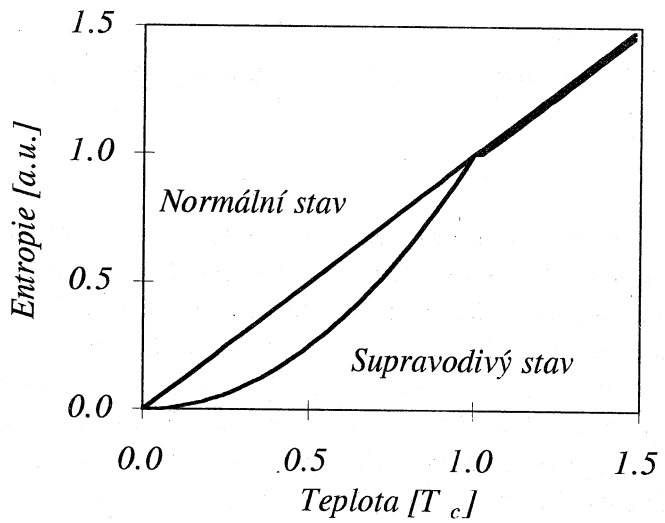
Ze změřené teplotní závislosti $B_c(T)$ můžeme přímo vypočítat skok měrného tepla. Vlastnosti krystalové mřížky jsou v supravodivém a normálním stavu stejné. Různé vlastnosti mají pouze vodivostní elektrony, a proto jsou změny měrného tepla spojené s chováním vodivostních elektronů. Celkové měrné teplo mřížky a elektronů v normálním stavu je

$$c_n = c_l + c_{el} = A\left(T/\Theta\right)^3 + \gamma T, \tag{2.27}$$

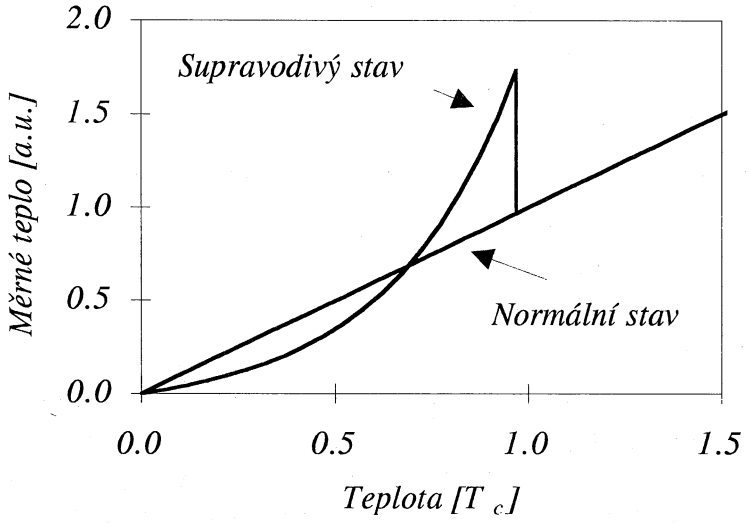
kde A je konstanta, Θ je Debyeova teplota a γ je Sommerfeldova konstanta, která je mírou hustoty elektronových stavů na Fermiho hladině. Z měření vyplývá, že měrné teplo elektronů v supravodivém stavu má exponenciální závislost na teplotě,

$$c_{el} = a \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right), \tag{2.28}$$

kde a a U jsou konstanty. Závislosti tohoto typu vždy ukazují na *existenci zakázaného pásu energií.*



Obr. 2.9. Entropie elektronů v normálním a supravodivém stavu.



Obr. 2.10. Měrné teplo elektronů v normálním a supravodivém stavu.

d) Tepelná vodivost supravodičů

Tepelná vodivost kovů je součtem tepelné vodivosti vodivostních elektronů a krystalové mřížky,

$$\lambda = \lambda_{el} + \lambda_l . \tag{2.29}$$

V relativně čistých látkách je při nízkých teplotách tepelná vodivost mřížky vzhledem k tepelné vodivosti elektronů zanedbatelná. Elektronová vodivost je při vyšších teplotách daná rozptylem elektronů na fononech, zatímco při nižších teplotách rozptylem elektronů na poruchách krystalové mřížky. Teplotní závislost elektronové vodivosti má tvar

$$1/\lambda_{el} = aT^2 + b/T, \tag{2.30}$$

kde a a b jsou konstanty. Při větší koncentrace poruch je teplota, při níž je elektronová vodivost maximální, vyšší

$$T_{\max} = \left(b/2a\right)^{1/3}. \tag{2.31}$$

S klesající teplotou v supravodiči klesá počet elektronů, které se mohou rozptylovat na fononech, a proto klesá i elektronová tepelná vodivost. Fononová vodivost sice roste (rozptyl fononů na elektronech klesá), ale ne tak rychle, aby v čistých supravodičích vyrovnala pokles elektronové vodivosti. Proto je v supravodivém stavu celková tepelná vodivost menší. Například v čistém hliníku je poměr tepelné vodivosti v supravodivém a normálním stavu při teplotě 0.1 K řádově 10^{-5}. Tento jev se využívá v *tepelných klíčích*, ovládaných magnetickým polem, které zruší supravodivost. V supravodivém stavu teplo nevedou, zatímco v normálním, tj. v poli $B > B_c$, vedou.

2.1.9. Izotopový jev

V roce 1950 zjistil Serin se svými kolegy, že kritická teplota vzorků různých izotopů stejného prvku se liší a že je nepřímo úměrná druhé odmocnině hmotnostního čísla m izotopu,

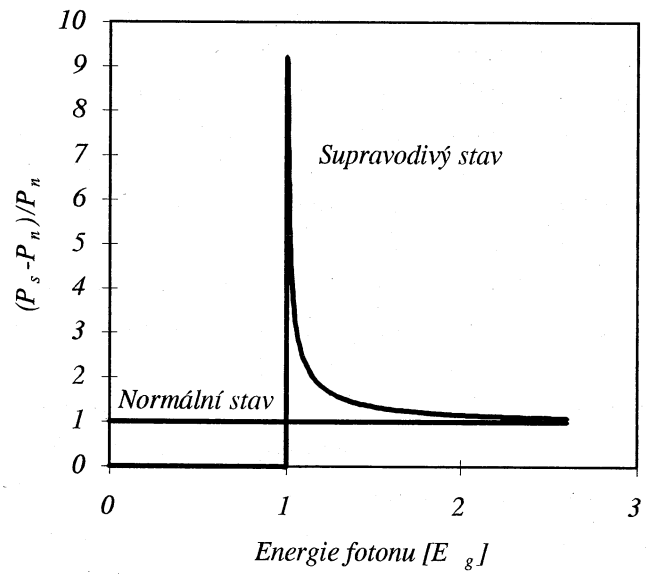
$$T_c \propto m^{-1/2}. \tag{2.32}$$

Takováto závislost svědčí pro ideu, že jsou pro supravodivost důležité fonony, neboť jejich energie právě takto závisí na atomové hmotnosti. Tento objev přivedl současně Fröhlicha a Bardeena k závěru, že supravodivost musí být důsledkem interakce mezi elektrony a fonony.

2.1.10. Interakce supravodičů s elektromagnetickým zářením

V optickém oboru elektromagnetického spektra se supravodivá a normální fáze chovají stejně. Podstatný rozdíl je ale v oblasti spektra od statických polí až po infračervenou oblast. Měření absorpce elektromagnetického záření ukazuje, že v supravodivém stavu existuje ve spektru energií elektronů mezera E_g, široká desetiny až jednotky meV, čemuž odpovídá kmitočet záření 0,1 až 1 THz. Existence této mezery však neznamená, že je supravodivý vzorek pro fotony s energiemi menšími než je mezera "průhledný". Podobně jako v normálním kovu budou skoro všechny fotony odraženy vzhledem ke špatnému impedančnímu přizpůsobení rozhraní kov - vakuum. V supravodivém stavu však tenkou povrchovou vrstvou (silnou přibližně 2 nm) "pronikne" více fotonů než v normálním stavu. Při teplotě absolutní nuly je pro fotony s energiemi menšími než mezera, $\hbar\omega < E_g$, povrchový odpor "nulový". Když se energie fotonů blíží k energii mezery, povrchový odpor rychle roste a pro $\hbar\omega \approx E_g$ nabývá maxima. Povrchový odpor pro fotony s energiemi většími než je mezera, $\hbar\omega > E_g$, se blíží povrchovému odporu v normálním stavu, protože tyto fotony vyvolávají přechody "supravodivých" elektronů do volných stavů nad energetickou mezerou.

S rostoucí teplotou se šířka energetické mezery zmenšuje a jsou absorbovány i fotony s energiemi menšími než je mezera, $\hbar\omega < E_g$. Elektrický odpor je "nulový" pouze pro statické pole, $\omega = 0$, kdy "supravodivé" elektrony úplně zkratují "normální" elektrony, které jsou tepelně vybuzené nad mezeru. Při nenulových kmitočtech brání setrvačnost "supravodivých" elektronů tomu, aby úplně odstínily vnější elektromagnetické pole.



Obr. 2.11. Poměr rozdílu výkonu absorbovaného v supravodivém a normálním stavu k výkonu absorbovanému v normálním stavu

2.2. MIKROSKOPICKÁ TEORIE SUPRAVODIVOSTI

2.2.1. Možnost existence přitažlivé interakce mezi elektrony

a) Experimentálně bylo potvrzeno, že se při přechodu do supravodivého stavu krystalová mřížka a její vlastnosti v podstatě nemění, zatímco některé vlastnosti vodivostních elektronů se podstatně mění. První pokusy o vysvětlení na základě klasické fyziky selhaly a bylo zřejmé, že elektrony je nutno chápat jako vlny, tedy použít kvantovou mechaniku.

b) Dále bylo zřejmé, že k vysvětlení nestačí model s nezávislými částicemi, ale je potřeba nějaká dvoučásticová interakce.

c) Která interakce to je, bylo dlouhou dobu předmětem dohadů. Dokud nebyla dobře pochopena Coulombova interakce, zdálo se, že by to mohla být ona, která by vytvořila uspořádání na dlouhou vzdálenost, potřebnou ke vzniku supravodivosti. Ale Bohm a Pinese ukázali, že dlouhodosahová interakce je spojena s kolektivními oscilacemi elektronů, které mají velmi vysokou frekvenci a těžko mohou vést k přechodu. Krátkodosahová Coulombova interakce ji však také nemůže dát.

d) Změna energie při přechodu do supravodivého stavu je malá. Z experimentálních hodnot kritického magnetického pole totiž vyplývá, že je $N(0)\left(k_B T_c\right)^2$, kde $N(0)$ je hustota stavů elektronů na Fermiho hladině. Energie připadající na vodivostní elektron je $\left(k_B T_c\right)^2 / E_F$. Typicky 10^{-3} vodivostních elektronů změní energii o několik meV. Přitom Coulombova interakce je řádově 1 eV.

Objev izotopového jevu ukázal, že supravodivost souvisí se vzájemným působením mezi elektrony a fonony. Tento závěr udělali nezávisle Fröhlich a Bardeen. Do té doby se zdálo, že dva elektrony v kovu se musí vzhledem k jejich Coulombově interakci v každém případě odpuzovat. Podrobný rozbor interakce mezi elektrony v pevné látce však ukázal, že mezi dvěma elektrony přitažlivá interakce může vzniknout za předpokladu, že interagují přes *intermediální fonony*.

Zkusme nejprve tento jev zjednodušeně popsat. Vezměme jeden vodivostní elektron, který se pohybuje v mřížce kladných iontů. Za předpokladu, že ionty nejsou v mřížce absolutně pevné, se bude mřížka vlivem Coulombova přitahování mezi elektronem a ionty lehce deformovat. Výsledkem bude dočasná vyšší hustota kladného náboje podél dráhy elektronu. Takovéto zhuštění je nestabilní a relaxuje s typickým fononovým kmitočtem ω_f. Sleduje-li druhý elektron dráhu prvního dříve než mřížka relaxuje, pak bude do oblasti zhuštění přitažen. Takto může vzniknout *přitažlivá interakce*, která převáží normální Coulombovo odpuzování mezi elektrony.

Přesnější je následující popis: jeden elektron z okolí Fermiho hladiny s vlnovým vektorem $\mathbf{k}$ a spinem $\uparrow$ vyzáří fonon s vlnovým vektorem $\mathbf{q}$ a energií $\hbar\omega(\mathbf{q})$ a přejde do stavu s vlnovým vektorem $\mathbf{l} = \mathbf{k} + \mathbf{q}$. Druhý elektron s opačnou hybností, s vlnovým vektorem $-\mathbf{k}$, a opačným spinem fonon pohltí a přejde do stavu s vlnovým vektorem $-\mathbf{l} = -\mathbf{k} - \mathbf{q}$. Elektrony, původně ve stavech $|+\mathbf{k}\uparrow\rangle$ a $|-\mathbf{k}\downarrow\rangle$, přejdou po srážkách do stavů $|+\mathbf{l}\uparrow\rangle$ a $|-\mathbf{l}\downarrow\rangle$. Jejich celkový vlnový vektor se při této interakci zachovává. Aby elektron emitoval fonon, nemusí mít energii o mnoho vyšší než je Fermiho energie.

Interakce může probíhat přes virtuální fonony s krátkou dobou života, tj. takové, které nenarušují relace neurčitosti, $\Delta E.\Delta t \geq \hbar$.

Přechodem prvního elektronu ze stavu $|+\mathbf{k}\uparrow\rangle$ do stavu $|+\mathbf{l}\uparrow\rangle$ vznikne v elektronovém systému fluktuace hustoty náboje $\delta\rho_e$ s vlnovým vektorem $\mathbf{q}$ a energií $\hbar\omega(\mathbf{k},\mathbf{l}) = E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{l})$. Virtuální interakcí mezi elektronem a fononem vznikne fluktuace hustoty náboje iontů $\delta\rho_i$. Tato fluktuace bude ve fázi s původní fluktuací hustoty náboje elektronů, jestliže $\omega(\mathbf{k},\mathbf{l})$ bude menší než přirozený kmitočet fononů ω_f. Toto dynamické stínění elektrického pole ionty způsobuje, že přechod druhého elektronu bude záviset na účinnosti stínění. Bude-li $\hbar\omega(\mathbf{k},\mathbf{l}) < \hbar\omega(\mathbf{q})$, nastane přestínění a druhý elektron bude k prvnímu přitažen. Bude-li $\hbar\omega(\mathbf{k},\mathbf{l}) > \hbar\omega(\mathbf{q})$, stínění bude nedostatečné a elektrony se budou odpuzovat.

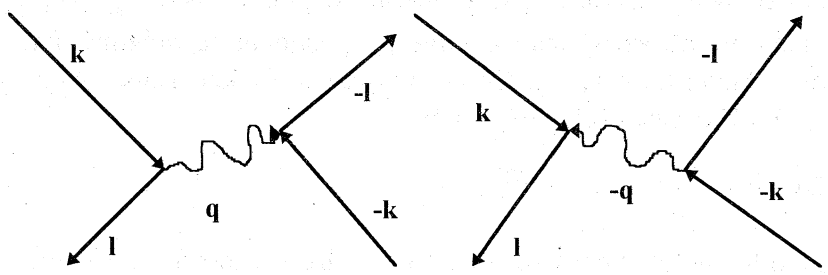
2.2.2. Kvantově mechanický výpočet interakce mezi elektrony a fonony

Interakční hamiltonián má dva členy. První, $\hat{H}_c$, popisuje Coulombovu interakci mezi elektrony a druhý, $\hat{H}_n$, nepřímou interakci mezi elektrony zprostředkovanou fonony. Nechť jsou počáteční stavy elektronů $|+\mathbf{k}\uparrow\rangle$, $|-\mathbf{k}\downarrow\rangle$ a konečné stavy $|+\mathbf{l}\uparrow\rangle$, $|-\mathbf{l}\downarrow\rangle$. Stíněné Coulombovo odpuzování je dané potenciálem $U(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ a příslušná energie je

$$\langle \mathbf{k}|\hat{H}|\mathbf{l}\rangle = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \exp\left[i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)\right] U(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \exp\left[i\mathbf{l}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)\right], \tag{2.33}$$

kde $\mathbf{l} = \mathbf{k} + \mathbf{q}$.

Maticový prvek $W_{kl} = \langle \mathbf{k}|\mathbf{W}|\mathbf{l}\rangle$ nepřímé interakce mezi elektrony je prvkem druhého řádu, protože interakce mezi elektrony je zprostředkovaná fonony. Za jistých okolností může být záporný. Tato interakce je schematicky znázorněna na obr. 2.12.



Obr. 2.12. Nepřímá interakce mezi elektrony. Počáteční stav elektronů má energii $2E(\mathbf{k})$ a konečný $2E(\mathbf{l})$. Existují dva mezistavy, které zachovávají energii a hybnost.

Nepřímý interakční hamiltonián $\hat{H}_n$ je maticovým prvkem druhého řádu, spojujícím stavy $|\mathbf{k}\rangle$ a $|\mathbf{l}\rangle$ přes mezistavy $|i\rangle$

$$\langle \mathbf{k}|\hat{H}_n|\mathbf{l}\rangle = \sum_i \langle \mathbf{k}|\hat{H}_{ef}|\mathbf{i}\rangle \left(\frac{1}{E_k - E_i} + \frac{1}{E_i - E_l}\right) \langle \mathbf{i}|\hat{H}_{ef}|\mathbf{l}\rangle, \tag{2.34}$$

kde $\hat{H}_{ef}$ je hamiltonián elektron-fononové interakce. Celková energie je

$$E = E_c + \frac{2\hbar\omega_q |W_q|^2}{\left(E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{l})\right)^2 - \left(\hbar\omega_q\right)^2}. \tag{2.35}$$

Je-li energie Coulombova odpuzování menší než absolutní hodnota druhého členu (nepřímá interakce), pak je celková energie záporná a elektrony se přitahují.

2.2.3. Bardeenova-Cooperova-Schriefferova (BCS) teorie supravodivosti

Mikroskopická teorie supravodivosti odolávala fyzikům až od roku 1957, kdy Bardeen, Cooper a Schrieffer vytvořili první úspěšnou teorii, která se podle nich nazývá *BCS teorie* [BAR57]. Bardeen se velmi dobře vyznal v interakci mezi elektrony a fonony. Cooper přišel v roce 1956 s myšlenkou vázaných elektronových párů, později po něm nazvaných Cooperovy páry, a Schrieffer s myšlenkou překrytí Cooperových párů.

Nyní už víme, že Fermiho moře volných elektronů v kovu je nestabilní vzhledem k vytváření vázaných párů elektronů. Pokud je celková interakce mezi elektrony přitažlivá, další páry vznikají až do té doby, kdy nastane rovnováha a vazebná energie posledního přidaného páru se rovná nule.

Vlnová funkce, která charakterizuje soubor N fermionů, musí být antisymetrická a je popsaná Slaterovým determinantem. Tyto determinanty je možné rozumně a jednoduše zapsat pomocí druhého kvantování. Obsazený stav dostaneme působením kreačního operátoru $\hat{c}^+_{\mathbf{k}\uparrow}$, který vytváří elektron ve stavu $|\mathbf{k}\uparrow\rangle$. Podobně operátor $\hat{c}^+_{-\mathbf{k}\downarrow}$ vytváří elektron ve stavu $|-\mathbf{k}\downarrow\rangle$. Singletní vlnová funkce je

$$|\Psi_S\rangle = \sum_{|\mathbf{k}|>k_F} g_k \hat{c}^+_{\mathbf{k}\uparrow}\hat{c}^+_{-\mathbf{k}\downarrow}|0\rangle, \tag{2.36}$$

kde $|0\rangle$ je vakuum Cooperových párů, tj. Fermiho moře elektronů úplně zaplněné až po $|k_F\rangle$ a žádné excitace. Vlastní hodnoty operátoru počtu částic $\hat{n}_{\mathbf{k}\sigma} = \hat{c}^+_{\mathbf{k}\sigma}\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}$ jsou rovny nule při působení na obsazený stav a jedné při působení na prázdný stav. Nejobecnější N-elektronová vlnová funkce, vyjádřená ve vlastních funkcích operátoru hybnosti, která popisuje párování Cooperových párů, má tvar

$$|\Psi_N\rangle = \sum_{|\mathbf{k}|>k_F} g_k(\ldots\mathbf{k}_i\ldots)\ldots\hat{c}^+_{\mathbf{k}\uparrow}\hat{c}^+_{-\mathbf{k}\downarrow}\ldots|0\rangle. \tag{2.37}$$

Amplitudy g_k odpovídají výběru ze součinu N párů kreačních operátorů. Tuto N-elektronovou vlnovou funkci je možné vybrat $10^{(10^{20})}$ způsoby. S tím samozřejmě nejde pracovat.

Bardeen, Cooper a Schrieffer ukázali, že je možné použít Hartreeovu-Fockovu metodu selfkonzistentního pole a *postulovali vlnovou funkci základního stavu* ve tvaru

$$|\Psi_G\rangle = \prod_{\mathbf{k}}\left(u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}}\hat{c}^+_{\mathbf{k}\uparrow}\hat{c}^+_{-\mathbf{k}\downarrow}\right)|0\rangle, \tag{2.38}$$

kde *koherenční koeficienty* $u_{\mathbf{k}}$ a $v_{\mathbf{k}}$ splňují normalizační podmínku $|u_{\mathbf{k}}|^2 + |v_{\mathbf{k}}|^2 = 1$. Pravděpodobnost, že je stav $|+\mathbf{k}\uparrow;-\mathbf{k}\downarrow\rangle$ obsazen, se rovná $|v_{\mathbf{k}}|^2$, a že je prázdný, $|u_{\mathbf{k}}|^2$.

Základní stav je fázově koherentní a střední počet částic v něm je

$$\overline{N} = \sum_{\mathbf{k}} 2|v_{\mathbf{k}}|^2 . \tag{2.39}$$

Pro absolutní fluktuaci počtu částic, $\Delta N = \langle N^2 - \overline{N}^2 \rangle^{1/2} = \overline{N}^{1/2}$, v základním stavu je

$$|\Delta N|^2 = 4\sum_{\mathbf{k}} |u_{\mathbf{k}}|^2 . |v_{\mathbf{k}}|^2 , \tag{2.40}$$

tj. $\Delta N \approx 10^{10}$. Relativní fluktuace počtu částic je $\Delta N/\overline{N} \approx \overline{N}^{-1/2} \approx 10^{-10}$. Pro všechny *fázově koherentní stavy* je charakteristické, že *nemají ostrou hodnotu počtu částic*. Obecně totiž platí, že jen pro dostatečně velký počet částic je definováno kvaziklasické pole s dobře určenou amplitudou a fází (podobně jako v případě fotonů a kvaziklasického elektromagnetického pole - např. záření laseru). Heisenbergova relace neurčitosti nám říká, že $\Delta\varphi . \Delta N \geq 1/2$, kde φ je fáze vlnové funkce. Znaménko rovnosti platí právě a jenom pro koherentní stav.

Stav s přesným počtem částic dostaneme integrací přes všechny možné stavy fáze

$$|\Psi\rangle = \int d\varphi \exp(-iN\varphi/2) \prod_k \left(u_k + v_k \exp(i\varphi)\hat{c}_k^+ \hat{c}_{-k}^+\right)|0\rangle. \tag{2.41}$$

Tím jsme však ztratili informaci o fázi.

2.2.4. Variační metoda určení koherenčních koeficientů

Abychom neměli problémy s počtem částic, budeme energii odečítat od elektrochemického potenciálu, který ztotožníme s Fermiho hladinou při teplotě absolutní nuly,

$$\mu = E_F\big|_{T=0\mathrm{K}} . \tag{2.42}$$

Kinetickou energii elektronů budeme uvažovat relativně vzhledem k elektrochemickému potenciálu,

$$\varepsilon_k(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu . \tag{2.43}$$

Redukovaný párový hamiltonián, který bere v úvahu pouze to, co je pro supravodivost podstatné, tj. zanedbává nespárované elektrony, je

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}\sigma} \hat{n}_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{kl}} \mathbf{W}_{\mathbf{kl}} \hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow}^+ \hat{c}_{-\mathbf{k}\downarrow}^+ \hat{c}_{\mathbf{l}\uparrow} \hat{c}_{-\mathbf{l}\downarrow} , \tag{2.44}$$

kde $\hat{n} = \hat{c}^+\hat{c}$ je operátor počtu částic a σ je spinová proměnná. Energie základního stavu je

$$\langle \Psi_G | \hat{H} - \mu\hat{n} | \Psi_G \rangle . \tag{2.45}$$

Dosazením dostaneme

$$\langle E_{kin} - \mu N \rangle + \langle W \rangle = 2\sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} |v_{\mathbf{k}}|^2 + \sum_{\mathbf{kl}} \mathbf{W}_{\mathbf{kl}} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}^* u_{\mathbf{l}}^* v_{\mathbf{l}} , \tag{2.46}$$

kde první člen je kinetická energie odečítaná od Fermiho hladiny a druhý vazebná energie. K přechodu ze stavu $|\mathbf{k}\uparrow, -\mathbf{k}\downarrow\rangle$ do $|\mathbf{l}\uparrow, -\mathbf{l}\downarrow\rangle$ totiž musí být první stav obsazený a druhý volný. Koeficienty $u_k v_l$ souvisí s počátečním stavem a $v_k^* u_l^*$ s konečným stavem.

Bez újmy na obecnosti můžeme tyto koeficienty považovat za reálné a pro jednoduchost zapsat ve tvaru

$$u_{\mathbf{k}} = \sin\theta_{\mathbf{k}}, \qquad v_{\mathbf{k}} = \cos\theta_{\mathbf{k}}, \tag{2.47}$$

takže automaticky splňují normalizační podmínku $|u_{\mathbf{k}}|^2 + |v_{\mathbf{k}}|^2 = 1$. Pak bude energie

$$\langle E\rangle = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}}\left[1+\cos(2\theta_{\mathbf{k}})\right] + \frac{1}{4}\sum_{\mathbf{kl}} \mathbf{W}_{\mathbf{kl}} \sin(2\theta_{\mathbf{k}})\cos(2\theta_{\mathbf{l}}). \tag{2.48}$$

Základní stav má minimální energii, proto musí být variace jeho energie rovná nule. Nutná podmínka pro minimum energie, $\partial/\partial\theta_{\mathbf{k}} = 0$, dává

$$\tan(2\theta_{\mathbf{k}}) = \sum_{\mathbf{l}} \mathbf{W}_{\mathbf{kl}} \sin(2\theta_{\mathbf{l}}) / 2\varepsilon_{\mathbf{k}}. \tag{2.49}$$

Definujme *parametr zakázaného pásu*

$$\Delta_{\mathbf{k}} = -\sum_{\mathbf{l}} \mathbf{W}_{\mathbf{kl}} u_{\mathbf{l}} v_{\mathbf{l}} = -\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{l}} \mathbf{W}_{\mathbf{kl}} \sin(2\theta_{\mathbf{l}}) \tag{2.50}$$

a *kvazičásticovou excitační energii*

$$E_{\mathbf{k}} = \left(\Delta_{\mathbf{k}}^2 + \varepsilon_{\mathbf{k}}^2\right)^{1/2}. \tag{2.51}$$

Pak dostaneme

$$\tan(2\theta_{\mathbf{k}}) = -\frac{\Delta_{\mathbf{k}}}{\varepsilon_{\mathbf{k}}}, \quad 2u_{\mathbf{k}}v_{\mathbf{k}} = \sin(2\theta_{\mathbf{k}}) = \frac{\Delta_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}} \text{ a } u_{\mathbf{k}}^2 - v_{\mathbf{k}}^2 = \cos(2\theta_{\mathbf{k}}) = -\frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}}. \tag{2.52}$$

Nyní můžeme pomocí rovnic (2.51) a (2.52) vyjádřit koherenční koeficienty,

$$u_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{2}\left(1+\frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}}\right) \qquad \text{a} \qquad v_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{2}\left(1-\frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}}\right). \tag{2.53}$$

Pro parametr zakázaného pásu získáme selfkonzistentní rovnici

$$\Delta_{\mathbf{k}} = -\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{l}} \mathbf{W}_{\mathbf{kl}} \frac{\Delta_{\mathbf{l}}}{\sqrt{\Delta_{\mathbf{l}}^2 + \varepsilon_{\mathbf{l}}^2}}, \tag{2.54}$$

která má triviální řešení $\Delta \equiv 0$. Další zjednodušení provedeme zavedením střední hodnoty maticového prvku

$$\begin{aligned} \mathbf{W}_{\mathbf{kl}} &= -W \qquad \text{pro } \varepsilon_{\mathbf{l}} \in (-\hbar\omega_c; \hbar\omega_c) \text{ a} \\ \mathbf{W}_{\mathbf{kl}} &= 0 \qquad \text{pro } \varepsilon_{\mathbf{l}} \notin (-\hbar\omega_c; \hbar\omega_c), \end{aligned} \tag{2.55}$$

kde frekvence ω_c je řádově rovná Debyeově frekvenci $\omega_D = k_B\Theta/\hbar$, která souvisí s horním kmitočtem fononového spektra. Podstatná je sice výměnná energie $\varepsilon_{\mathbf{l}} - \varepsilon_{\mathbf{k}}$, musíme však udělat silnější omezení, $|\varepsilon_{\mathbf{l}}|, |\varepsilon_{\mathbf{k}}| < \hbar\omega_c$. Pak parametr zakázaného pásu nezávisí na vlnovém vektoru a je $\Delta_{\mathbf{k}} = \Delta$ pro $|\varepsilon_{\mathbf{l}}| < \hbar\omega_c$ a $\Delta_{\mathbf{k}} = 0$ pro větší energie. Z (2.54) tak dostaneme

$$1 = \frac{W}{2}\sum_{\mathbf{k}}\left(\frac{1}{E_{\mathbf{k}}}\right). \tag{2.56}$$

K výpočtu tohoto výrazu musíme přejít od sčítání k integraci přes odpovídající interval energií

$$1 = N(0).W\int_0^{\hbar\omega_c} \frac{d\varepsilon}{\sqrt{\Delta^2+\varepsilon^2}} = N(0).W \operatorname{arg\,sinh}\left(\frac{\hbar\omega_c}{\Delta}\right), \tag{2.57}$$

kde $N(0)$ je hustota stavů na Fermiho hladině, takže parametr zakázaného pásu je

$$\Delta = \hbar\omega_c \Big/ \sinh\left[\frac{1}{N(0).W}\right] \approx 2\hbar\omega_c \exp\left[-\frac{1}{N(0).W}\right]. \tag{2.58}$$

Podmínka slabé vazby $N(0).W << 1$ je splněna prakticky pro všechny supravodiče, protože $N(0).W < 0.5$ platí pro všechny známé materiály.

2.2.5. Výpočet energie základního stavu supravodiče

Ukažme nyní, že i když je kinetická energie elektronů v supravodivém stavu vyšší než v normálním stavu, je celková energie elektronů v supravodivém stavu nižší než v normálním stavu. Energie základního stavu supravodiče je

$$\left\langle \Psi_G \left| \hat{H} - \mu\hat{N} \right| \Psi_G \right\rangle = \sum_{\mathbf{k}} \left(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2}{E_{\mathbf{k}}} \right) - \frac{\Delta^2}{W}. \tag{2.59}$$

Normální stav má při $T = 0$ K šířku zakázaného pásu rovnou nule, a proto

$$\langle E_n \rangle = 2 \sum_{|\mathbf{k}|<k_F} \varepsilon_{\mathbf{k}} \quad \text{a} \qquad \langle E_n \rangle = 0 \text{ pro } |\mathbf{k}| > k_F. \tag{2.60}$$

Rozdíl energií normálního a supravodivého stavu je

$$\langle E_s \rangle - \langle E_n \rangle = \sum_{k>k_F} \left(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2}{E_{\mathbf{k}}} \right) + \sum_{k<k_F} \left(-\varepsilon_{\mathbf{k}} - \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2}{E_{\mathbf{k}}} \right) - \frac{\Delta^2}{W} =$$

$$= 2 \sum_{k>k_F} \left(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2}{E_{\mathbf{k}}} \right) - \frac{\Delta^2}{W} = \left[\frac{\Delta^2}{W} - \frac{N(0)\Delta^2}{2} \right] - \frac{\Delta^2}{W}, \tag{2.61}$$

protože $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ je lichou funkcí $k - k_F$. První člen odpovídá kinetické energii a druhý vazebné. *Hustota kondenzační energie supravodivého stavu* je

$$\langle E_n \rangle - \langle E_s \rangle = \frac{N(0)\Delta^2}{2}, \tag{2.62}$$

což musí být rovné hustotě energie termodynamického kritického pole $B_c^2/2\mu_0$.

2.2.6. Výpočet koherenčních koeficientů pomocí kanonické transformace

Tato metoda je stejně jako předchozí metodou selfkonzintentního pole, nevyžaduje však variační počet. Poznamenejme, že BCS hamiltonián popisuje charakteristickou párovou interakci, která vede k základnímu stavu, který je *fázově koherentní superpozicí mnohačásticových stavů*, vytvořených z *párů Blochových stavů*. Střední hodnota součinu operátorů

$$b_{\mathbf{k}} = \left\langle \hat{c}_{-\mathbf{k}\downarrow} \hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow} \right\rangle \tag{2.63}$$

je vzhledem k jejich koherenci nenulová. V normálním kovu jsou fázové vztahy náhodné a proto je $b_{\mathbf{k}} = 0$. Hamiltonián (2.42) tak můžeme napsat ve tvaru

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}\sigma} \hat{n}_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{kl}} \mathbf{W}_{\mathbf{kl}} \left(\hat{c}^{+}_{\mathbf{k}\uparrow} \hat{c}^{+}_{-\mathbf{k}\downarrow} b_{\mathbf{l}} + b^{*}_{\mathbf{k}} \hat{c}_{-\mathbf{l}\downarrow} \hat{c}_{\mathbf{l}\uparrow} - b^{*}_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{l}} \right), \tag{2.64}$$

kde $b_{\mathbf{k}}$ a $b_{\mathbf{l}}$ jsou dány selfkonzistentně pomocí (2.63). Protože v systému není pevný počet částic, musíme započítat chemický potenciál. Definujeme-li parametr zakázaného pásu

$$\Delta_{\mathbf{k}} = -\sum_{\mathbf{kl}} \mathbf{W}_{\mathbf{kl}} b_{\mathbf{l}} = -\sum_{\mathbf{kl}} \mathbf{W}_{\mathbf{kl}} \left\langle \hat{c}_{-\mathbf{l}\downarrow} \hat{c}_{\mathbf{l}\uparrow} \right\rangle, \tag{2.65}$$

pak má hamiltonián tvar

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}\sigma} \hat{n}_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{kl}} \left(\Delta_{\mathbf{k}} \hat{c}^{+}_{\mathbf{k}\uparrow} \hat{c}^{+}_{-\mathbf{k}\downarrow} + \Delta^{*}_{\mathbf{k}} \hat{c}_{-\mathbf{k}\downarrow} \hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow} - \Delta_{\mathbf{k}} b^{*}_{\mathbf{k}} \right). \tag{2.66}$$

Pomocí *Bogoljubovovy kanonické transformace* dostaneme

$$\hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow} = u^{*}_{\mathbf{k}} \hat{\gamma}_{\mathbf{k}0} + v_{\mathbf{k}} \hat{\gamma}^{+}_{\mathbf{k}1}, \quad \hat{c}^{+}_{-\mathbf{k}\uparrow} = -v^{*}_{\mathbf{k}} \hat{\gamma}_{\mathbf{k}0} + u_{\mathbf{k}} \hat{\gamma}^{+}_{\mathbf{k}1}. \tag{2.67}$$

Nyní nepracujeme s normálními elektrony, ale s *kvazičásticemi*. Kvazičásticí ve stavu $|\mathbf{k}\uparrow\rangle$ se rozumí elektron ve stavu $|\mathbf{k}\uparrow\rangle$, přičemž stav $|-\mathbf{k}\downarrow\rangle$ je prázný. Pro $|\mathbf{k}| > k_F$ se na kvazičástici můžeme dívat jako na elektron, pro $|\mathbf{k}| < k_F$ jako na díru (neobsazený stav). Jestliže některý supravodivý elektron absorbuje foton s energií $\hbar\omega > 2\Delta$, dojde k rozrušení páru a elektron se chová téměř jako volná částice: proto jej nazýváme kvazičásticí. Smysl nových kvazičásticových operátorů dostaneme inverzní transformací

$$\hat{\gamma}_{\mathbf{k}0} = u^{*}_{\mathbf{k}} \hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow} - v_{\mathbf{k}} \hat{c}^{+}_{-\mathbf{k}\downarrow} \quad \text{a} \qquad \hat{\gamma}_{\mathbf{k}1} = u_{\mathbf{k}} \hat{c}_{-\mathbf{k}\uparrow} + v_{\mathbf{k}} \hat{c}^{+}_{\mathbf{k}\downarrow}. \tag{2.68}$$

Je-li $\varepsilon_k > 0$, pak $\hat{\gamma}_{\mathbf{k}0} = \hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow}$ a $\hat{\gamma}_{\mathbf{k}1} = \hat{c}_{-\mathbf{k}\uparrow}$ a tyto operátory popisují anihilaci fermionů. Je-li $\varepsilon_k \leq 0$, pak $\hat{\gamma}_{\mathbf{k}0} = -\hat{c}^{+}_{-\mathbf{k}\downarrow}$ a $\hat{\gamma}_{\mathbf{k}1} = \hat{c}^{+}_{\mathbf{k}\downarrow}$ a operátory popisují kreaci fermionů ve stavech $|+\mathbf{k}\uparrow\rangle$ a $|-\mathbf{k}\downarrow\rangle$ nebo anihilaci děr ve stavech $|+\mathbf{k}\uparrow\rangle$ a $|-\mathbf{k}\downarrow\rangle$. Dosazením vztahů (2.67) do rovnice (2.66) dostaneme

$$\begin{aligned}
\hat{H} = & \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} \left[\left(|u_k|^2 + |v_k|^2 \right) \left(\hat{\gamma}^{+}_{k0} \hat{\gamma}_{k0} + \hat{\gamma}^{+}_{k1} \hat{\gamma}_{k1} \right) + 2|v_k|^2 + 2u^{*}_k v^{*}_k \hat{\gamma}^{+}_{k1} \hat{\gamma}_{k0} + 2u_k v_k \hat{\gamma}^{+}_{k0} \hat{\gamma}_{k1} \right] \\
& + \sum_{\mathbf{k}} \left[\left(\Delta_k u_k v^{*}_k + \Delta^{*}_k u^{*}_k v_k \right) \left(\hat{\gamma}^{+}_{k0} \hat{\gamma}_{k0} + \hat{\gamma}^{+}_{k1} \hat{\gamma}_{k1} - 1 \right) \right] \\
& + \sum_{\mathbf{k}} \left[\left(\Delta_k v^{*2}_k - \Delta^{*}_k u^{*2}_k \right) \hat{\gamma}^{+}_{k1} \hat{\gamma}_{k0} + \left(\Delta^{*}_k v^{2}_k - \Delta_k u^{2}_k \right) \hat{\gamma}^{+}_{k0} \hat{\gamma}^{+}_{k1} + \Delta_k b^{*}_k \right].
\end{aligned} \tag{2.69}$$

Vybereme-li u_k a v_k tak, že jsou koeficienty před $\hat{\gamma}_{k1} \hat{\gamma}_{k0}$ a $\hat{\gamma}^{+}_{k0} \hat{\gamma}^{+}_{k1}$ rovny nule, je hamiltonián diagonalizovaný a obsahuje jenom členy a konstanty, které jsou u operátorů počtu obsazených stavů $\hat{\gamma}^{+}_k \hat{\gamma}_k$. Koeficienty před oběma nepříjemnými členy jsou rovny nule pro

$$2\varepsilon_k u_k v_k + \Delta^{*}_k v^{2}_k - \Delta_k u^{2}_k = 0. \tag{2.70}$$

Z této podmínky plyne

$$\Delta_{\mathbf{k}}^{*} v_{\mathbf{k}} / u_{\mathbf{k}} = \left(\varepsilon_{\mathbf{k}}^{2} + \Delta_{\mathbf{k}}^{2}\right)^{1/2} - \varepsilon_{\mathbf{k}} \equiv E_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}}. \tag{2.71}$$

Pro koherenční koeficienty tak dostáváme

$$\left|v_{\mathbf{k}}\right|^{2} = 1 - \left|u_{\mathbf{k}}\right|^{2} = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}}\right). \tag{2.72}$$

Fáze Δ^{*}, u_k a v_k jsou vázané podmínkou $\mathrm{Im}\left(\Delta_k^{*} v_k / u_k\right) = 0$, tj. argument je reálný, proto musí být rozdíl fází u_k a v_k rovný fázi Δ_k.

2.2.7. Výpočet kritické teploty a kritického termodynamického pole

Pravděpodobnost excitace kvazičástic v termodynamické rovnováze je daná Fermiho-Diracovou rozdělovací funkcí

$$f\left(E_k\right) = \left[1 + \exp\left(E_k / k_B T\right)\right]^{-1}, \tag{2.73}$$

kde $E_{\mathbf{k}}$ je excitační energie kvazičástic. Rozdělovací funkce je úměrná počtu kvazičásticových excitací, tj. $\hat{\gamma}_{k0}^{+}\hat{\gamma}_{k0} = \hat{n}_{k0}$. Pomocí Bogoljubovovy transformace můžeme rovnici (2.73) přepsat na

$$\Delta_{\mathbf{k}} = -\sum_{\mathbf{l}} \mathbf{W}_{\mathbf{kl}} u_{\mathbf{l}}^{*} v_{\mathbf{l}} \left\langle 1 - \hat{\gamma}_{l0}^{+}\hat{\gamma}_{l0} - \hat{\gamma}_{l1}^{+}\hat{\gamma}_{l1} \right\rangle. \tag{2.74}$$

Parametr zakázaného pásu je

$$\Delta_{\mathbf{k}} = -\sum_{\mathbf{l}} \mathbf{W}_{\mathbf{kl}} u_{\mathbf{l}}^{*} v_{\mathbf{l}} \left[1 - 2f\left(E_{\mathbf{l}}\right)\right] =$$

$$= -\sum_{\mathbf{l}} \mathbf{W}_{\mathbf{kl}} u_{\mathbf{l}}^{*} v_{\mathbf{l}} \tanh\left(\frac{E_{\mathbf{l}}}{2k_B T}\right) = -\sum_{\mathbf{l}} \mathbf{W}_{\mathbf{kl}} \frac{\Delta_{\mathbf{l}}}{2E_{\mathbf{l}}} \tanh\left(\frac{E_{\mathbf{l}}}{2k_B T}\right). \tag{2.75}$$

Za předpokladu, že můžeme parametr zakázaného pásu a maticový prvek interakce nahradit jejich středními hodnotami, $\Delta_{\mathbf{l}} = \Delta$, $\mathbf{W}_{\mathbf{kl}} = -W$, je

$$\frac{1}{W} = \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{l}} \frac{1}{E_{\mathbf{l}}} \tanh\left(\frac{E_{\mathbf{l}}}{2k_B T}\right). \tag{2.76}$$

Taková rovnice udává *teplotní závislost šířky zakázaného pásu*. Součet lze spočítat jenom numericky. Proto přejdeme ke spojitému prostředí a spočteme integrál

$$\frac{1}{N(0)W} = \int_0^{x_c} \frac{\tanh x}{x}\, dx = \ln\left(1{,}14\frac{\hbar\omega_c}{k_B T_c}\right), \tag{2.77}$$

kde $x = \hbar\omega_c / \left(2k_B T\right)$ a $x_c = \hbar\omega_c / \left(2k_B T_c\right)$, z čehož

$$k_B T_c = 1{,}14\hbar\omega_c \exp\left[-\frac{1}{N(0).W}\right]. \tag{2.78}$$

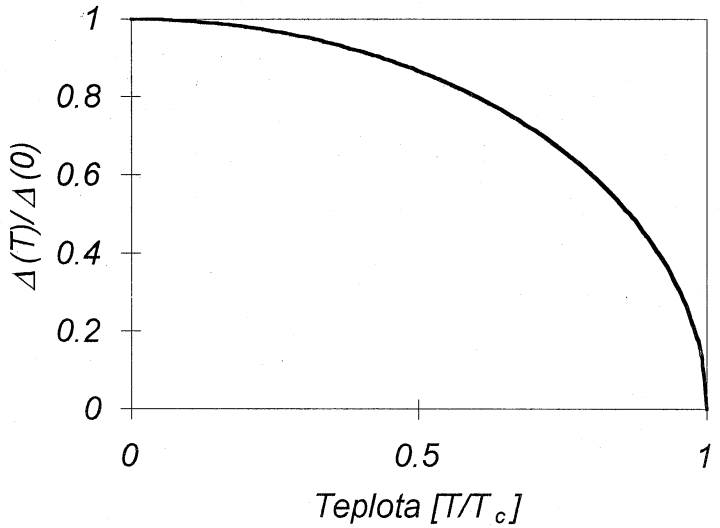
Porovnáním s rovnicí (2.58) dostaneme *slavný výsledek BCS teorie*: $2\Delta(0) = 3{,}52 k_B T_c$.

2.2.8. Závislost šířky zakázaného pásu na teplotě

Teplotní závislost šířky zakázaného pásu se dá numericky vypočítat z rovnice (2.77). V limitě $T \to 0$ je šířka úměrná $\exp\left[-\Delta/\left(k_B T\right)\right]$. Pokud kvazičástic není příliš mnoho, je šířka zakázaného pásu prakticky konstantní. V okolí kritické teploty závisí na teplotě jako

$$\Delta(T)/\Delta(0) = \sqrt{1-\left(T/T_c\right)^2} \,. \tag{2.79}$$

Závislosti tohoto typu jsou charakteristické pro všechny teorie selfkonzistentního pole, například pro molekulární pole v teorii feromagnetismu.



Obr. 2.13. Závislost šířky zakázaného pásu na teplotě.

2.2.9. Hustota stavů elektronů v supravodiči

Celkový počet elektronů v kovu je v normálním stavu samozřejmě stejný jako v kovu v supravodivém stavu. Proto platí

$$N_s(E)dE = N_n\left(\varepsilon_k\right)d\varepsilon_k . \tag{2.80}$$

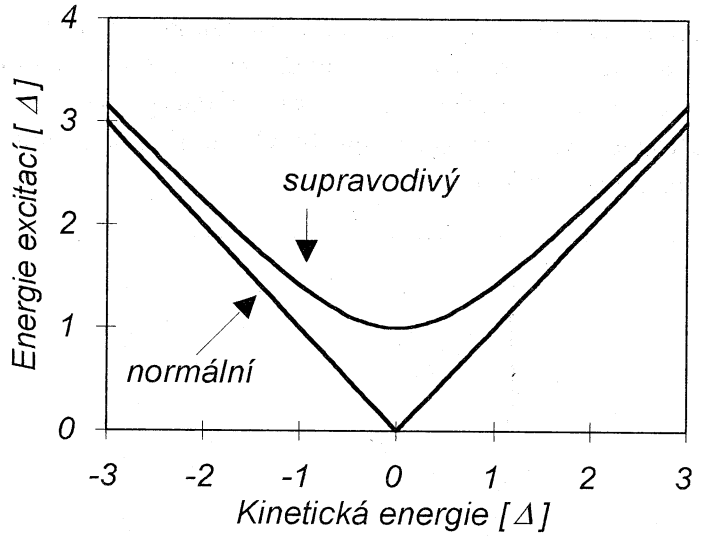
Protože nás zajímá okolí Fermiho energie široké jenom několik meV, můžeme místo $N_n(E)$ vzít hustotu stavů na Fermiho ploše, $N(0)$. Pro hustotu stavů v supravodiči tak dostaneme

$$N_s(E) = N_n\left(\varepsilon_k\right)d\varepsilon_k / dE = N(0)E/\left(E^2-\Delta^2\right)^{1/2} . \tag{2.81}$$

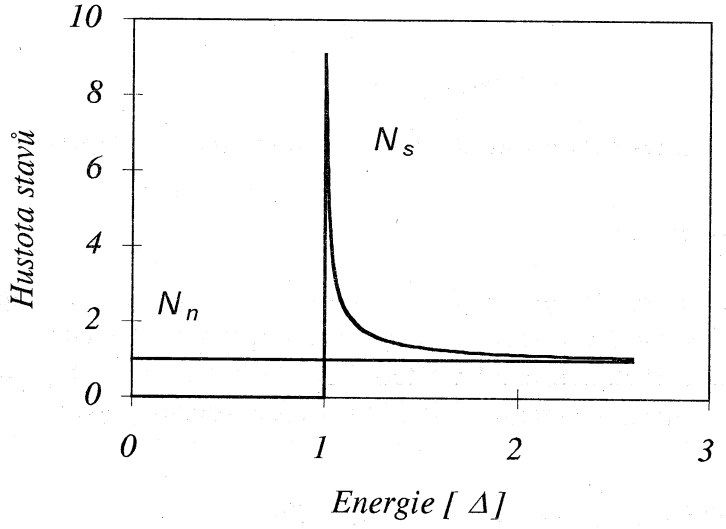
Při teplotě absolutní nuly, tj. bez tepelných fluktuací, hustota stavů v supravodiči pro energie $E = \Delta$ diverguje. Ve skutečnosti je však nutné započítat interakci mezi elektrony a fonony, která vede k rozmytí extrému hustoty stavů na celý interval energií široký $\hbar\omega_c$ okolo Fermiho energie, což má vliv na přesný tvar hustoty stavů. Odchylky jsou řádu

$$\left(\frac{T_c\,\Delta}{\hbar\omega_c\Theta}\right)^2 . \tag{2.82}$$

Navíc šířka maxima $N_s(E)$ souvisí přes relace neurčitosti, $\Delta E.\Delta t \geq \hbar/2$, s dobou života kvazičásticových excitací, která je konečná, a proto musí být i maximum hustoty stavů patřičně široké.



Obr. 2.14. Závislost energie elementárních excitací na hybnosti v supravodivém a normálním stavu.

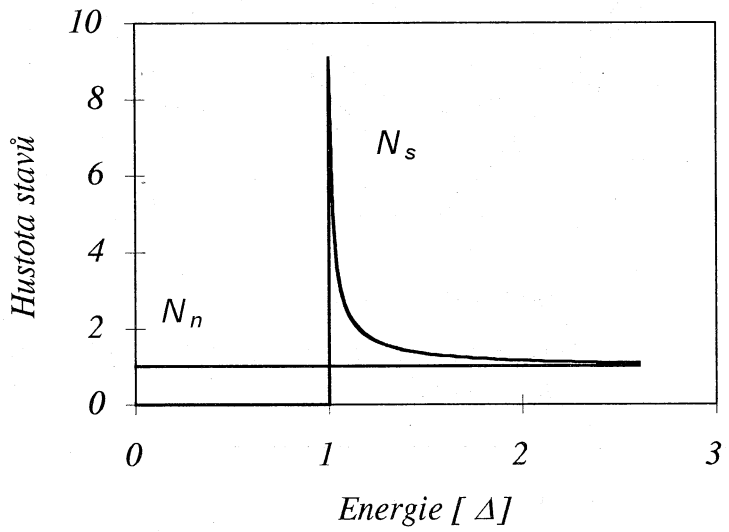


Obr. 2.15. Hustoty stavů elektronů v supravodivém a normálním stavu.

2.2.10. Bezmezerová supravodivost

Je podstatný rozdíl mezi parametrem pořádku Δ a energií E_g, která vlastně udává *mezeru ve spektru energií elektronů*. Z toho, že $E_g = 0$, ještě neplyne, že $\Delta = 0$. Je-li relaxační čas elektronů $\tau < \hbar/\Delta$, pak energetická mezera zanikne, tj. $E_g = 0$, o čemž se můžeme přesvědčit tunelovým experimentem (viz další kapitolu). Supravodič se stává bezmezerovým. To je i případ smíšeného stavu supravodiče 2. druhu. Pro $\tau > \hbar/\Delta$ je $E_g > 0$ a energetická mezera existuje. Hodnota $\Delta/\hbar$ má proto podstatný vliv na hustotu stavů. Pro $\tau\Delta/\hbar < 1$ je hustota stavů $N(E)$ v okolí E_F různá od nuly, zatímco pro

$\tau\Delta/\hbar > 1$ je v intervalu $\left(E_F - E_g; E_F + E_g\right)$ rovná nule. Měrné teplo elektronů v *bezmezerovém supravodiči je lineárně závislé na teplotě*, jako v normálním kovu, ale s redukovanou hustotou stavů. Jestliže existuje mezera, pak $c \approx \exp\left(-b/k_B T\right)$. Měrné teplo je nespojité i pro přechod bezmezerového supravodiče do normálního stavu. Rovněž tak zůstává v bezmezerovém supravodiči zachován Meissnerův jev. Proto je *základní vlastností* supravodiče *nenulový parametr pořádku* a ne existence energetické mezery. Nulová energetická mezera má vážné důsledky pro transportní vlastnosti supravodičů a pro jejich interakci s elektromagnetickým zářením.



Obr. 2.16. Závislost hustoty stavů na relaxační době elektronů.

2.2.11. Tunelování elektronů

Voltampérové charakteristiky tunelových přechodů dnes poskytují nejpodrobnější informace o hustotě elektronových stavů. Giaever rozpracoval tuto techniku pro supravodiče, aby ověřil výrazy předpovězené BCS teorií pro hustotu stavů a teplotní závislost zakázaného pásu. V přiblížení neinteragujících fermionů je tunelový proud z kovu 1 do kovu 2 dán výrazem

$$I_{12} = A\int |W|^2 . N_1(E).f(E).N_2(E+eV)\left[1-f(E+eV)\right]dE , \tag{2.84}$$

kde A je konstanta, W je fenomenologický maticový prvek interakce, který budeme považovat za konstantu, V je rozdíl napětí na přechodu, eV je rozdíl elektrochemických potenciálů a $N(E)$ jsou hustoty stavů. Součin $N(E).f(E)$ je hustota obsazených stavů s energií E a $N(E+eV).\left[1-f(E+eV)\right]$ hustota prázdných stavů s energií $(E+eV)$. Výsledný proud tekoucí mezi oběma elektrodami je rozdílem obou proudů,

$$I = A|W|^2 \int N_1(E)N_2(E+eV)f(E)\left[1-f(E+eV)\right]dE . \tag{2.85}$$

a) Tunelování mezi normálními kovy

Jsou-li oba kovy v normálním stavu, potom výraz (2.85) dává

$$I_{NN} = A|W|^2 \int N_1(E).N_2(E+eV) f(E)\left[1-f(E+eV)\right]dE =$$
$$= A|W|^2 N_1(0)N_2(0)eV = G_{NN}V\,, \qquad (2.86)$$

kde $N_1(0)$ a $N_2(0)$ jsou konstanty, protože hustoty stavů se v úzkém okolí Fermiho hladiny příliš nemění. Přechod mezi normálními kovy má "ohmické" vlastnosti. Jeho vodivost nezávisí na rozdílu napětí na přechodu ani na teplotě. *Nezávislost na teplotě* je možné považovat za důkaz toho, že *proud je tunelový*.

b) Kvazičásticové tunelování mezi normálním kovem a supravodičem

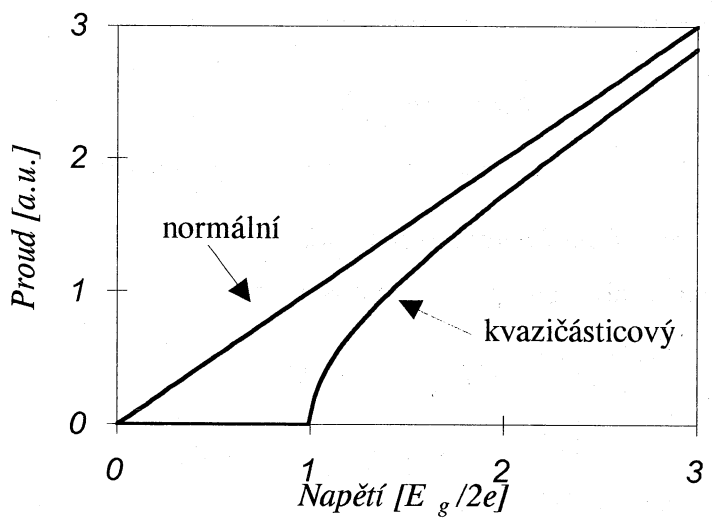
Je-li jeden z kovů supravodivý, pak

$$I_{NS} = A|W|^2 N_2(0)\int N_{1S}(E)\left[f(E)-f(E+eV)\right]dE = \frac{G_{NN}}{e}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{N_{1S}(E)}{N_1(0)}dE\,. \qquad (2.87)$$

Tento integrál je v obecném případě možné spočítat jenom numericky. Kvalitativní odhad však můžeme udělat poměrně jednoduše. Pokud je rozdíl potenciálů menší než potenciál odpovídající energetické mezeře, $V < E_g/2e$, tunelový proud při $T = 0$ K přechodem neteče. Velikost proudu nezávisí na znaménku potenciálu, protože elektronové i děrové excitace mají v okolí E_F stejnou energii. Při nenulové teplotě, kdy existují excitované stavy, je i pro $V < E_g/2e$ proud nenulový a roste exponenciálně s napětím,

$$I \propto \exp\left(eV/k_BT\right). \qquad (2.88)$$

Voltampérová charakteristika NS přechodu je na obr. 2.17.



Obr. 2.17. IV charakteristika NS přechodu.

Přesnější srovnání teorie a experimentů umožňuje studium závislosti diferenciální vodivosti dI/dV na rozdílu potenciálů. Z rovnice (2.87) dostaneme

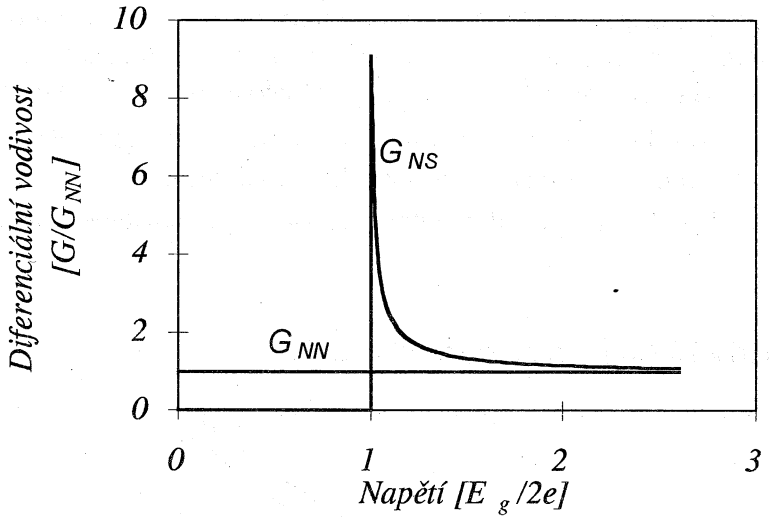
$$G_{NS} = \frac{dI_{NS}}{dV} = -G_{NN}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{N_{1S}(E)}{N_1(0)}\frac{\partial f(E+eV)}{\partial(eV)}dE\,. \qquad (2.89)$$

Váhová funkce $-\frac{\partial f(E+eV)}{\partial(eV)}$ má maximum pro $E \approx -eV$ s šířkou $\approx k_B T$ a s jednotkovou plochou pod křivkou. Proto je limita pro $T \to 0$ výrazu (2.89)

$$G_{NS}\big|_{T=0} = \left.\frac{dI_{NS}}{dV}\right|_{T=0} = G_{NN}\frac{N_{1S}(e|V|)}{N_1(0)}. \tag{2.90}$$

V limitě nízkých teplot odpovídá diferenciální vodivost přímo hustotě stavů. Při konečných teplotách dojde k rozmytí, které úměrně $k_B T$ mění obsazení hladin v okolí Fermiho hladiny. Pro $V = 0$ a $k_B T << E_g$, tj. teploty blízké absolutní nule, dostaneme

$$\left.\frac{G_{NS}}{G_{NN}}\right|_{T=0} = \left(\frac{2\pi\Delta}{k_B T}\right)^{1/2} \exp\left(\frac{-E_g}{k_B T}\right). \tag{2.91}$$



Obr. 2.18. Diferenciální vodivost NS přechodu.

c) Kvazičásticové tunelování mezi dvěma supravodiči

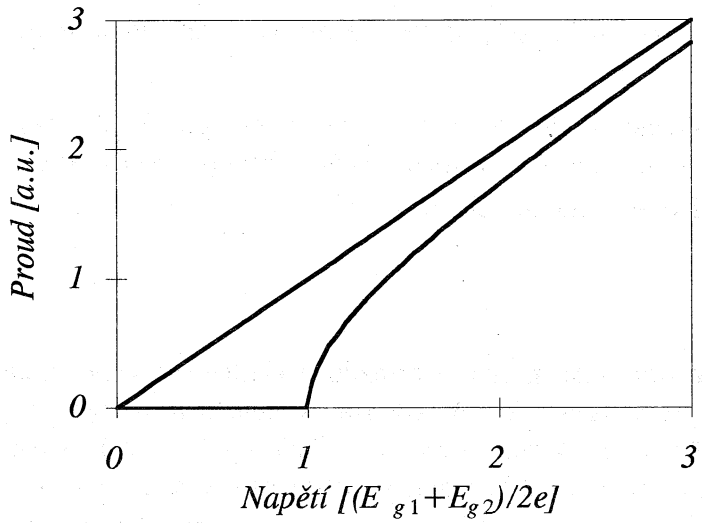
Jsou-li oba kovy supravodivé, pak pro proud dostaneme

$$I_{SS} = \frac{G_{NN}}{e}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{N_{1S}(E)}{N_1(0)}\frac{N_{2S}(E+eV)}{N_1(0)}f(E)f(E+eV)dE =$$

$$= \frac{G_{NN}}{e}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{|E|}{\sqrt{E^2-E_{g1}^2}}\frac{|E+eV|}{\sqrt{(E+eV)^2-E_{g2}^2}}\left[f(E)-f(E+eV)\right]dE, \tag{2.92}$$

Pokud máme tento výraz integrovat, musíme vyloučit energie, pro které je $|E| < E_{g1}$ a $|E| + eV < E_{g2}$. Pro výpočet charakteristik opět potřebujeme numerické metody. Kvalitativní výsledky jsou na obr. 2.18. Při nulové teplotě (tj. bez tepelných excitací) poteče tunelovým přechodem proud, až když napětí překročí hodnotu $V = \left(E_{g1} + E_{g2}\right)/2e$. Pro nenulové teploty, vzhledem k excitacím, poteče proud i při menších napětích, přičemž pro $V = \left|E_{g1} - E_{g2}\right|/2e$ bude mít lokální maximum. Toto napětí odpovídá energii, kdy

dochází k tunelování kvazičástic z oblasti maxima hustoty stavů v okolí E_{g1} do oblasti maximální hustoty volných stavů v okolí E_{g2}. Existence tohoto maxima vede k tomu, že je na voltampérové charakteristice v intervalu napětí $eV \in \left(\left|E_{g1} - E_{g2}\right|; E_{g1} + E_{g2}\right)$ oblast se zápornou diferenciální vodivostí.



Obr. 2.18. Voltampérová charakteristika tunelového přechodu mezi dvěma supravodiči.

U supravodičů se silnou interakcí mezi elektrony a fonony se při energiích, které odpovídají charakteristickým kmitočtům fononů, objeví na voltampérové charakteristice singularity. Pozorovaná hustota stavů musí být reálná,

$$N_S(E) = N(0)\,\mathrm{Re}\left(E/\sqrt{E^2 - \Delta^2(E)}\right). \tag{2.93}$$

Je-li vazba slabá, je parametr zakázaného pásu prakticky reálný, zatímco v případě silné vazby, jak vyplývá z teorie, je komplexní funkcí energie, která má plný fyzikální smysl. Imaginární část parametru pořádku odpovídá tlumení kvazičásticových excitací vzhledem k jejich rozpadu vyzářením reálného fononu, a proto při $E \approx \hbar\omega_q$ imaginární část roste. Reálná část parametru zakázaného pásu odpovídá rezonanci. Teorie BCS počítá s reálným parametrem zakázaného pásu a nebere v úvahu detaily, které jsou způsobené přirozenou retardací interakce mezi elektrony a fonony, což se projevuje úzkým maximem v okolí $\hbar\omega_c$. Teorii, která bere v úvahu zpožděnou interakci, vypracoval Eliašberg v roce 1960. Úspěšně vysvětlila experimenty s cínem a rtutí a vyloučila tak všechny pochybnosti o interakci mezi elektrony a fonony jako příčině supravodivosti.

Tunelové charakteristiky přechodů umožnují určit součin $\alpha^2 D(eV)$, kde α je dané interakcí mezi elektrony a fonony a $D(eV)$ je hustota fononových stavů. Výsledky tunelových měření velmi dobře souhlasí s měřeními provedenými pomocí rozptylu tepelných neutronů na fononech. Tunelová měření umožnují s velkou přesností určit např. van Hoveho singularity.

2.2.12. Koherenční jevy

Bardeen, Cooper a Schrieffer ukázali, že podle typu rozptylu párů elektronů se může vliv vzájemně vázaných přechodů elektronů páru odčítat (rozptyl na fononech) nebo

sčítat (interakce s elektromagnetickým zářením, relaxace jaderného spinu). Mohou tedy nastat dva typy *koherenčních jevů*:

- *první případ* je typický pro interakci elektronů s fonony, která určuje například útlum ultrazvuku
- *druhý případ* je typický pro interakci elektronů s fotony, kterou popisuje interakční člen $\mathbf{p}\cdot\mathbf{A}$. Při záměně $\mathbf{k}\to-\mathbf{k}$ s příslušným otočením spinu, tj. inverzí času, mění součin $\mathbf{p}\cdot\mathbf{A}$ znaménko. Druhý případ tedy není, na rozdíl od prvního, symetrický vůči inverzi času.

Pravděpodobnost přechodu elektronu ze stavu s energií E do stavu s energií $E'=E+\hbar\omega$, kde $\hbar\omega$ je energie fononu nebo fotonu, $\hbar\omega_{kl}<<\Delta$, je úměrná koherenčnímu činiteli. Koherenční činitelé mají tvar

$$F_{\pm}=\frac{1}{2}\left(1\pm\frac{\Delta^2}{EE'}\right), \tag{2.94}$$

kde záporné znaménko odpovídá prvnímu případu a kladné druhému. Oba koherenční faktory se rychle mění při energiích $E\approx\Delta$, kde jsou v závislosti na typu rovny 1 nebo 0. Při malých energiích, $\hbar\omega<<\Delta$, kvazičástice nevznikají a E, E' mají stejná znaménka. Pak $F_{-}<<1$ a $F_{+}\approx 1$. Při $\hbar\omega\approx 2\Delta$ vznikají kvazičástice a $F_{-}\approx 1$ a $F_{+}<<1$. Pro $E,E'>>\Delta$ bude rozdíl mezi oběma faktory malý a supravodivá koherence nebude hrát podstatnou roli. Poměr intenzit přechodů (pravděpodobnosti přechodu za jednotku času) mezi energiemi E a $E'=E+\hbar\omega$ v supravodivém a normálním stavu je

$$\frac{\alpha_S}{\alpha_N}=\frac{1}{\hbar\omega}\int\frac{\left|E(E+\hbar\omega)\mp\Delta^2\right|f(E)-f(E+\hbar\omega)\|}{\sqrt{E^2-\Delta^2}\sqrt{(E+\hbar\omega)^2-\Delta^2}}dE, \tag{2.95}$$

kde znaménko minus odpovídá 1. typu a znaménko plus 2. typu.

a) Útlum ultrazvuku

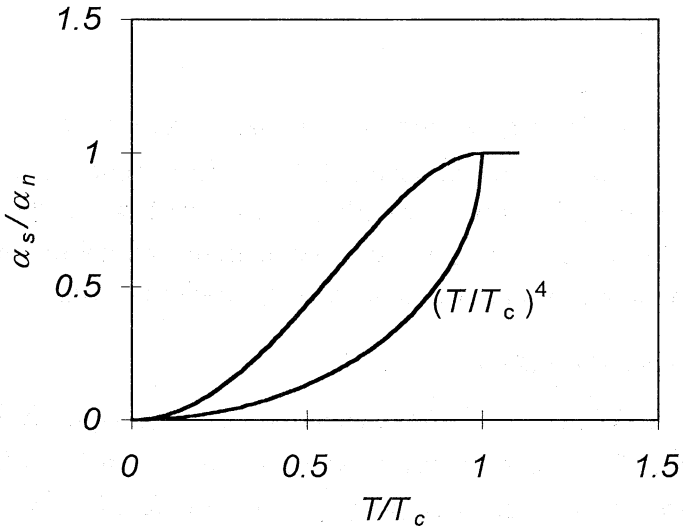
V typických experimentech s ultrazvukem se pracuje s kmitočty nižšími než 1 GHz, a proto je $\hbar\omega_q<10^{-2}\Delta(0)$ a navíc $\hbar\omega<<k_BT$. Proto se budeme zajímat jenom o limitu $\hbar\omega\to 0$. Navíc se omezíme pouze na podélné fonony. Pak

$$\frac{\alpha_s}{\alpha_n}=\lim_{\hbar\omega\to 0}\frac{1}{\hbar\omega}\int\left[f(E)-f(E+\hbar\omega)\right]dE=-\int\frac{\partial f}{\partial E}dE. \tag{2.96}$$

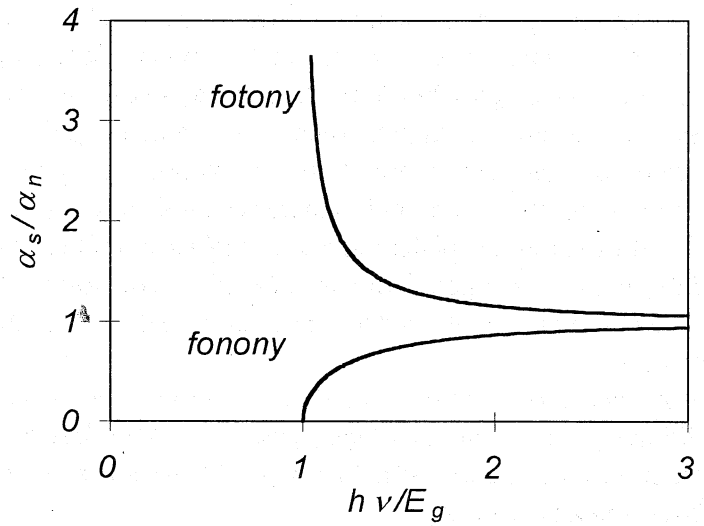
Integrační obor je $(-\infty;-\Delta)\cup(\Delta;\infty)$, a proto

$$\frac{\alpha_s}{\alpha_n}=2f(\Delta)=\frac{2}{1+\exp(\Delta/k_BT)}. \tag{2.97}$$

Započteme-li teplotní závislost $\Delta(T)$, dostaneme závislost, která je na obr. (2.21). Nekonečně velká derivace $\partial\Delta(T)/\partial T\big|_{T=T_c}$ vede k tomu, že α_s/α_n prudce klesá při snížení teploty pod kritickou teplotu. Při teplotách blízkých absolutní nule exponenciálně klesá s teplotou k nule. Měření teplotní závislosti poměru útlumu ultrazvuku v supravodivém a normálním stavu umožňuje určit teplotní závislost šířky zakázaného pásu. Měřením při různých krystalografických orientacích je možné určit anizotropii parametru zakázaného pásu vzhledem ke krystalovým osám.



Obr. 2.19. Závislost absorpčních koeficientů na teplotě.



Obr. 2.20. Závislost absorpčních koeficientů na energii fotonu nebo fononu.

b) Relaxace jaderného spinu

Relaxace jaderného spinu je daná koherenčním činitelem 2. typu. Interference vede ke zvětšení rychlosti relaxace $1/T_1$ při přechodu z normálního stavu do supravodivého a při dalším snižování teploty exponenciálně klesá k nule vzhledem k "vymrzání" kvazičástic. Toto chování bylo experimentálně potvrzeno a bylo podstatným důkazem platnosti BCS teorie. V případě, že $\hbar\omega = \hbar\gamma B/\mu_0$, kde γ je gyromagnetický poměr elektronu, je značně menší než Δ a $k_B T$, pro $\omega \to 0$ jde $\alpha_s/\alpha_n \to \infty$ což vede ke komplikacím. Můžeme však přejít od rozdílu rozdělovacích funkcí k derivaci rozdělovací funkce podle energie. Pak

$$\frac{\alpha_s}{\alpha_n} = -2\int \frac{E(E+\hbar\omega)+\Delta^2}{\sqrt{E^2-\Delta^2}\sqrt{(E+\hbar\omega)^2-\Delta^2}} \frac{\partial f}{\partial E} dE, \tag{2.98}$$

kde činitel 2 je důsledkem toho, že je integrand sudou funkcí energie. Pro $\omega = 0$ dostaneme výraz

$$\frac{\alpha_s}{\alpha_n} = -2\int_{\Delta}^{\infty} \frac{E^2+\Delta^2}{E^2-\Delta^2}\frac{\partial f}{\partial E}dE, \tag{2.99}$$

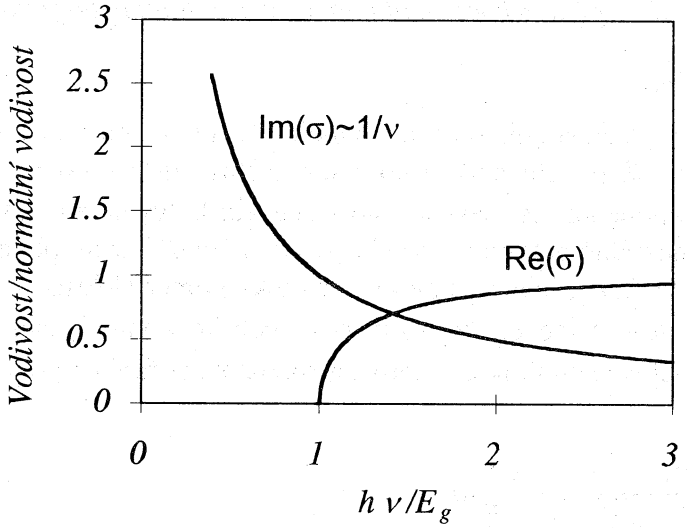
který pro $E \to \Delta$ logaritmicky diverguje. Je-li $\omega > 0$, pak diverguje jako $\ln(\Delta/\hbar\omega)$. Protože jsou výrazy teorie BSC poněkud zjednodušené, dostáváme ve srovnání se skutečností příliš ostrou hodnotu hustoty stavů $N(E)$ na okraji zakázaného pásu, což vede k tomu, že vypočítaný poměr α_s/α_n je větší než experimentálně určený. V reálných látkách je Δ anizotropní, a proto je maximum hustoty stavů rozmyté.

c) Absorpce elektromagnetického záření

Interakční hamiltonián $\mathbf{p}\cdot\mathbf{A}$ vede ke koherenčním faktorům 2. typu. Je-li intenzita elektrického pole ve vodiči $\mathbf{E}$, je absorbovaný výkon $P = |\mathbf{E}|^2 \operatorname{Re}\sigma(\omega)$, kde $\sigma(\omega)$ je komplexní vodivost. Proto v limitě $\hbar\omega << \Delta$ pro $T \le T_c$ poměr $\operatorname{Re}\sigma(\omega)/\sigma_n$, kde σ_n je vodivost v normálním stavu, poroste, bude větší než 1 a při dalším snižování teploty bude exponenciálně klesat k nule. Plocha pod křivkou reálné části vodivosti je v supravodivém stavu menší, mluvíme o deficitu plochy. Nicméně z termodynamických důvodů musí někde chybějící plocha existovat. Deficit je ve skutečnosti doplněn plochou pod křivkou imaginární části vodivosti, pod δ -funkcí v bodě $\omega = 0$. Fyzikální podstata $\delta(0)$-funkce je spojená s absorpcí energie ze zdroje konstantního elektrického pole, tj. s energií potřebnou k udělení kinetické energie supratekutému proudu, tj. jeho zrychlením. Existenci této plochy je možné dokázat pomocí Kramersových-Kronigových relací.

Supravodivost je právě důsledkem chybějící plochy pod křivkou reálné části vodivosti. Existují totiž supravodiče, např. s magnetickými příměsemi, které nemají energetickou mezeru. Proto je existence koherenčních faktorů pro supravodivost podstatnější než existence energetické mezery.

Zhruba můžeme říci, že *supravodivost je důsledkem existence energetické mezery ve spektru excitací*. Ale důležitější je *chybějící plocha pod absorpční křivkou*, která není nutným důsledkem existence zakázaného pásu. Proto jsou *koherenční faktory podstatnějším rysem supravodivosti* než zakázaný pás.



Obr. 2.21. Závislost komplexní vodivosti na kmitočtu záření

2.3. GINZBURGOVY - LANDAUOVY ROVNICE

V BCS teorii je celý vzorek buď v supravodivém nebo v normálním stavu. Proto je tato teorie použitelná tenkrát, když je parametr zakázaného pásu Δ konstantní v prostoru. Ale co mezistav supravodičů 1. druhu nebo smíšený stav supravodičů 2. druhu, kde parametr pořádku může být oscilující funkcí prostorových souřadnic? Tyto jevy popisuje fenomenologická Ginzburgova-Landauova teorie [GIN50], formulovaná v roce 1950, tedy před BCS teorií. Lze o ní hovořit jako o triumfu fyzikální intuice. Ginzburgovy-Landauovy rovnice (GL rovnice) velmi přispěly k technologickému pokroku, snad více než BCS teorie. Umožňují totiž popsat makroskopické chování supravodičů. Jsou souborem fenomenologických rovnic, které:

- popisují změnu supravodivého stavu v prostoru
- umožňují výpočet energie stěny mezi normální a supravodivou oblastí

Jejich použití je výhodné tenkrát, když je důležitější znát volnou energii Gibbsova potenciálu supravodiče než detailní spektrum excitací kvazičástic. GL rovnice umožňují určit kritická pole a prostorovou strukturu v nehomogenních případech. Tyto rovnice také kvalitativně objasňují základy chování supravodivého proudu jako důsledku existence makroskopických kvantových jevů.

GL rovnice jsou stejně jako rovnice Londonů lokální. V roce 1959 Gorkov ukázal, že jsou limitním případem BCS teorie, pokud ji zformulujeme odpovídajícím jazykem - pomocí Greenových funkcí [GOR59]. Pak můžeme v BCS teorii počítat i s parametrem zakázaného pásu, který se v prostoru mění.

Ginzburg a Landau zavedli komplexní veličinu Ψ a nazvali ji *efektivní vlnovou funkcí supravodivých elektronů*. Dnes se spíše nazývá *parametr pořádku*. Druhá mocnina její absolutní hodnoty se rovná hustotě supravodivých elektronů, $|\Psi(r)|^2 = n_s(r)$. Po vzniku BCS teorie byl parametr pořádku nejprve ztotožnován s parametrem zakázaného pásu Δ, později se však ukázalo, že GL rovnice jsou jen prvním krokem k pochopení spektra hustoty excitací kvazičástic.

K určení parametru pořádku Ψ použili Ginzburg a Landau Gibbsův potenciál soustavy a Landauovu teorii fázových přechodů 2. druhu z roku 1937. Předpokládali, že Gibbsův potenciál může být vyjádřen v rozvoji mocninné řady parametru pořádku s koeficienty, které jsou regulárními (analytickými) funkcemi teploty T. Hustotu Gibbsova potenciálu můžeme napsat jako (nebudeme psát prostorové souřadnice)

$$g_s = g_n + \alpha(T)|\Psi|^2 + \frac{\beta(T)}{2}|\Psi|^4 + \ldots, \tag{2.100}$$

kde g_n je hustota Gibbsova potenciálu v normálním stavu. Koeficienty $\alpha(T)$ a $\beta(T)$ musí splňovat následující podmínky:

a) $\alpha(T) < 0$ pro $T < T_c$ a $\alpha(T_c) = 0$, protože $g_n(T_c) = g_s(T_c)$.

b) Pro $T \to T_c$ je $d\alpha(T)/dT$ konečná, a proto je $\alpha(T) = (T - T_c)(d\alpha/dT)\big|_{T_c}$ pro $T < T_c$.

c) Abychom dostali minimum volné energie, musí být $\beta(T) > 0$ a $\beta(T) \approx \beta(T_c)$.

Aby vyjádřili hustotu Gibbsova potenciálu i v případě, kdy se parametr pořádku mění v prostoru, zavedli člen, který popisuje kinetickou energii

$$\frac{1}{2m^*}\langle\Psi|\left(\hat{\mathbf{p}} - e^*\hat{\mathbf{A}}\right)^2|\Psi\rangle, \tag{2.101}$$

kde m^* je efektivní hmotnost supravodivých elektronů, $\hat{\mathbf{p}}$ je operátor hybnosti a $\hat{\mathbf{A}}$ je vektorový magnetický potenciál. Z BCS teorie vyplývá, že $m^* = 2m$, kde m je hmotnost volného elektronu, a efektivní náboj $e^* = 2e$. Nyní použijeme minimalizační proceduru, která nás přivede ke dvěma diferenciálním rovnicím spojujícím vektorový magnetický potenciál $\mathbf{A}$ a parametr pořádku Ψ. Celkovou hustotu Gibbsova potenciálu dostaneme z (2.100) přičtením hustoty kinetické energie (2.101) a hustoty energie magnetického pole

$$g_s = g_n + \alpha(T)|\Psi|^2 + \frac{\beta(T)}{2}|\Psi|^4 + \frac{1}{4m}\langle\Psi|\left(\hat{\mathbf{p}} - 2e\hat{\mathbf{A}}\right)^2|\Psi\rangle + \frac{\mathbf{B}^2}{2\mu_0}. \tag{2.102}$$

Abychom mohli vypočíst minimum Gibbsova potenciálu, musíme nejprve rovnici (2.102) integrovat přes celý prostor a potom minimalizovat vzhledem k poli a parametru pořádku. Nejprve všude nahraďme indukci magnetického pole vektorovým magnetickým potenciálem, $\mathbf{B} = \mathrm{rot}\,\mathbf{A}$. Variace Gibbsova potenciálu je

$$\delta G = \int dV\left\{\delta\Psi^*\left[\alpha(T)\Psi + \beta(T)|\Psi|^2\Psi + \frac{1}{2m}\left(\hat{\mathbf{p}} - 2e\hat{\mathbf{A}}\right)^2\Psi\right]\right\}$$

$$+ \text{komplexně sdružený člen} +$$

$$\int dV\left\{\delta\mathbf{A}\left[\frac{ie\hbar}{2m}\left(\Psi^*\nabla\Psi - (\nabla\Psi^*)\Psi\right) + \frac{2e^2}{m}\mathbf{A}|\Psi|^2 + \frac{1}{\mu_0}\,\mathrm{rot}\,\mathrm{rot}\mathbf{A}\right]\right\}. \tag{2.103}$$

V předcházející rovnici jsme využili toho, že $\delta(\mathrm{rot}\mathbf{A})^2 = 2\mathrm{rot}\,\mathrm{rot}\mathbf{A}\delta\mathbf{A}$. Protože parametr pořádku je nenulový pouze v supravodiči, stačí integrovat jenom přes něj. Protože kolmo k povrchu supravodiče elektrické proudy netečou, je složka proudu kolmá k povrchu všude rovna nule,

$$\left(\hat{\mathbf{p}} - 2e\hat{\mathbf{A}}\right)\Psi\Big|_n = 0, \tag{2.104}$$

a integrál přes povrch je roven nule. Z nutné podmínky existence minima Gibbsova potenciálu, $\delta G = 0$, dostaneme rovnice:

$$\alpha(T)\Psi + \beta(T)|\Psi|^2\Psi + \frac{1}{2m}\left(\hat{\mathbf{p}} - 2e\hat{\mathbf{A}}\right)^2\Psi = 0, \tag{2.105}$$

$$\mathbf{j} = -\frac{ie\hbar}{2m}\left(\Psi^*\nabla\Psi - (\nabla\Psi^*)\Psi\right) - \frac{2e^2}{m}\mathbf{A}|\Psi|^2, \tag{2.106}$$

známé jako Ginzburgovy-Landauovy rovnice (GL rovnice). K jejich úplné definici musíme přidat hraniční podmínku (2.104). Později se ukázalo, že GL vztah pro Gibbsův potenciál neplatí v oblasti koherenční délky vlnové funkce u hranice. Z mikroskopické BCS teorie je však možné ukázat, že platí například na rozhraní supravodič - izolátor. Hustota supravodivého proudu $\mathbf{j}$ je součtem volných (objemových) a povrchových proudů. Netečou-li vzorkem volné proudy, pak vidíme přímou souvislost mezi supravodivými proudy pocházejícími z vektorového potenciálu a parametru pořádku.

GL rovnice mají dvě triviální řešení:

$\Rightarrow$ $\Psi \equiv 0$, které popisuje normální stav.

$\Rightarrow$ $\Psi \equiv \Psi_0$, kde $|\Psi_0|^2 = -\alpha/\beta$ a $A = 0$, které popisuje supravodivý stav s úplným Meissnerovým jevem a zanedbává možné povrchové jevy.

Druhé řešení má menší volnou energii než první, protože $\alpha < 0$ pro $T < T_c$. Rozdíl volných energií je

$$\alpha^2 / 2\beta = B_c^2 / 2\mu_0, \tag{2.107}$$

z čehož je patrná souvislost mezi kritickým magnetickým polem a GL teorií.

2.3.1. Koherenční délka a hloubka vniku a meze platnosti GL rovnic

Jak se mění parametr pořádku Ψ kolem rovnovážné hodnoty Ψ_0? Abychom zjednodušili zápis rovnic, zavedeme bezrozměrné proměnné:

$$f = \frac{\Psi}{\Psi_0}, \qquad \tilde{x} = \frac{x}{\lambda}, \qquad \tilde{A} = \frac{|\mathbf{A}|}{\sqrt{2}\lambda B_c}, \quad \tilde{B} = \frac{|\mathbf{B}|}{\sqrt{2}B_c}. \tag{2.108}$$

V bezrozměrných proměnných jsou GL rovnice

$$\left(\frac{i\nabla}{\kappa} + \tilde{A}\right)^2 f = f - f^3 \tag{2.109}$$

$$\frac{d\tilde{B}}{d\tilde{x}} = \tilde{A}f^2 + \frac{i}{2\kappa}\left(f^*\nabla f - f\nabla f^*\right). \tag{2.110}$$

Rychlost změny parametru pořádku v prostoru je daná charakteristickou délkou

$$\xi^2(T) = \frac{-\hbar^2}{2m\alpha} = \xi^2(0)\left(\frac{T_c}{T_c - T}\right), \tag{2.111}$$

kterou chápeme jako *koherenční délku* vlnové funkce a která pro $T \to T_c$ diverguje vzhledem k teplotní závislosti α.

Ve slabých polích se parametr pořádku Ψ mění pomalu kolem rovnovážné hodnoty Ψ_0 a jeho gradient je zanedbatelný. Druhá GL rovnice (2.106) se proto zjednoduší na

$$\mathbf{j} = -\frac{2e^2}{m}|\Psi_0|^2\mathbf{A}, \tag{2.112}$$

což je rovnice Londonů s hloubkou vniku pole

$$\lambda^2 = \frac{m}{\mu_0 2e^2|\Psi_0|^2}. \tag{2.113}$$

Protože parametr pořádku závisí na teplotě, je teplotně závislá i *hloubka vniku magnetického pole*. Její teplotní závislost dostaneme z teplotní závislosti parametru pořádku, $|\Psi|^2 = -\alpha(T)/\beta$,

$$\lambda^2(T) = \lambda^2(0)\left(\frac{T_c}{T_c - T}\right), \tag{2.114}$$

kde $\lambda^2(0) = \dfrac{m}{\mu_0 2e^2|\Psi(0)|^2}$.

Rozvoj parametru pořádku v jednoduchém tvaru pouze s prvními dvěma členy řady je pro supravodivý přechod velmi dobrým přiblížením, protože je jedním z mála fázových přechodů 2. druhu s uspořádáním na velkou vzdálenost. Na druhé straně však musí být

vliv rušivých polí na rychlost změny parametru pořádku v prostoru malý, stejně jako kinetická energie. Magnetické pole, jeho gradient a elektrický proud jsou "ničiteli" Cooperových párů. Hodnotu parametru pořádku nejenom zmenšují, ale i rozmývají. Parametr pořádku se musí měnit pomalu na vzdálenosti řádově rovné koherenční délce Cooperových párů. Gorkov ukázal, že z BCS teorie dostaneme pro koherenční délku

$$\xi(T) = 0.74\xi_0\sqrt{\frac{T_c}{T_c - T}}, \tag{2.114}$$

kde $\xi_0 = 0.18\frac{\hbar v_F}{\pi\Delta}$, a že v daném bodu v prostoru souvisí parametr pořádku s energií zakázaného pásu a kritickou teplotou jako

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{8.4N}{4\pi^2 T_c}}\Delta(\mathbf{r}), \tag{2.115}$$

kde N je hustota vodivostních elektronů [GOR59].

Protože požadujeme $\xi(T) >> \xi_0$, budou GL rovnice platné pouze v okolí T_c. Z GL rovnic dostaneme lokální vztah mezi vektorovým magnetickým potenciálem **A** a proudovou hustotou **j**. Vektorový potenciál se ovšem musí měnit pomalu na vzdálenosti ξ_0, tj. $\lambda(T) >> \xi_0$, takže jsme opět omezeni na okolí kritické teploty. Je-li hloubka vniku magnetického pole při nulové teplotě značně větší než koherenční délka, $\lambda(0) >> \xi_0$, pak je první podmínka silnější a tento výsledek je jedním z nejdůležitějších v teorii supravodivosti, neboť umožňuje existenci supravodičů s vysokými kritickými poli, v jaká věřil už Kamerlingh Onnes.

Poměr hloubky vniku a koherenční délky, $\kappa(T) = \lambda(T)/\xi(T)$, zůstává konečný i při $T \to T_c$, kdy $\lambda(T)$ a $\xi(T)$ divergují jako $(T_c - T)^{-1/2}$. Poměr obou délek, $\kappa(T)$, můžeme vyjádřit pomocí měřitelných veličin, $\kappa(T) = 2\sqrt{2}\frac{e}{\hbar}B_c(T)\lambda^2(T)$.

2.3.2. Povrchová energie

Snad nejdůležitější vlastností GL rovnic je, že umožňují do výpočtu Gibbsova potenciálu soustavy zahrnout povrchovou energii spojenou se stěnou mezi normální a supravodivou oblastí. Uvidíme, že budeme muset přehodnotit úplný Meissnerův jev jako důkaz supravodivosti a že supravodivé chování může setrvávat i v polích daleko vyšších, než je kritické pole určené termodynamickou metodou. Ve skutečnosti už v roce 1935 London ukázal, že Meissnerův jev by nevedl ke stavu s menší energií, pokud by neexistovala kladná povrchová energie. Vytlačení vnějšího magnetického pole totiž vede ke zvýšení hustoty energie supravodiče o $B_e^2/2\mu_0$. Proto bychom očekávali, že je energeticky výhodné rozdělení kovu na supravodivé a normální oblasti, protože kondenzační energie supravodivých oblastí snižuje celkovou energii. Meissnerův jev nastane pouze v případě, že k vytvoření stěny mezi normální a supravodivou oblastí musíme dodat energii. V GL teorii je pojetí povrchové energie jednoduše zavedeno okrajovou podmínkou. Povrchová energie je rozdílem mezi potenciálem vzorku se stěnou a vzorku, který je celý supravodivý. Energii supravodivého vzorku vypočteme tak, že v celém supravodiči položíme $A = 0$ (tj. i $B = 0$), a $\Psi \equiv \Psi_0$ (tj. i $\nabla\Psi = 0$).

Povrchová energie na jednotku plochy je

$$\sigma_{ns} = \int_{-\infty}^{\infty} (g_s - g_n)dx = \int_{-\infty}^{\infty} \left[\alpha|\Psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\Psi|^4 + \frac{1}{4m}\left(\hat{\mathbf{p}} - 2e\hat{\mathbf{A}}\right)^2 |\Psi|^2 + \frac{B_c^2}{\mu_0} \right] dx. \tag{2.116}$$

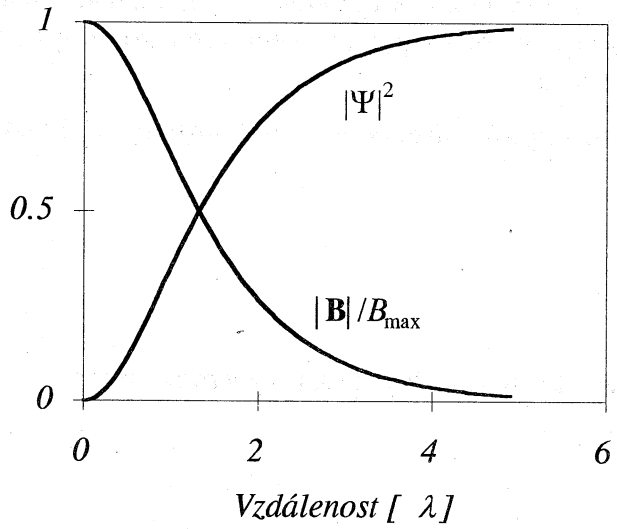
Povrchovou energii je výhodné počítat v bezrozměrných proměnných,

$$\sigma_{ns} = \frac{2\lambda B_c^2}{\mu_0} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{1}{2}\left(1 - f^2\right)^2 + \tilde{A}^2 f^2 - \frac{1}{\kappa^2}\left(\frac{df}{d\tilde{x}}\right)^2 + \tilde{B}^2 - \sqrt{2}\tilde{B} \right) d\tilde{x}, \tag{2.117}$$

s hraničními podmínkami $f(-\infty) = 0$, $f(\infty) = 1$, $df(-\infty)/d\tilde{x} = df(\infty)/d\tilde{x} = 0$. Obyčejně se zavádí délka $l = 2I\lambda(T)$, kde

$$I = \int d\tilde{x} \left[\frac{1}{2}\left(1 - f^4\right) + \tilde{B}^2 - \sqrt{2}\tilde{B} \right]. \tag{2.118}$$

Povrchová energie je $\sigma_{ns} = l B_c^2 / \mu_0$.



Obr. 2.23. Stěna mezi supravodivou a normální oblastí vytvořená postupně se měnící supravodivou a normální oblastí. Pro $x \to -\infty$ *je* $\Psi = 0$, $d\Psi/dx = 0$, $B = B_e$ *a pro* $x \to \infty$ *je* $\Psi = \Psi_0$, $d\Psi/dx = 0$, $B = 0$.

Povrchovou energii spočteme pro dva mezní případy:

a) $\lambda << \xi$ ($\kappa << 1$). V tomto případě je hloubka vniku značně menší než koherenční délka, a proto je pole $|\mathbf{B}| = 0$ všude, kde je $f \neq 0$. Proto bude první GL rovnice

$$\frac{1}{\kappa^2}\frac{d^2 f}{d\tilde{x}^2} = -f + f^3 \tag{2.119}$$

s okrajovými podmínkami $f(-\infty) = 0$, $f(\infty) = 1$, $B(-\infty) = B_e$ a $B(\infty) = 0$. Této rovnici se říká linearizovaná Burgersova rovnice; je zobecněnou Klein-Gordonovou rovnicí a je invariantní vzhledem k Lorentzově transformaci. Řešením této rovnice je kink (kladné znaménko) nebo antikink (záporné),

$$u = \pm \tanh\left[\frac{1}{\sqrt{2}}\left\{\frac{x - vt}{\lambda\sqrt{1-(v/c)^2}}\right\}\right], \tag{2.120}$$

který se v prostoru mění od -1 do +1 nebo opačně. Protože jde o difúzní rovnici, její řešení nemají vlastnosti solitonů. Kinky a antikinky nejsou klasickými solitony, protože jsou při srážkách nestabilní a typicky emitují malé množství záření. Integrál I je

$$I = \frac{1}{2}\int_0^\infty d\tilde{x}\left[\left(1-f^4\right)\right] = \frac{1}{\sqrt{2}\kappa}\int_0^1 \left(1-f^2\right)df = \frac{2\sqrt{2}}{3\kappa} \tag{2.121}$$

a povrchová energie

$$\sigma_{ns} = \frac{4\sqrt{2}}{3}\frac{\lambda(T)}{\kappa}\frac{B_c^2}{\mu_0} = \frac{4\sqrt{2}}{3}\xi(T)\frac{B_c^2}{\mu_0}, \tag{2.122}$$

neboli $l = 1.89\xi(T)$, což je první výsledek, který Ginzburg a Landau získali. *Povrchová energie je* pro $\kappa << 1$ *kladná* a v tomto případě není výhodné, aby mezi normální a supravodivou oblastí vznikla stěna.

b) $\lambda >> \xi$ $(\kappa >> 1)$. V tomto případě můžeme v první Ginzburgově-Landauově rovnici zanedbat první člen, takže

$$\left(\frac{d\tilde{B}}{d\tilde{x}}\right)^2 = f^4\left(1-f^2\right).$$

(2.123)

Protože indukce musí směrem do supravodiče klesat, vybereme kořen

$$\frac{d\tilde{B}}{d\tilde{x}} = -f^2\left(1-f^2\right)^{1/2}. \tag{2.124}$$

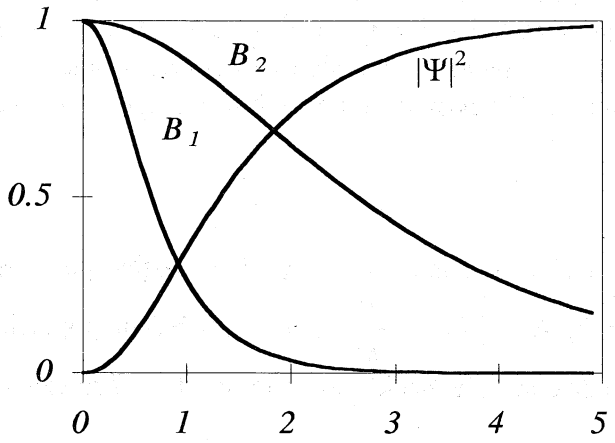
Z druhé GL rovnice dostaneme

$$\tilde{B} = \frac{d}{d\tilde{x}}\left(\frac{1}{f^2}\frac{d\tilde{B}}{d\tilde{x}}\right) = -\frac{d}{d\tilde{x}}\left(1-f^2\right)^{1/2} \tag{2.125}$$

nebo $\frac{d^2u}{d\tilde{x}^2} = -u + u^3$, kde $u = \left(1-f^2\right)^{1/2}$, tj. s integrační konstantou c obyčejně rovnou nule. Integrál je $I = \int_0^1\left[2u\sqrt{1-\frac{u^2}{2}} - \sqrt{2}\right]\frac{du}{d\tilde{x}}d\tilde{x} = -\frac{4}{3}\left(\sqrt{2}-1\right)$ a povrchová energie

$$\sigma_{ns} \approx -\frac{8}{3}\left(\sqrt{2}-1\right)\lambda(T)\frac{B_c^2}{\mu_0} \approx -\lambda(T)\frac{B_c^2}{\mu_0}. \tag{2.126}$$

V případě $\kappa >> 1$ je *povrchová energie záporná* a proto je výhodné, aby mezi normální a supravodivou oblastí vznikla stěna.



Obr. 2.24. Prostorová závislost magnetické indukce B a parametru pořádku Ψ v supravodiči 1. a 2. druhu.

Shrnutí:

⇒ supravodiče s $\lambda(T) << \xi(T)$, tj. $\kappa << 1$, nazýváme supravodiči 1. druhu a jejich povrchová energie je kladná (jádro víru je supravodivé).

⇒ supravodiče s $\lambda(T) >> \xi(T)$, tj. $\kappa >> 1$, nazýváme supravodiči 2. druhu a jejich povrchová energie je záporná (jádro víru je normální).

V chování supravodičů 1. a 2. druhu můžeme očekávat podstatné rozdíly. Hranice mezi 1. a 2. druhem je daná hodnotou κ, která odpovídá nulové povrchové energii. Povrchový integrál (2.121) je roven nule pro $\tilde{B} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(1 - f^2\right)$ pro všechna $\tilde{x}$. Rovnice (2.119) a (2.123) pak mají tvar

$$2\frac{d^2 f}{d\tilde{x}^2} - \frac{2}{f}\left(\frac{df}{d\tilde{x}}\right)^2 = -f + f^3 \tag{2.127}$$

$$\frac{1}{\kappa^2}\frac{d^2 f}{d\tilde{x}^2} - \frac{2}{f}\left(\frac{df}{d\tilde{x}}\right)^2 = -f + f^3. \tag{2.128}$$

Tyto dvě rovnice jsou stejné pro $\kappa^2 = 1/2$, pro které je *povrchová energie nulová* a které rozděluje supravodiče na supravodiče 1. a 2. druhu.

2.3.3. Nukleace supravodivosti

GL rovnice umožňují vypočítat vznik supravodivé fáze v objemovém vzorku. Jestliže jsme pod kritickou teplotou a snižujeme pole pod hodnotu kritického pole, ve vzorku začne při hodnotě pole rovné termodynamickému kritickému poli B_c, danému rozdílem Gibbsova potenciálu v normálním a supravodivém stavu, vznikat supravodivá fáze. Protože je parametr pořádku malý, můžeme v první GL rovnici zanedbat vyšší členy a dostaneme lineární rovnici

$$\frac{1}{2m}\left(\hat{\mathbf{p}} - 2e\hat{\mathbf{A}}\right)^2 \Psi = \alpha(T)\Psi. \tag{2.129}$$

Druhá GL rovnice obsahuje gradient a členy druhého řádu, které jsou v tomto případě malé. Proto jsou proudy zanedbatelné a $\mathbf{B} = \mathrm{rot}\,\mathbf{A}$ je nyní vnější pole, a ne vnitřní jako dosud. Rovnice (2.129) je Schrödingerova rovnice pro pohyb částice s nábojem $2e$ a hmotností m v magnetickém poli. V nekonečném prostředí má spektrum vlastních energií

$$\frac{1}{2}mv_z^2 + \left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_e, \tag{2.130}$$

kde $\omega_e = eB/m$ je cyklotronová frekvence a v_z je rychlost částice ve směru pole. Minimální energii má stav s $n=0$, $E = \frac{1}{2}\hbar\omega_e = \frac{e\hbar}{m}B_e$. Ostatní řešení popisují stavy s vyšší energií a menším polem. Nukleační pole, při kterém supravodivá fáze vzniká, se označuje B_{c3}. Použitím

$$\frac{\alpha^2}{2\beta} = \frac{B_c^2}{2\mu_0} \quad \text{a} \quad \kappa = \frac{\lambda(T)}{\xi(T)} \quad \text{místo} \quad \frac{m}{\sqrt{2}e\hbar}\sqrt{\frac{\beta}{\mu_0}} \tag{2.131}$$

dostaneme $B_{c2} = \kappa\sqrt{2}B_c$. Je-li $\kappa > \sqrt{1/2}$, je $B_c < B_{c2}$ a supravodivá fáze bude v objemu existovat i pro $B_e > B_c$, kde B_c je termodynamické kritické pole. Je-li $\kappa < \sqrt{1/2}$ (supravodič 1. druhu), při snižování pole dosáhneme nejprve B_c, při němž by měl nastat Meissnerův jev. Místo toho ale dojde k přechlazení a nukleace nastane při poli B_{c2}. Tak lze určit κ.

Nahraďme nekonečné prostředí polonekonečným a předpokládejme rovinný povrch, který odděluje supravodič od izolátoru. V případě vektorového potenciálu $\mathbf{A} = (0, B_e x, 0)$ s malým Ψ a okrajovou podmínkou $d\Psi/dz = 0$ platí

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}\right)+\frac{1}{2m}\left|-i\hbar\frac{\partial}{\partial y}-2eB_e x\right|^2\Psi = -\alpha\Psi\,. \tag{2.132}$$

Příslušné vlastní funkce jsou

$$\Psi = \exp\left(i\left(k_y y\right)\right)\exp\left(-\frac{\left(x-x_0\right)^2}{2\xi^2(T)}\right)\cos\left(k_z z\right), \tag{2.133}$$

kde $x_0 = \hbar k_y/2eB_e$. Je-li B_e rovnoběžné s povrchem, pak $A_z = A_x = 0$ a nejmenší vlastní hodnotu energie má řešení

$$\Psi = \exp\left(i\left(k_y y + k_z z\right)\right) f(x) \text{ s } k_z = 0. \tag{2.134}$$

Ginzburgovy-Landauovy rovnice pak mají tvar

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2 f}{dx^2}+\frac{1}{2m}\left(\hbar k_y - 2eBx\right)^2 f = -\alpha f \tag{2.135}$$

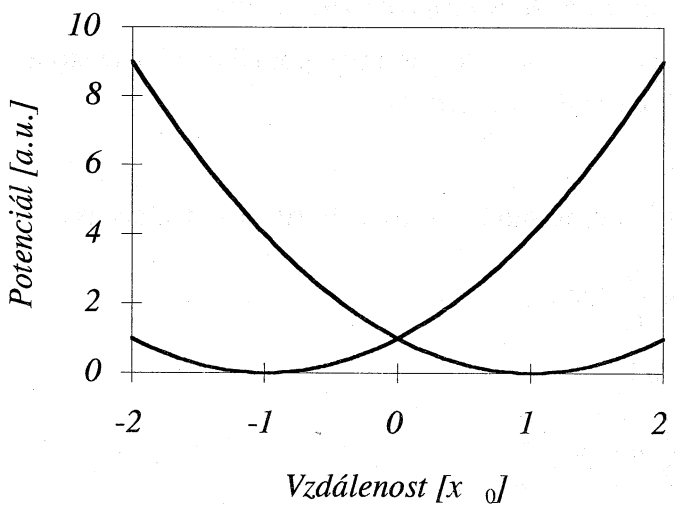
s okrajovou podmínkou $\partial f(0)/\partial x = 0$. Rovnice (2.135) je Schrödingerova rovnice pro částici v harmonické potenciálové jámě s rovnovážnou polohou $x_0 = \hbar k_y/2eB_e$. Okraj však způsobuje komplikace. Je-li $x_0 >> \hbar k_y/2eB_e$, pak by vlnová funkce částice měla být lokalizovaná v okolí x_0, a aby splnila hraniční podmínku, měla by na povrchu zaniknout. V tomto případě je

$$f \approx \exp\left[-\frac{(x-x_0)^2}{2\xi^2(T)}\right]. \tag{2.136}$$

Bude-li $x_0 = 0$, bude hraniční podmínka splněna, ale mezi těmito dvěma hodnotami x_0 existuje řešení s menší vlastní hodnotou energie. To vidíme, když rovnici, která platí pouze v oblasti $x > 0$, nahradíme rovnicí, platnou pro všechna reálná x,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2 f}{dx^2} + V(x) f = -\alpha f, \tag{2.137}$$

kde $V(x)$ je harmonický potenciál.



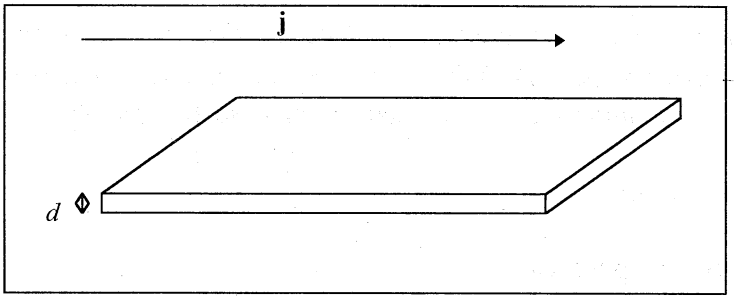
Obr. 2.25. Průběh symetrického potenciálu.

Proto zavedeme potenciál symetrický vzhledem k povrchu (obr. 2.25). Vlastní funkce, které odpovídají nejmenší vlastní hodnotě energie v tomto potenciálu, nebudou mít "větve", ale budou sudou funkcí x a navíc budou splňovat hraniční podmínku. Pro $x > 0$ je nový potenciál vždy menší než původní, a proto jsou vlastní hodnoty energie menší. Nukleace supravodivosti je proto výhodná v místech, kde je povrch vzorku rovnoběžný s vnějším polem. Optimální místo je ve vzdálenosti $x_0 \approx 0.59\xi(T)$ pod povrchem a odpovídá mu hodnota vlastní energie $E \approx 0.59 e\hbar B_e/m$. Výsledné nukleační pole, označované B_{c3}, je $B_{c3} = 2.4\kappa B_c = 1.7 B_{c2}$. Těsně pod povrchem supravodiče ve vzdálenosti $\xi(T)$ od povrchu vzniká tenká supravodivá vrstva. Můžeme ji zjistit měřením odporu, protože jí poteče prakticky všechen proud. Měření magnetizace je v tomto případě málo citlivé, protože je její příspěvek k celkové magnetizaci malý. Tato supravodivá vrstva však má podstatný vliv na mikrovlnné vlastnosti supravodičů. Jev povrchové supravodivosti existuje i u supravodičů 1. druhu, mají-li $\kappa \in \left(1/2.4; 1/\sqrt{2}\right)$.

2.3.4. Kritické proudy tenkých supravodivých vrstev

V tenké vrstvě se parametr pořádku nemůže příliš rychle měnit, protože jeho gradient by vedl k velké kinetické energii. Přesto mohou být vektorový potenciál **A** nebo hustota proudu **j** velké. I když hodnota parametru pořádku Ψ nebude rovnovážná, bude v obje-

mu konstantní. Mějme tedy tenkou vrstvu o tloušťce d, kterou teče proud s hustotou j_x podél osy x (obr. 2.26).



Obr. 2.26. Tenká supravodivá vrstva.

Bude-li $d << \xi$ a zároveň $d << \lambda$, pak parametr pořádku Ψ a hustota proudu j_x buou v prostoru prakticky konstantní. Vezměme

$$\Psi = \Psi_0 \exp(i\varphi(r)), \tag{2.138}$$

kde amplituda Ψ_0 je v prostoru konstantní. Z druhé GL rovnice dostaneme

$$j_x = \frac{2e}{m}|\Psi|^2\left(\hbar\nabla\varphi - 2e\mathbf{A}\right) = \frac{2e}{m}|\Psi|^2 v_s. \tag{2.139}$$

Hustota Gibbsova potenciálu je

$$g = g_n + |\Psi|^2\left(\alpha + \frac{\beta}{2}|\Psi|^2 + \frac{1}{2}mv_s^2\right) + \frac{B_e^2}{2\mu_0}. \tag{2.140}$$

Minimalizací potenciálu vzhledem k parametru pořádku dostaneme

$$\left(\alpha + \frac{\beta}{2}|\Psi|^2 + \frac{1}{2}mv_s^2\right) = 0. \tag{2.141}$$

Pro bezrozměrný případ platí (vylučme z rovnic rychlost)

$$j_x = 2e\Psi_0^2\sqrt{\frac{2\alpha}{m}}f^2\left(1-f^2\right)^{1/2} = 2e\Psi_0^2\sqrt{\frac{\hbar}{m\xi}}f^2\left(1-f^2\right)^{1/2}. \tag{2.142}$$

Pro $j_x = 0$ je $f = 0$ (pro $f^2 < 2/3$) a s rostoucím proudem parametr pořádku klesá (obr. 2.27). Ze závislosti $j(f^2)$ dostaneme: je-li proud větší než kritický proud,

$$j_c = \frac{4e}{3\sqrt{3}}\frac{\hbar}{m\xi}, \tag{2.143}$$

je jediným možným řešením normální stav. Když proud dosáhne kritickou hodnotu, parametr pořádku skokem klesne na nulu a supravodivý stav se změní na normální. Odhadněme velikost kritického proudu. Kritická rychlost elektronů

$$v_c \approx \frac{\hbar}{m\xi}. \tag{2.144}$$

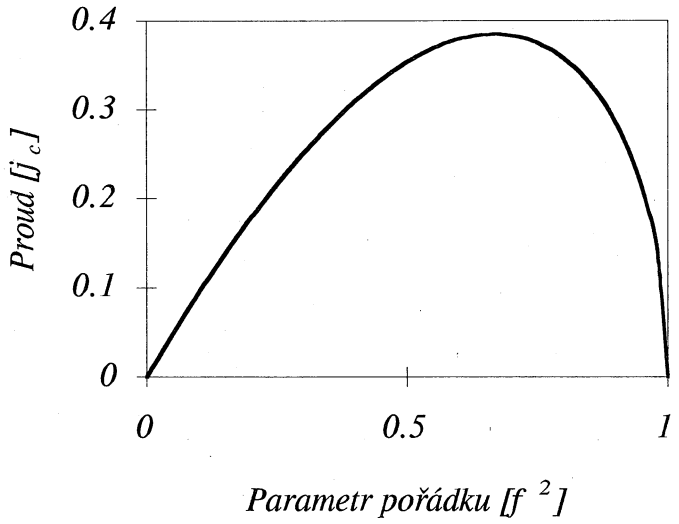
V čistém kovu je

$$\xi(T) \approx \xi_0 \left(\frac{T_c}{T_c - T} \right)^{1/2}, \tag{2.145}$$

kde $\xi_0 = \frac{\hbar v_F}{k_B T_c}$. Protože $\Delta(T) = 3.2 k_B T_c \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)^{1/2}$, kritická rychlost

$$v_c \approx \frac{\Delta(T)}{m v_F}. \tag{2.146}$$

Dosazením typických hodnost $v_F \approx 10^6$ m / s, $T_c = 4$ K a $\Delta = 0.1$ meV dostaneme kritickou proudovou hustotu $j_c \approx 2.10^7$ A m^{-2}.



Obr. 2.35. Závislost hustoty proudu na parametru pořádku.

2.3.5. Jevy střední volné dráhy

Aby vznikly *makroskopické kvantové jevy*, není obecně nutná existence nediagonálního dalekého pořádku. V čistých materiálech při velmi nízkých teplotách, kdy je střední volná dráha elektronů dostatečně velká, se fáze vlnové funkce "rozumně" zachovává a můžeme proto pozorovat analogie kvantování magnetického toku spojené s normálními elektrony. V tomto případě mají kvanta magnetického toku hodnotu h/e. Se střední volnou dráhou je jednoznačně spojen relaxační čas, tj. střední doba mezi dvěma srážkami elektronu. Čím je koncentrace poruch krystalové mřížky větší, tím je relaxační čas kratší. Při velmi malých středních volných drahách kvazičástic (vě srovnání s koherenční délkou Cooperova páru) nemohou vzniknout páry s nulovu hybností. Pak už ale vlnový vektor není dobrým kvantovým číslem. Anderson ukázal, že v tomto případě se spárují stavy, ve kterých už je zahrnutý rozptyl, s příslušnými časově inverzními stavy. Energetická mezera se stane izotropní. Rozptyl vodivostních elektronů (změna spinů) na magnetických a nemagnetických příměsech se podstatně liší.

Na střední volné dráze závisí koherenční délka, hloubka vniku i parametr κ. V případě, že $\tau\Delta \approx \hbar$, tj. $\xi(0) \approx l$, platí

$$\xi(T) = 0.85\sqrt{\frac{\xi(0)l(0)}{1-T/T_c}} \qquad \text{a} \qquad \lambda(T) = 0.615\lambda(0)\sqrt{\frac{\xi(0)}{l(1-T/T_c)}}.$$

Obecně s rostoucí koncentrací nemagnetických příměsí κ roste. Čisté supravodiče (krystalicky i chemicky) jsou proto skoro všechny supravodiči 1. druhu, zatímco slitiny a intermetalické sloučeniny jsou většinou supravodiči 2. druhu.

Paramagnetické příměsi značně snižují kritickou teplotu, neboť interakce spinů vodivostních elektronů s magnetickými příměsemi, narozdíl od interakce s nemagnetickými příměsemi, není invariantní v čase. Interakce s magnetickými příměsemi rozrušuje Cooperovy páry podobně jako vnější magnetické pole. Dochází k narušení časové symetrie, která je pro supravodivost podstatná.

2.4. MAGNETICKÉ VLASTNOSTI SUPRAVODIČŮ 2. DRUHU

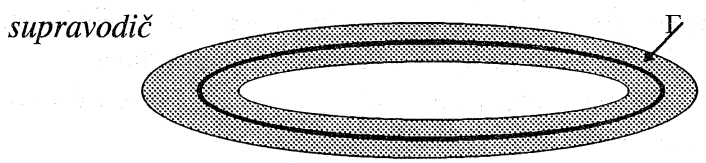
2.4.1. Kvantování magnetického toku a kvantové víry

V roce 1950 přišel London s myšlenkou, že by měl být magnetický tok v supravodiči kvantován [LON35, LON50]. Důsledkem makroskopického uspořádání v supravodiči jsou *makroskopické kvantové jevy* a existence makroskopické vlnové funkce. S tím spojená existence kvant magnetického toku ukazuje na silnou korelaci Cooperových párů a dokazuje, že supravodivý proud musí tvořit páry ve stejném kvantově mechanickém stavu. Při přechodu do jiného stavu musí všechny páry přejít současně. Cooperovy páry mají vlastnosti silně podobné bosonům, při $T = 0$ K jsou všechny zkondenzované do základního stavu.

Hustota supravodivého proudu v supravodiči je daná druhou GL rovnicí

$$\mathbf{j} = -\frac{ie\hbar}{2m}\left(\Psi^*\nabla\Psi - \left(\nabla\Psi^*\right)\Psi\right) - \frac{2e^2}{m}\mathbf{A}|\Psi|^2. \tag{2.147}$$

Vezměme dvojnásobně souvislou supravodivou oblast, například supravodivý prstenec. Potom v dutině prstence, jak ukážeme, *je magnetický tok kvantovaný*.



Obr. 2.28. Dvojnásobně souvislá supravodivá oblast (prstenec).

Mějme parametr pořádku (vlnovou funkci) s konstantní amplitudou, který závisí pouze na fázi,

$$\Psi = \Psi_0 \exp\left(i\varphi(\mathbf{r})\right). \tag{2.148}$$

Dosazením do rovnice (2.147) a integrací po uzavřené křivce Γ uvnitř supravodiče dostaneme pro magnetický tok v dutině

$$\oint \mathbf{A}\cdot d\mathbf{l} + \lambda^2 \oint \mathbf{j}\cdot d\mathbf{l} = \frac{\hbar}{2e}\oint \nabla\varphi \cdot d\mathbf{l}, \qquad \text{kde } \lambda^2 = \frac{m}{\mu_0 2e^2\left|\Psi_0\right|^2}. \tag{2.149}$$

Magnetický tok $\Phi = \oint \mathbf{A}\cdot d\mathbf{l}$ nemusí být nutně rovný nule, neboť požadujeme pouze *jednoznačnost vlnové funkce*, což je stejné, jako když požadujeme, aby vlnová funkce splňovala Bohrovu-Sommerfeldovu podmínku, nebo spojitost její logaritmické derivace, nebo aby na uzavřené křivce ležel celočíselný násobek vlnových délek de Broglieovy vlny. Fáze parametru pořádku φ se může změnit při oběhu po uzavřené křivce pouze o celočíselný násobek 2π. Vybereme-li integrační křivku hluboko pod povrchem, ve srovnání s hloubkou vniku pole, kde jsou stínící proudy zanedbatelné, $j \approx 0$, pak v rovnici 2.149 můžeme zanedbat druhý člen na levé straně. Dostaneme tak

$$\Phi = n\frac{2\pi\hbar}{2e} = n\Phi_0, \tag{2.150}$$

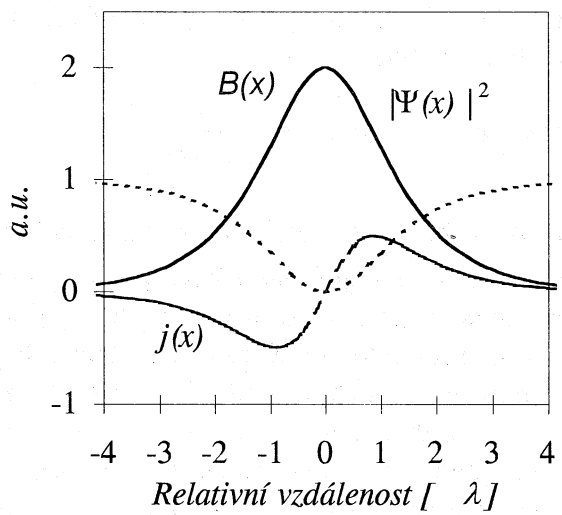
kde $\Phi_0 = h/2e = 2.07 \cdot 10^{-15}$ Wb je *elementární kvantum magnetického toku*. Magnetický tok uvnitř supravodiče tedy může být pouze celočíselným násobkem kvanta magnetického toku, jehož hodnota je daná poměrem Planckovy konstanty a dvojnásobku náboje elektronu, tedy dvěma základními fyzikálními konstantami. V jednoduše souvislých supravodičích 1. druhu je Meissnerův jev úplný a $n = 0$. Ale v supravodičích 2. druhu můžeme kvantování magnetického toku pozorovat. Existence záporné povrchové energie stěny oddělující normální a supravodivou oblast u supravodičů 2. druhu má podstatný vliv na jejich magnetické vlastnosti. Je-li vnější magnetické pole $B_e \in (B_{c1}; B_{c2})$, je ze supravodiče vytlačeno jenom částečně. Teoreticky mohou vzniknout dvě konfigurace supravodivých a normálních oblastí: laminární struktura nebo mřížka normálních oblastí válcového tvaru. Ta má jak experimentálně tak i teoreticky menší energii, a proto se budeme dále věnovat jí [ABR57].

Nad kritickým polem B_{c1} pole proniká do supravodiče ve tvaru Abrikosovových vírů, které nesou po kvantu magnetického toku a jejichž normální jádra mají rozměr ξ. S rostoucím polem hustota vírů roste, jádra vírů se přibližují a případně spojují. Když dojde k jejich překrytí, supravodivost zanikne. To určuje horní kritické pole B_{c2}. Je možné ukázat, že $B_{c2} = \Phi_0 / (2\pi\xi^2)$.

Supravodiče 1. a 2. druhu se chovají naprosto odlišně.

a) V supravodiči 2. druhu supravodivost vzniká (při snižování vnějšího pole) v poli $B_{c2} > B_c$. Pod horním kritickým polem je vzorek ve smíšeném stavu.
b) Supravodič 1. druhu zůstává v klesajícím poli v normálním stavu do hodnoty pole $B_{c2} < B_c$. Normální stav je přechlazený (metastabilní).
c) Pro $\kappa = 2^{-1/2}$ je $B_{c2} = B_c$.

Při ochlazení supravodiče 2. druhu pod kritickou teplotu v homogenním vnějším magnetickém poli, které je větší než B_{c1} a menší než B_{c2}, se siločáry původně homogenního pole ve vzorku deformují. Stáhnou se do oblastí, kde je supravodivost potlačena a v supravodivé části materiálu se nevyskytují. Tak vzniknou v supravodiči *kvantové víry* (obr. 2.29), které nesou kvantum magnetického toku.



Obr. 2.29. Struktura pole, hustoty proudu a parametru pořádku ve víru.

Jaké jsou charakteristické rozměry těchto vírů? Velikost jádra musí být řádově srovnatelná s koherenční délkou, $\xi(T)$, která je charakteristickou vzdáleností, na níž se mění parametr pořádku. V jádře víru modul parametru pořádku klesá k nule. Hustota siločar magnetického pole klesá směrem od jádra víru s charakteristickou délkou - hloubkou vniku pole $\lambda(T)$. Maximální hustota siločar je ve středu víru a klesá s rostoucí vzdáleností od středu víru. Supravodivé proudy tekoucí kolem normálního jádra vytvářejí magnetické pole. Této konfiguraci parametru pořádku a proudu se někdy říká *fluxoid*.

2.4.1. Struktura smíšeného stavu

Obecné matematické řešení GL rovnic je složité. Mezní případy, okolí dolního a horního kritického pole, je možné vyřešit poměrně jednoduše.

a) Okolí dolního kritického pole, $B \approx B_{c1}$

Vezměme izolovaný vír v extrémním supravodiči 2. druhu ($\xi << \lambda$). V tomto případě je energie jádra víru vzhledem k energii magnetického pole, které sahá do oblasti mnohem větší než je jádro víru, zanedbatelná a úloha je jednodušší. Je-li vnější pole $\mathbf{B}_e$ rovnoběžné s osou z, pak úloha má válcovou symetrii kolem této osy a lokální pole a parametr pořádku závisí pouze na souřadnici kolmé k magnetickému poli. Použijeme-li bezrozměrné proměnné, GL rovnice budou mít tvar

$$\frac{1}{\kappa^2}\frac{1}{\rho}\frac{d}{d\rho}\left(\rho\frac{df}{d\rho}\right)-\frac{1}{f^3}\left(\frac{d\tilde{B}}{d\rho}\right)^2+f\left(1-f^2\right)=0 \tag{2.151}$$

$$\frac{1}{\rho}\frac{d}{d\rho}\left(\frac{\rho}{f^2}\frac{d\tilde{B}}{d\rho}\right)=\tilde{B}, \tag{2.152}$$

kde $\rho = r/\lambda$. Okrajové odmínky jsou $f(\infty)=1$, $\tilde{B}(\infty)=0$ a $\tilde{j}(\infty)=0$. Protože $\mathrm{rot}\,\mathbf{B}=\mu\mathbf{j}$, můžeme poslední podmínku napsat jako $d\tilde{B}/d\rho \to 0$ pro $\rho \to \infty$. Dále musí být splněna podmínka kvantování magnetického toku, která má v bezrozměrných proměnných tvar

$$\Phi/\Phi_0 = 2\pi\int_0^\infty \tilde{B}\rho d\rho = 2\pi n/\kappa, \tag{2.153}$$

kde n je celé číslo. Pomocí druhé GL rovnice (4.6) můžeme tuto podmínku přepsat na

$$\Phi/\Phi_0 = -2\pi\frac{\rho}{f^2}\frac{d\tilde{B}}{d\rho}\bigg|_0^\infty = 2\pi n/\kappa. \tag{2.154}$$

Pak můžeme z první GL rovnice vyloučit pole a pro $\rho \to 0$ dostaneme

$$\frac{1}{\kappa^2}\frac{1}{\rho}\frac{d}{d\rho}\left(\rho\frac{df}{d\rho}\right)-\left(\frac{n}{\kappa\rho}\right)^2 f+f\left(1-f^2\right)=0. \tag{2.155}$$

Předpokládejme, že existuje rozvoj parametru pořádku f a pole $\tilde{B}$ do Taylorovy řady. Pro $\rho \to \infty$ je $f \to 1$ a řešením rovnice (2.155) je Hankelova funkce nultého řádu s imaginárním argumentem. Pole $\tilde{B} = \alpha\,\mathrm{K}_0(\rho)$, kde α je konstanta určená z úplné integrace rovnic. V případě libovolného κ vznikají problémy, ale pro velká κ se pole mění v oblasti značně větší než parametr pořádku. Koeficient α určíme porovnáním rovnice

$$\frac{d\tilde{B}}{d\rho} = \alpha \frac{d\,\mathrm{K}_0(\rho)}{d\rho} = -\alpha\,\mathrm{K}_1(\rho), \tag{2.156}$$

kde $\mathrm{K}_1(\rho)$ je Hankelova funkce prvního řádu s imaginárním argumentem pro $\rho \to 0$ s rovnicí (2.154). Protože pro $\rho \to 0$ se $\mathrm{K}_1(\rho)$ chová jako $1/\rho$, je $\alpha = n/\kappa$ a

$$\tilde{B} = \frac{n}{\kappa}\mathrm{K}_0(\rho). \tag{2.157}$$

V normálních proměnných dostaneme výraz

$$B = \frac{\Phi_0}{2\pi\lambda^2} K_0\left(\frac{r}{\lambda}\right), \tag{2.158}$$

který má asymptotické tvary

$$B = \frac{\Phi_0}{2\pi\lambda^2}\ln\left(\frac{\lambda}{r}\right) \qquad \text{pro } r << \lambda(T) \text{ a}$$

$$B = \frac{\Phi_0}{4\lambda^2}\sqrt{\frac{\pi\lambda}{2r}}\exp\left(-\frac{r}{\lambda}\right) \qquad \text{pro } r >> \lambda(T). \tag{2.159}$$

Stabilní stav má minimální volnou energii. Vír vznikne tehdy, když je energie víru menší než energie magnetického pole, $F_P \le F_M$. Energie magnetického pole je $F_M = 2\tilde{B}_e\tilde{B} = 4\pi n\kappa^{-1}B_e$, kde B_e je vnější pole, a energie víru je

$$F_P \approx 2\pi\int_{n/\kappa}^{n}\frac{n^2}{\kappa^2\rho}d\rho = \frac{2\pi n^2}{\kappa^2}\ln\kappa. \tag{2.160}$$

V případě velkého κ je jádro víru velmi malé a jeho příspěvek k celkové energii můžeme zanedbat. Volná energie je pak součtem energie magnetického pole a kinetické energie elektronů tvořících proud,

$$F = \int_{|\mathbf{r}|>\xi} d\mathbf{r}\left(\mathbf{B}^2/2\mu_0 + n_s m\mathbf{v}_s^2\right), \tag{2.161}$$

kde $\mathbf{v}_s$ je rychlost elektronů. Hustota supravodivého proudu je

$$\mathbf{j}_s = 2n_s e\mathbf{v}_s = \mathrm{rot}\,\mathbf{B}/\mu_0. \tag{2.162}$$

$$F = \frac{1}{2\mu_0}\int\left(\mathbf{B}^2 + \lambda^2(\mathrm{rot}\mathbf{B})^2\right)dV = \frac{1}{2\mu_0}\int(\mathbf{B}\times\mathrm{rot}\mathbf{B})\cdot d\mathbf{S} = \frac{1}{2\mu_0}\int(\mathbf{B}\times\mathbf{j})\cdot d\mathbf{S}$$

Obvykle se integruje přes jednotkovou délku víru ve směru pole,

$$F = \frac{1}{2\mu_0}\int_{|\mathbf{r}|>\xi} d\mathbf{r}\left(|\mathbf{B}|^2 + \lambda^2|\mathrm{rot}\,\mathbf{B}|^2\right). \tag{2.163}$$

Minimum energie najdeme variační metodou. Využijeme-li vztahu

$$\delta(\mathrm{rot}\,\mathbf{B})^2 = 2\,\mathrm{rot}\,\mathrm{rot}\,\mathbf{B}\delta\mathbf{B}, \tag{2.164}$$

získáme pro variaci energie

$$\delta F = \frac{1}{\mu_0}\int\left(\mathbf{B} + \lambda^2\,\mathrm{rot}\,\mathrm{rot}\,\mathbf{B}\right)\delta\mathbf{B}\cdot d\mathbf{r}. \tag{2.165}$$

Nutná podmínka minima energie je

$$\mathbf{B} + \lambda^2 \,\mathrm{rot}\,\mathrm{rot}\,\mathbf{B} = 0, \tag{2.166}$$

což není nic jiného než rovnice Londonů. Protože jsme předpokládali, že jádra vírů jsou malá, můžeme singularitu v počátku nahradit dvourozměrnou δ -funkcí

$$\mathbf{B} + \lambda^2 \,\mathrm{rot}\,\mathrm{rot}\,\mathbf{B} = \Phi_0 \delta_2(\mathbf{r}). \tag{2.167}$$

Koeficient Φ_0 dostaneme integrací obou členů rovnice přes kruhovou plochu o poloměru r, která obsahuje jádro víru. Pole je rovnoběžné s osou z a proudy tečou v rovině kolmé k poli.

Je-li poloměr $r >> \lambda$, jsou proudy zanedbatelné a druhý člen na levé straně je malý. Vír pak má tok Φ_0, což jsme mohli očekávat. Protože $\mathrm{rot}\,\mathrm{rot} \equiv \mathrm{grad}\,\mathrm{div} - \nabla^2$, potřebujeme k určení průběhu pole Maxwellovu rovnici $\mathrm{div}\,\mathbf{B} = 0$.

V oblasti $\xi < r < \lambda$ vypočítáme pole podobným postupem. Tok $\Phi = \int \mathbf{B} \cdot d\mathbf{S}$ bude zanedbatelný (je řádu $(r/\lambda)^2$) vzhledem k celkovému toku a dostaneme $\mathbf{B} = \Phi_0 / (2\pi\lambda^2(T))$. Protože je pole rovnoběžné s osou z, $\mathrm{rot}\,\mathbf{B} = -d\mathbf{B}/d\mathbf{r}$ a integrací dostaneme $B = c\dfrac{\Phi_0}{2\pi\lambda^2}\ln\left(\dfrac{1}{r}\right)$ pro $\xi < r < \lambda$. Konstantu c určíme z úplného řešení obou rovnic jako v předchozím případě.
S těmito poli dostaneme (integrací druhého členu po částech)

$$F = \frac{\lambda^2}{2\mu_0} \int d\mathbf{S} \cdot (\mathbf{B} \times \mathrm{rot}\,\mathbf{B}), \tag{2.168}$$

kde povrchový integrál bereme přes plochu víru o poloměru ξ. To vede k hodnotě energie

$$F = \frac{\lambda^2}{2\mu_0} 2\pi\xi \mathbf{B}(\xi) \cdot \mathrm{rot}\,\mathbf{B}(\xi), \tag{2.169}$$

která má pro $r \approx \xi$ asymptotický tvar

$$F = \frac{1}{4\pi\mu_0}\left(\frac{\Phi_0}{\lambda}\right)^2 \ln\left(\frac{\lambda}{\xi}\right). \tag{2.170}$$

Právě kvadratická závislost volné energie na toku vede k tomu, že minimální energii má vír s tokem rovným jednomu kvantu toku a ne jeho násobkům. Podrobnější výpočet, který pochází od Abrikosova [ABR57], dává pro $\lambda >> \xi$ hustotu volné energie

$$F = \frac{1}{4\pi\mu_0}\left(\frac{\Phi_0}{\lambda}\right)^2 \ln\left(\frac{\lambda}{\xi} + \varepsilon\right), \tag{2.171}$$

kde $\varepsilon \approx 0.1$ je činitel, který představuje jádro víru.

2.4.2. Interakční energie vírů

Mějme dva víry s osami rovnoběžnými s osou z umístěné v bodech $\mathbf{r}_1 = (x_1, y_1, 0)$ a $\mathbf{r}_2 = (x_2, y_2, 0)$. Pole bude popisovat rovnice

$$\mathbf{B} + \lambda^2 \,\mathrm{rot}\,\mathrm{rot}\,\mathbf{B} = \Phi_0\left[\delta_2(\mathbf{r}-\mathbf{r}_1) + \delta_2(\mathbf{r}-\mathbf{r}_2)\right] \tag{2.172}$$

s tím, že $\mathrm{div}\,\mathbf{B} = 0$ a $\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \mathbf{B}_1(\mathbf{r}) + \mathbf{B}_2(\mathbf{r})$, kde $|\mathbf{B}_i(\mathbf{r})| = \frac{\Phi_0}{2\pi\lambda^2} K_0\left(\frac{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_i|}{\lambda}\right)$. Energie "mřížky" vírů na jednotku délky je $F = \frac{\lambda^2}{2\mu_0}\int d\mathbf{S}\cdot(\mathbf{B}\times\mathrm{rot}\,\mathbf{B})$, kde integrujeme přes plochu jader vírů. Rozepsáním dostaneme členy

1) $$F_1 + F_2 = \frac{\lambda^2}{2\mu_0}\left[\int d\mathbf{S}_1\cdot(\mathbf{B}_1\times\mathrm{rot}\,\mathbf{B}_1) + \int d\mathbf{S}_2\cdot(\mathbf{B}_2\times\mathrm{rot}\,\mathbf{B}_2)\right], \tag{2.173}$$

2) $$F = \frac{\lambda^2}{2\mu_0}\int(\mathbf{B}_1+\mathbf{B}_2)\cdot(\mathrm{rot}\,\mathbf{B}_1\times d\mathbf{S}_2 + \mathrm{rot}\,\mathbf{B}_2\times d\mathbf{S}_1), \tag{2.174}$$

3) $$F_{12} + F_{21} = \frac{\lambda^2}{2\mu_0}\left[\int(\mathbf{B}_1\times\mathrm{rot}\,\mathbf{B}_2)\cdot d\mathbf{S}_2 + \int(\mathbf{B}_2\times\mathrm{rot}\,\mathbf{B}_1)\cdot d\mathbf{S}_1\right]. \tag{2.175}$$

Druhý člen pro $\xi << \lambda$ konverguje k nule, protože pole a proudy, $\mathbf{B}$, $\mathrm{rot}\,\mathbf{B}_1$ a $\mathrm{rot}\,\mathbf{B}_2$, jsou v oblasti integrace o poloměru ξ konečné. Protože $\mathrm{rot}\,\mathbf{B} \approx \mathbf{B}(0)/|\mathbf{r}-\mathbf{r}_i|$, kde $i = 1, 2$, pro $\mathbf{r}\to\mathbf{r}_2$ je integrál přes plochu S_i pro $\xi\to 0$ konečný. Vezměme $|\mathbf{B}_{12}| = |\mathbf{B}_1(\mathbf{r}_2)| = |\mathbf{B}_2(\mathbf{r}_1)| = \frac{\Phi_0}{2\pi\lambda^2} K_0\left(\frac{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|}{\lambda}\right)$ s tím, že $|\mathrm{rot}\,\mathbf{B}| = \frac{\Phi_0}{2\pi\lambda^2}\left|\frac{1}{\mathbf{r}}\right|$. Pak z třetího členu dostaneme $J_{12} = \frac{\Phi_0}{\mu_0}|\mathbf{B}_{12}|$, což je interakční energie na jednotku délky mezi dvěma víry. Vede k odpuzování vírů, klesá jako $|\mathbf{B}_{12}| \propto \frac{1}{\sqrt{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|}}\exp\left(-\frac{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|}{\lambda}\right)$ na velkých vzdálenostech od jádra víru a diverguje jako $|\mathbf{B}_{12}| \propto \ln\left(\frac{\lambda}{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|}\right)$ ve středu víru.

2.4.3. Magnetizační křivka

Abychom určili magnetizační křivku, budeme hledat minimum hustoty Gibbsova potenciálu

$$g = nF_1 + \sum_{i>j} F_{ij} + \frac{\mathbf{B}^2}{\mu_0} - \mathbf{M}.\mathbf{B} \tag{2.176}$$

vzhledem k magnetické indukci. První člen odpovídá energii jednotlivých vírů $|\mathbf{B}| = n\Phi_0$, kde n je dvourozměrná hustota vírů. Druhý člen odpovídá interakční energii mezi i-tým a j-tým vírem. Třetí je indukční a čtvrtý magnetizační energie. Ve slabých polích je koncentrace vírů malá a stačí uvážit pouze interakci nejbližších sousedů, protože interakční energie vírů klesá s jejich vzájemnou vzdáleností exponenciálně. Předpokládejme, že víry vytvoří pravidelnou mřížku s mřížkovou vzdáleností d. Pak dostaneme

$$g = \frac{1}{4\pi\mu_0}\frac{\mathbf{B}}{\Phi_0}\left(\frac{\Phi}{\lambda}\right)^2 \ln\left(\frac{\lambda}{\xi}\right) + n\frac{\Phi_0^2}{2\pi\mu_0\lambda^2} K_0\left(\frac{d}{\lambda}\right) + \frac{\mathbf{B}^2}{\mu_0} - \mathbf{M}.\mathbf{B}. \tag{2.177}$$

Ve slabých polích můžeme interakční člen a energii pole zanedbat. Pak, je-li

$$|\mathbf{B}| > B_{c1} = \frac{\Phi_0}{4\pi\mu_0\lambda^2}\ln\left(\frac{\lambda}{\xi}\right), \tag{2.178}$$

můžeme potenciál snížit výběrem $|\mathbf{B}| \neq 0$, tj. vložením nějakého toku do supravodiče. Menší kritické pole B_{c1} odpovídá poli, ve kterém se magnetizační křivka začne odchylovat od "Meissnerovy křivky", tj. od magnetizační křivky ideálního diamagnetika. To nastává při hodnotě pole mnohem menší, než je termodynamické kritické pole B_c. Obě pole spolu souvisí vztahem

$$B_{c1} = B_c \frac{1}{\sqrt{2}}\frac{\xi}{\lambda}\ln\left(\frac{\lambda}{\xi}\right). \tag{2.179}$$

Pro extrémní případ supravodiče 2. druhu s $\xi << \lambda$ je $B_{c1} << B_c$. Můžeme-li změřit plochu pod magnetizační křivkou supravodiče 2. druhu, která odpovídá kondenzační energii $\mathbf{B}_c^2/2\mu_0$, pak porovnáním hodnot B_c a B_{c1} získáme κ. Tato měření jsou nepřesná, hlavně určení dolního kritického pole, které závisí na stavu povrchu supravodiče. Roste-li pole, do vzorku vstoupí více vírů a začne se projevovat jejich interakce. Pole je opět dáno rovnicí

$$\mathbf{B} + \lambda^2 \operatorname{rot}\operatorname{rot}\mathbf{B} = \Phi_0 \sum_i \delta_2(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \tag{2.180}$$

s podmínkou $\operatorname{div}\mathbf{B} = 0$. Body $\mathbf{r}$ nyní tvoří dvojrozměrnou periodickou mřížku. Definujme $\mathbf{B}(\mathbf{k})$ jako Fourierovu transformaci $\mathbf{B}(\mathbf{r})$

$$\mathbf{B}(\mathbf{k}) = \frac{|\mathbf{B}|}{\Phi_0}\int \mathbf{B}(\mathbf{r})\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})dxdy. \tag{2.183}$$

Amplitudy $\mathbf{B}(\mathbf{k})$ jsou nenulové pouze pro $\mathbf{k}$, která jsou vektory reciproké mřížky, a jsou

$$\mathbf{B}(\mathbf{k}) = \frac{n\Phi_0}{1+\lambda^2\mathbf{k}^2}, \tag{2.184}$$

kde n je hustota vírů. Hustota volné energie je

$$f = \frac{1}{2\pi}\int\left(\mathbf{B}^2 + \lambda^2(\operatorname{rot}\mathbf{B})^2\right)d\mathbf{r} \tag{2.185}$$

a v reciprokém prostoru

$$f = \frac{1}{2\mu_0}\sum_{\mathbf{k}}\mathbf{B}_{\mathbf{k}}^2\left(1+(\lambda\mathbf{k})^2\right) = \frac{|\mathbf{B}|}{2\mu_0}\left\{1+\sum_{|\mathbf{k}|\neq 0}\left[1+(\lambda\mathbf{k})^2\right]^{-1}\right\}. \tag{2.186}$$

V součtu přes $|\mathbf{k}| \neq 0$ je minimální velikost reciprokého vektoru řádově $1/d \approx n^{-1/2}$. Protože nás zajímají slabá pole, je $n\lambda^2 \approx (\mathbf{k}\lambda)^2 >> 1$, můžeme (2.186) zjednodušit. Nahrazením sumace integrací dostaneme

$$\sum_{|\mathbf{k}|\neq 0}\mathbf{k}^{-2} = \frac{1}{2\pi n}\int_{k_{\min}}^{k_{\max}}\frac{\mathbf{k}d\mathbf{k}}{\mathbf{k}^2} = \frac{1}{2\pi n}\ln\left(\frac{k_{\max}}{k_{\min}}\right), \tag{2.187}$$

kde $k_{\min} \approx 1/d$ a $k_{\max} \approx 1/\xi$. To vede k hustotě volné energie

$$f = \frac{B_e^2}{2\mu_0} + \frac{BB_{c1}}{\mu_0} \ln(\beta d/\xi)/\ln(\lambda/\xi) \tag{2.188}$$

a hustotě Gibbsova potenciálu

$$g = f - \frac{1}{\mu_0} B_e(B - B_e), \tag{2.189}$$

kde numerická konstanta $\beta \approx 1$ a závisí na struktuře mřížky. Rovnovážný stav $B(B_e)$ dostaneme z nutné podmínky minima Gibbsova potenciálu,

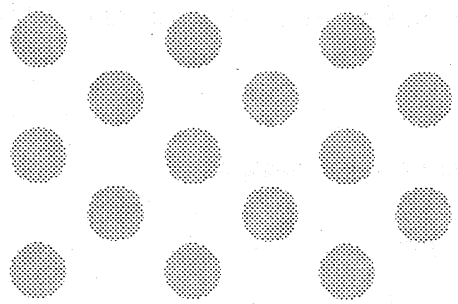
$$B_e = B + B_{c1} \ln(\beta d/\xi)/\ln(\lambda/\xi). \tag{2.190}$$

Tento výraz popisuje magnetizační křivku, protože d je funkcí B_e. Magnetizace supravodiče je $\mu_0|\mathbf{M}| = |\mathbf{B} - \mathbf{B}_e| = B_{c1} \ln(\beta d/\xi)/\ln(\lambda/\xi)$, z čehož vyplývá, že pro $d \approx \xi$ je $\mathbf{B} \approx \mathbf{B}_e$ a vzorek přechází do normálního stavu. V tomto případě jsou víry těsně u sebe - vzdáleny řádově o rozměr jádra. Horní kritické pole, v němž supravodivost zaniká, je

$$B_{c2} \approx \Phi_0/\xi^2(T). \tag{2.191}$$

Závislost Gibbsova potenciálu mřížky vírů na její struktuře určuje parametr β. Matricon v roce 1966 ukázal, že nejmenší energii má hexagonální mřížka, pro kterou je $\beta = 0.31$; to bylo potvrzeno i experimentálně.

Ve vnějším poli $B_e \in (B_{c1}; B_{c2})$ jsou supravodiče 2. druhu ve smíšeném stavu, typickém jenom pro ně. Smíšený stav nesmíme zaměnovat s mezistavem supravodičů 1. druhu, který souvisí s demagnetizačním činitelem. Podobné termodynamické úvahy vyjádřené pomocí povrchové energie rozhraní normálního a supravodivého stavu vedou spíše k popisu geometrie v mezistavu než k interakční energii vírů.



Obr. 2.30. Hexagonální mřížka vírů

2.4.4. Interakce vírů s povrchem

Nechť existuje v supravodiči nějaký vír. Snížíme-li pole, pak má vír tendenci supravodič opustit. Protože mohou na povrchu supravodiče téci pouze proudy tečné k povrchu, pomůžeme si tím, že vnější pole B_e položíme rovné nule a použijeme "zrcadlový" vír. Reálnému víru v bodě x odpovídá imaginární v bodě $-x$. Tak jednoduše získáme proudy tečné s povrchem. Odpovídá-li reálnému víru pole $\mathbf{B}'$ a imaginárnímu pole $\mathbf{B}''$, pak energie na jednotku plochy je

$$\int \frac{\lambda^2}{2\mu_0}\left(d\mathbf{S}_1 + d\mathbf{S}_2\right)\left[\left(\mathbf{B}' + \mathbf{B}''\right) \times \mathrm{rot}\left(\mathbf{B}' + \mathbf{B}''\right)\right] \tag{2.192}$$

kde dS_1 odpovídá integraci přes plochu jádra víru a dS_2 přes volný povrch supravodivého vzorku. Na volném povrchu je $\mathbf{B}' + \mathbf{B}'' = 0$ a proto povrch k integrálu nepřispívá. Zbývající člen dává vlastní energii

$$\frac{\Phi_0}{2\mu_0}\left|\mathbf{B}''(\mathbf{r})\right| = -\frac{\Phi_0}{4\pi\mu_0\lambda^2}\mathrm{K}_0\left(\frac{2x}{\lambda}\right) \tag{2.193}$$

(započítáváme jenom polovinu interakční energie víru a jeho obrazu). Vnějšímu poli B_e uvnitř supravodiče odpovídá pole $B_e \exp\left(-x/\lambda\right)$. Odpudivá energie víru interagujícího s tímto polem je

$$\frac{\Phi_0}{4\pi\mu_0\lambda^2} B_e \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right). \tag{2.194}$$

Do Gibbsova potenciálu musíme zahrnout energii supravodiče v poli

$$g = f - \frac{1}{\mu_0} B_e\left(B - B_e\right), \tag{2.195}$$

kterou pro jeden vír můžeme napsat jako

$$-\frac{\Phi_0}{4\pi\lambda^2} B_e + \mu_0 B_e^2. \tag{2.196}$$

Pak

$$g = \frac{\Phi_0}{\mu_0 4\pi\lambda^2}\left[B_{c1} - B_e + B\exp\left(-x/\lambda\right) - \frac{\Phi_0}{4\pi\lambda^2}\mathrm{K}_0\left(\frac{2x}{\lambda}\right)\right] \tag{2.197}$$

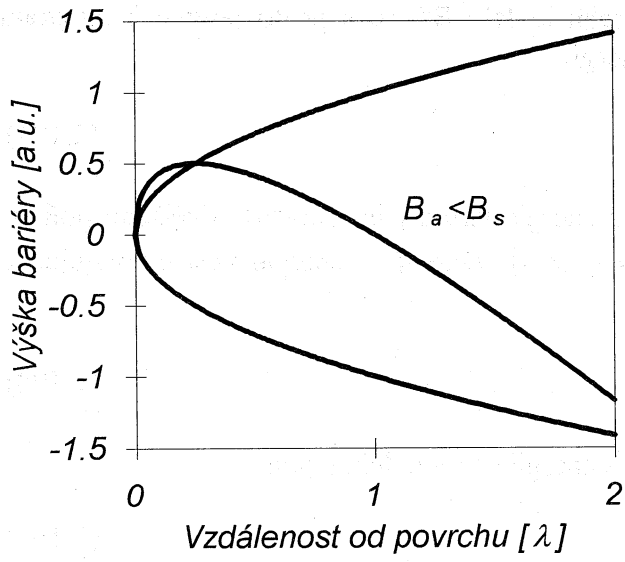
s vynecháním energie pole $\mu_0 B_e^2$ a zanedbáním interakce mezi víry v limitě malé koncentrace. Limita závorky pro $x \to 0$ je B_e a volná energie se blíží na povrchu k nule. Hankelova funkce se však rychle mění na malé vzdálenosti, a proto dochází ke vzájemnému přitahování vírů. Rovnováha mezi přitažlivým a odpudivým působením vede ke vzniku povrchové bariéry blízko povrchu.

Z topologických důvodů není dovoleno, aby uvnitř supravodiče vznikl jenom vír. Uvnitř supravodiče mohou víry vznikat pouze v párech s antivíry s tím, že celkový počet $N^+ + N^- = 0$, kde N^+ je počet vírů a N^- je počet antivírů. Samotný vír může vzniknout pouze na povrchu, a pak se supravodičem pohybovat.

Jevy na površích a rozhraních můžeme tedy shrnout:

- Víry vnikají do supravodiče z jeho povrchu, kde je magnetické pole maximální.
- Složka proudu kolmá k povrchu se rovná nule, tj. přes povrch neteče proud, a proto si pomáháme zrcadlovým obrazem víru.
- Interakční energie vírů s povrchem vede ke vzniku povrchového pinningu, tzv. přišpendlení vírů.
- Protože je vír na povrchu supravodiče deformovaný, musíme k jeho vniknutí do supravodiče dodat navíc energii, která odpovídá jeho deformační energii. Proto bude vznik vírů výhodný až při vnějším poli $B_e > B_s > B_{c1}$. Tento jev je podobný chování

přehřáté kapaliny. V poli $B_e < B_s$ je Meissnerův stav metastabilní. Obdobně se chovají i supravodiče 1. druhu (pole B_{c3}). Supravodivý stav je možné přehřát nebo naopak při snižování vnějšího pole normální stav podchladit.



$$B_s \equiv \frac{\Phi_0}{4\pi\xi\lambda}$$

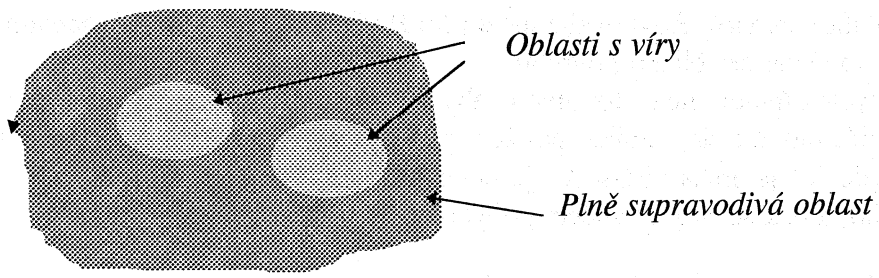
$$B_m \equiv B_{c1}\frac{\lambda}{\xi}\ln\frac{\lambda}{\xi}$$

$$B_s \equiv \left.\frac{\partial g}{\partial x}\right|_{x=0} = 0.$$

Obr. 2.31. Povrchová bariéra ovlivňující vnik vírů do supravodiče 2. druhu.

2.4.5. Koexistence smíšeného stavu a mezistavu

Přechod mezi supravodiči 1. a 2. druhu není tak jednoduchý, jak vyplývá z GL rovnic. Supravodiče s $\kappa \approx 2^{-1/2}$ (např. TaN), tj. na přechodu mezi 1. a 2. druhem, mají zvláštní vlastnosti. Opticky se dá ukázat, že po vniknutí vírů do těchto supravodičů vznikne oblast s mřížkou vírů s rovnovážnou mřížkovou konstantou d a oblast bez magnetického toku.



Obr. 2.32. Koexistence smíšeného stavu a mezistavu

Tento jev je důsledkem přitažlivé interakce mezi víry, která při jejich malé koncentraci může vzniknout. S rostoucí koncentrací se víry začnou překrývat, a proto poklesne volná energie $\propto |\nabla\Psi|^2$ spojená s gradientem parametru pořádku. Přitažlivá interakce je pro $\kappa >> 1$ potlačená odpudivým magnetickým interakčním členem. Pro určitou hodnotu κ jsou však oba příspěvky srovnatelné. Pro malá κ nejsou Ginzburgovy-Landauovy rovnice dost dobré, protože jsou lokální. Pro tento případ použil Elienberger zobecněné rovnice, odvozené Eliašbergem z BCS teorie.

2.4.6. Transportní jevy v supravodičích 2. druhu

Hnací (driftovou) sílu, která působí na víry, můžeme najít na základě termodynamických úvah. Poruchy krystalové mřížky brání volnému pohybu vírů. V nehomogenním supravodiči dochází k hysterezi, která je důsledkem hromadění vírů. Považujme víry za částice a popišme tento soubor termodynamickými zákony, tj. použijme zobecněné síly, tlaku a objemu. Zobecněný tlak p je

$$p = -\left.\frac{\partial F}{\partial B}\right|_T = -f + B\frac{\partial f}{\partial B}, \tag{2.198}$$

kde F je volná energie a B je indukce pole. Objemová hustota síly působící na víry bude

$$\mathbf{f} = -\nabla p = \left(-\frac{\partial f}{\partial B} + B\frac{\partial^2 f}{\partial B^2}\right)\frac{dB}{dx} = \frac{B}{\mu_0}\frac{dB_r}{dB}\frac{dB}{dx} = B\frac{dB}{\mu_0 dx} = \mathbf{j}\times\mathbf{B}, \tag{2.199}$$

kde B_e je indukce vnějšího pole, odpovídající hodnotě na vratné magnetizační křivce. Výraz $\mathbf{j}\times\mathbf{B}$ je Lorentzova síla. Pokud by v supravodiči 2. druhu nebyla nějaká záchytná centra, nemohl by bezztrátově vést proud, protože působením Lorentzovy síly se víry dají do pohybu, což je spojeno s disipací energie, a tedy vznikem odporu. Je-li magnetická driftová síla větší než objemová síla záchytných center, začnou se víry pohybovat, gradient magnetického pole se sníží a vytvoří se nový rovnovážný stav. Střední hodnota magnetické indukce v prostoru je $\langle B\rangle = \int B dr^2 \Big/ \int dr^2$. Jestliže vnější pole roste, potom $\langle\mathbf{B}\rangle < B_r(B_e)$. Jestliže klesá, $\langle\mathbf{B}\rangle > B_r(B_e)$. V ideálním supravodiči 2. druhu je v poli $B_e > B_{c1}$ hustota vírů homogenní, neboli makroskopická hustota magnetického toku je konstantní a mění se rovnovážně s vnějším polem. Existují-li v supravodiči poruchy krystalové mřížky, pak se víry nemohou pohybovat úplně volně a jejich koncentrace je nehomogenní. Při rostoucím vnějším poli bude hustota vírů na povrchu supravodiče větší než uvnitř supravodiče a vznikne gradient magnetického pole. Navíc dochází při magnetizaci nehomogenního supravodiče k hysterezi.

2.4.7. Pinning a kritické proudy

Statisticky náhodně rozložené poruchy krystalové mřížky s rozměry značně menšími než je koherenční délka a hloubka vniku pole nemohou mřížku vírů zachytit. Jejich vliv na mřížku jako na celek je malý, neboť se vzájemně ruší. Takovéto poruchy ovlivňují druhotné parametry, jako κ, protože zmenšují střední volnou dráhu elektronů. Jiný vliv mají větší poruchy krystalové mřížky - dislokace, precipitáty jiných fází, povrchová a fázová rozhraní nebo poruchové kaskády, které vzniknou ozařováním materiálu těžkými částicemi (ale např. už i neutrony). Takovéto poruchy mohou interagovat s jednotlivými víry a tedy i s celou mřížkou vírů.

Interakce mezi jednotlivými víry je silnější než interakce mezi víry a poruchami. Proto každý pohyb jednoho víru má vliv na kolektivní pohyb ostatních vírů. Deformaci jednotlivého víru tedy rozhodujícím způsobem ovlivňují elastické vlastnosti mřížky vírů. Mřížku můžeme popsat podobným matematickým aparátem, jaký používáme pro popis elastických vlastností kovů.

2.4.8. Odporový stav

Na první pohled by se zdálo, že se mřížka vírů při hustotě proudu menší než je kritická hustota proudu nebude vůbec pohybovat, neboť bude pevně držena záchytnými centry. To však není pravda, protože mřížka vírů nemusí být homogenní (dokonale periodická). Vlivem tepelných fluktuací nebo tunelovým jevem se může část mřížky utrhnout a dát do pohybu. Elektrické napětí, které vznikne v důsledku pohybu vírů, je

$$V \propto \exp\left(\frac{-U-\beta|\mathbf{j}\times\mathbf{B}|}{k_B T}\right), \tag{2.200}$$

kde U je efektivní energie potenciální bariéry a β parametr závislý na koncentraci vírů. Už před dosažením kritické hustoty proudu může napětí indukované pohybem vírů dosáhnout značných hodnot. Tomuto pohybu vírů se říká plazení. Při plazení toku vzniká napětí a proto i elektrický odpor. Když se znovu ustanoví rovnováha, odpor klesne na nulu. Svazky vírů se pohybují podél poruch (dislokací) v mřížce vírů. Exponenciální závislost napětí na proudu byla experimentálně potvrzena stejně tak, jako z ní vyplývající logaritmický průběh vnikání magnetického toku do tvrdých supravodičů. Podobně platí pro časovou závislost supravodivého proudu

$$I(t) = I_c(0)\left(1-\frac{k_B T}{U}\ln\left(\frac{t}{\tau}\right)\right). \tag{2.201}$$

V supravodičích s malou kritickou hustotou proudu je tento jev silně potlačen viskózním pohybem vírů - jejich tečením.

Elektrické ztráty v supravodičích jsou tedy způsobeny:

- plazením vírů - tyto ztráty jsou exponenciální funkcí hustoty elektrického proudu
- viskózním pohybem vírů - tyto ztráty jsou dané rekombinačními procesy normálních elektronů - kvazičástic, které nestačí sledovat pohyb vírů. Napětí je v tomto případě lineární funkcí hustoty elektrického proudu.

Pro víry můžeme napsat pohybovou rovnici

$$m\frac{d^2x}{dt^2}+\eta\frac{dx}{dt}+kx = \Phi_0 j(t), \tag{2.202}$$

kde m je setrvačná hmotnost kvazičástic, η je koeficient viskozity a k je "deformační konstanta pružiny", daná pinningovou silou. Výraz na pravé straně je plošná hustota Lorentzovy síly připadající na jeden vír. Předpokládejme, že řešení má tvar $j = j_0 \exp(i\omega t)$ a $x = x_0 \exp(i\omega t)$. Dosazením dostaneme pro hustotu výkonu

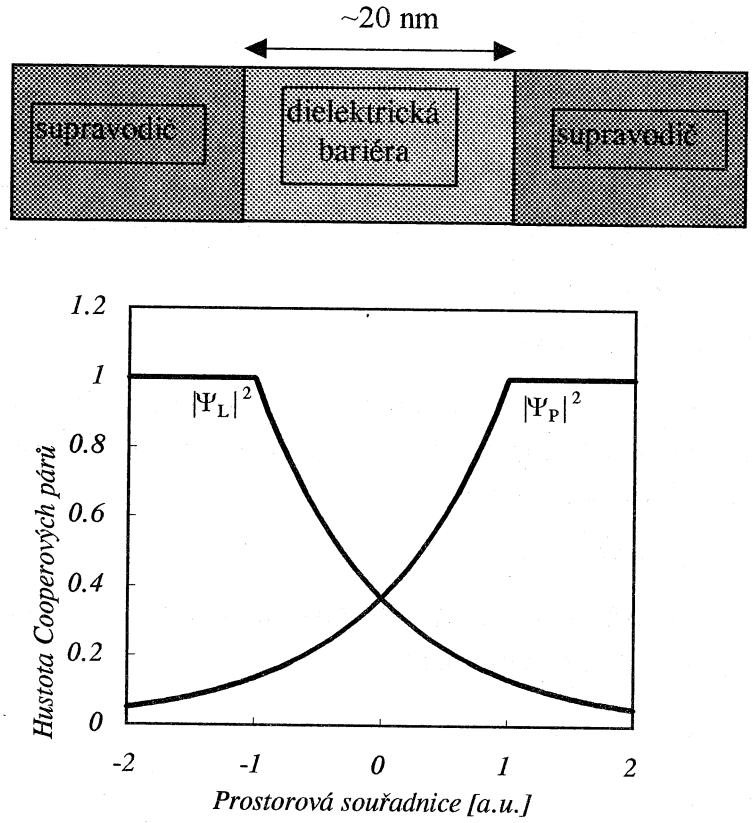
$$P(\omega) = \frac{1}{2}\mathrm{Re}\left(j_0 B_e x\right) = \frac{j_0 B_e \Phi_0 \omega^2}{2\left[(\omega\eta)^2+\left(\omega^2 m-k^2\right)^2\right]}. \tag{2.203}$$

Při vysokých kmitočtech vnějšího pole, kdy $(\omega\eta)^2 << \left(\omega^2 m-k^2\right)^2$, kmitají víry okolo záchytných center.

2.5. SLABÁ SUPRAVODIVOST

2.5.1. Josephsonovy jevy

Josephson předpověděl dva jevy, kterým se dnes říká *stejnosměrný a střídavý Josephsonův jev* [JOS62]. Mějme dva *slabě vázané supravodiče*, tj. dva supravodiče oddělené tenkou potenciálovou bariérou (obr. 2.33).



Obr. 2.33. Průběh vlnových funkcí

Označme makroskopický stav levé elektrody $|\Psi_L\rangle$ a pravé elektrody $|\Psi_P\rangle$. Pak jsou příslušné hustoty Cooperových párů na levé a pravé straně

$$n_L = \langle\Psi_L|\Psi_L\rangle \quad \text{a} \quad n_P = \langle\Psi_P|\Psi_P\rangle. \tag{2.204}$$

Vazba mezi oběma elektrodami je dána překrytím vlnových funkcí levé a pravé strany. Celou soustavu popisuje vlnová funkce

$$|\Psi\rangle = |\Psi_L\rangle + |\Psi_P\rangle \tag{2.205}$$

a její časovou závislost určuje Schrödingerova rovnice

$$i\hbar\partial\Psi/\partial t = \hat{H}\Psi, \tag{2.206}$$

kde je hamiltonián soustavy součtem členů $\hat{H} = \hat{H}_L + \hat{H}_P + \hat{H}_I$. Operátor $\hat{H}_L$ dává vlastní hodnoty energie levé elektrody a $\hat{H}_P$ vlastní hodnoty energie pravé elektrody. Interakci mezi stavy levé a pravé elektrody popisuje tunelovací hamiltonián $\hat{H}_I$,

$$\hat{H}_I = K\left(|\Psi_L\rangle\langle\Psi_P| + |\Psi_P\rangle\langle\Psi_L|\right), \tag{2.207}$$

kde K je vazební energie. Josephson použil k odvození aparát s Greenovými funkcemi, nicméně důležité výsledky můžeme dostat jednodušeji a názorněji použitím Feynmanových vázaných modů [FEY63]. Pro izolované supravodiče je $K = 0$. V případě, že jimi neteče proud, jsou jejich energie $E_L = E_P = \mu$, kde μ je elektrochemický potenciál. Přiložíme-li na přechod stejnosměrné napětí V, je rozdíl energií obou elektrod $E_L - E_P = 2eV$ (elektrický náboj částice - Cooperova páru je $2e$). Dosazením (2.205) a (2.207) do (2.206) dostaneme

$$\begin{aligned} i\hbar\partial\Psi_L/\partial t &= +eV\Psi_L + K\Psi_P \\ i\hbar\partial\Psi_P/\partial t &= -eV\Psi_P + K\Psi_L \end{aligned} \quad . \tag{2.208}$$

Změny vlnových funkcí v čase nyní závisí na vlnových funkcích na obou stranách bariéry. Dosazením vlnových funkcí ve tvaru $|\Psi\rangle = n^{1/2}\exp(i\varphi)$ do rovnic (2.208) a jejich rozdělením na reálné a imaginární části dostaneme pro reálné části

$$\begin{aligned} \partial n_P/\partial t &= -2K/\hbar\sqrt{n_L n_P}\sin\Delta\varphi \\ \partial n_L/\partial t &= +2K/\hbar\sqrt{n_L n_P}\sin\Delta\varphi \end{aligned} \quad , \tag{2.209}$$

kde $\Delta\varphi = \varphi_L - \varphi_P$ je rozdíl fází vlnových funkcí. Protože se celkový počet Cooperových párů v obou elektrodách nemění, je $\partial n_L/\partial t + \partial n_P/\partial t = 0$. Jsou-li hustoty na levé a pravé straně stejné, pak z (2.209) dostaneme

$$\partial n/\partial t = \partial n/\partial t\big|_c \sin\Delta\varphi\,, \tag{2.210}$$

kde $\partial n/\partial t\big|_c$ je kritická rychlost změny hustoty, která je rovnicí kontinuity spojená s kritickou hustotou proudu Cooperových párů,

$$\mathrm{div}\,\mathbf{j}\big|_c = -2e\partial n/\partial t\big|_c = 4Kne/\hbar\,. \tag{2.211}$$

Pak můžeme napsat

$$j = j_c \sin\Delta\varphi\,, \tag{2.212}$$

kde j_c je kritická hustota proudu. Tato rovnice popisuje *stejnosměrný Josephsonův jev*. Přechodem teče *stejnosměrný supravodivý proud při nulovém napětí na přechodu*. "Ovládacím" parametrem proudu je rozdíl fází vlnových funkcí obou supravodičů $\Delta\varphi$. Závislost $j(\Delta\varphi)$ je obecně lichou funkcí s periodou 2π. Závislost kritického proudu na teplotě spočetli Ambegaokar a Barattoff [AMB63] a dostali výraz

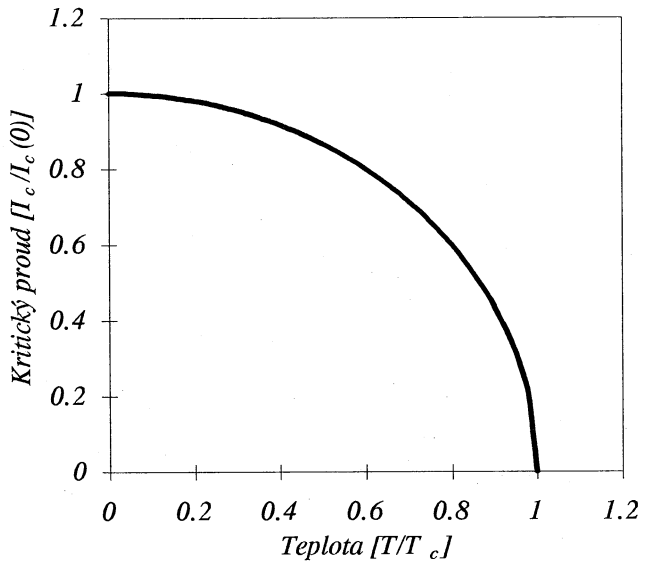
$$I_c(T) = G_{nn}\frac{\pi\Delta(T)}{2e}\tanh\frac{\Delta(T)}{2k_BT}. \tag{2.213}$$

Imaginární části rovnic (2.207) vedou k rovnicím

$$\begin{aligned} \partial\varphi_P/\partial t &= K/\hbar\sqrt{n_L/n_P}\cos\Delta\varphi + eV/\hbar \\ \partial n_L/\partial t &= K/\hbar\sqrt{n_P/n_L}\cos\Delta\varphi - eV/\hbar\,, \end{aligned} \tag{2.214}$$

z čehož vyplývá

$$\hbar\partial(\Delta\varphi)/\partial t = 2eV\,. \tag{2.215}$$



Obr. 2.34. Závislost kritického proudu Josephsonova přechodu na teplotě.

Vztah (2.215) popisuje *střídavý Josephsonův jev*. Je-li na přechod přiloženo stejnosměrné napětí, potom se rozdíl fází v čase mění rychlostí úměrnou napětí. Nebo naopak, mění-li se rozdíl fází v čase, pak na přechodu (obecně v supravodiči) vznikne spád napětí. Je-li tento proces monochromatický, pak můžeme napsat $\hbar\omega = 2eV$, kde $\omega = \partial\Delta\varphi/\partial t$. Poměr mezi napětím a kmitočtem je tedy dán dvěma základními fyzikálními konstantami, elementárním nábojem a Planckovou konstantou, $2e/h = 4.835939 \cdot 10^{14}$ Hz/ V. Přiložíme-li na přechod stejnosměrné napětí V_0 a dopadá-li zároveň na přechod elektromagnetické záření s úhlovým kmitočtem ω_1 a odpovídajícím napětím V_1, pak celkové napětí je

$$V(t) = V_0 + V_1 \exp(i\omega_1 t). \tag{2.216}$$

Časový vývoj rozdílu fází bude

$$\varphi(t) = \int_0^t \omega_0 \left[1 + \frac{V_1}{V_0} \exp(i\omega_1 t') \right] dt' = \omega_0 t + i \frac{\omega_0}{\omega_1} \frac{V_1}{V_0} \left[1 - \exp(i\omega_1 t) \right]. \tag{2.217}$$

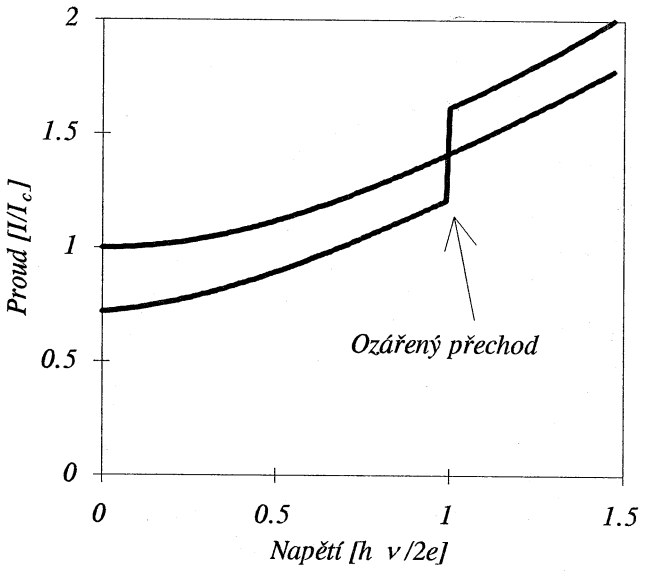
Pro supravodivý proud dostaneme

$$I = I_c \sin\varphi(t) = I_c \sin\left\{ \omega_0 \left[t + \frac{i}{\omega_1} \frac{V_1}{V_0} \left(1 - \exp(i\omega_1 t) \right) \right] \right\}. \tag{2.218}$$

Při napětích, kdy je poměr energie Cooperových párů a záření

$$\frac{2eV}{\hbar\omega} = \frac{n_1}{n_2}, \tag{2.219}$$

kde n_1 a n_2 jsou celá čísla, se na voltampérové charakteristice ozářeného přechodu objeví schody (obr. 2.35).



Obr. 2.35. Schody na voltampérové charakteristice přechodu ozářeného mikrovlnami.

Tento jev poprvé pozoroval Shapiro [SHA63]. Existence schodů, tj. oblastí konstantního napětí, které v poměrně širokých mezích nezávisí na napájecím proudu, ale pouze na kmitočtu vnějšího záření, se používá v normálech napětí. Jejich přesnost je určena pouze stabilitou kmitočtu mikrovlnného záření. Záření z klystronu nebo Gunnovy diody fázově zavěšené na ceziový standard kmitočtu má relativní stabilitu 10^{-12}.

2.5.2. Kalibrační transformace

Měřitelné veličiny, jako je intenzita elektrického pole **E**, magnetická indukce **B**, hustota elektrického proudu **j** atd. jsou invariantní vzhledem ke kalibrační transformaci vektorového magnetického **A** a skalárního V potenciálu. Přejdeme-li od nečárkovaných potenciálů k čárkovaným pomocí skalární funkce souřadnic a času χ,

$$\mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla\chi, \tag{2.220}$$

$$V' = V - \partial\chi/\partial t, \tag{2.221}$$

měřitelné veličiny se nezmění. Hustota proudu,

$$\mathbf{j} = \frac{2e}{m}\Psi_0^2\left(\hbar\nabla\varphi - 2e\mathbf{A}\right), \tag{2.222}$$

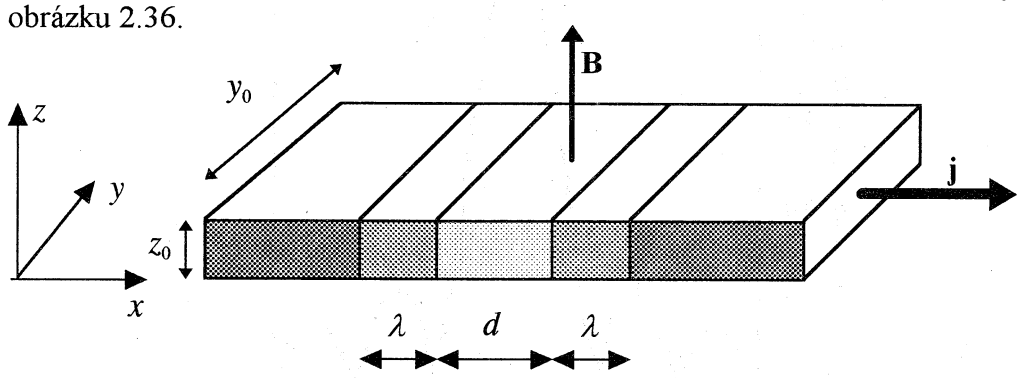
je měřitelná veličina, proto pro fázi musí platit

$$\varphi' = \varphi + 2e/\hbar\,\chi\,. \tag{2.223}$$

Libovolnost ve výběru fáze nemá vliv na měřitelné veličiny, měřitelný je jenom rozdíl fází. Pro soustavu v rovnováze vede kalibrační invariance k nutné časové závislosti Ψ. Najdeme-li totiž kalibraci, ve které je $\partial\Psi/\partial t = 0$, pak v jiné na čase závisí. Ve stacionárním případě je časová závislost Ψ daná Schrödingerovou rovnicí.

2.5.3. Vliv statického magnetického pole na přechod

Mějme vnější magnetické pole orientované kolmo na Josephsonův přechod, jak je to na obrázku 2.36.



Obr. 2.36. Vnější magnetické pole působící na přechod.

Magnetický tok v přechodu je

$$\Phi = \iint_{x_0 y_0} \mathbf{B}(x,y)\cdot dxdy, \tag{2.224}$$

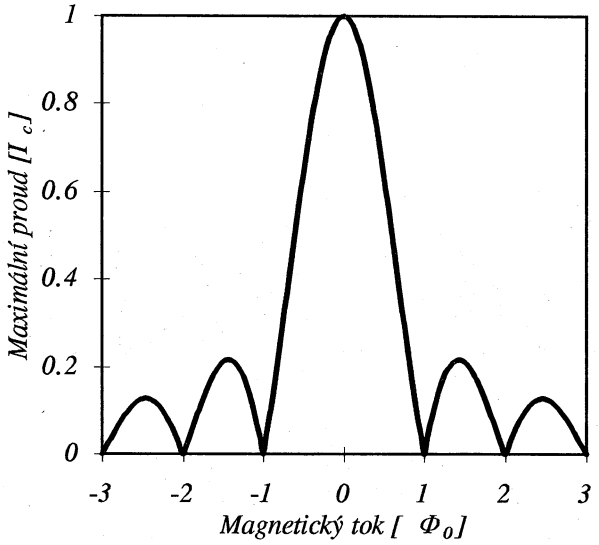
kde $x_0 = \lambda + d + \lambda$, d je tloušťka izolační bariéry a λ hloubka vniku magnetického pole do oblasti přechodu. Ta je podstatně větší než Londonova hloubka vniku. Celkový supravodivý proud tekoucí přechodem dostaneme pomocí rovnice pro stejnosměrný Josephsonův jev

$$I = \iint_{yz} \mathbf{j}(y,z)dydz = \iint_{yz} \mathbf{j}_c \sin\left[\Delta\varphi(y)\right]dydz, \tag{2.225}$$

kde $y_0 z_0$ je průřez přechodu ve směru proudu. Proud je Fourierovou transformací prostorového rozložení kritické hustoty proudu. Jestliže toto rozložení známe, můžeme proud vypočíst. V nejjednodušším případě, kdy je hustota proudu v přechodu konstantní, tj. $j_c(y,z) = j_{c0}$ pro $|y| < y_0/2$ a $|z| < z_0/2$ a vně rovna nule, $j_c(y,z) = 0$, dostaneme Fourierův obraz obdélníku,

$$I_{\max}(\Phi) = j_c z_0 \int \mathrm{Im}\exp\left[i\Delta\varphi(y)\right]dy = j_c z_0 \int \mathrm{Im}\exp\left(i\frac{Bxy}{\Phi_0}\right) = I_c\left|\frac{\sin(\pi\Phi/\Phi_0)}{(\pi\Phi/\Phi_0)}\right|. \tag{2.226}$$

Statické magnetické pole ovlivňuje maximální supravodivý proud [MER64], který může přechodem téct. Závislost $I_{\max}(\Phi)$ má tvar Fraunhoferovy difrakce, kterou známe z optiky.



Obr. 2.37. Modulace maximálního supravodivého proudu magnetickým tokem v přechodu.

2.5.4. Elektrodynamika Josephsonova přechodu

Vyjděme z Maxwellovy rovnice [BAR82]

$$\mathrm{rot}\mathbf{H} = \mathbf{j} + \dot{\mathbf{D}}. \tag{2.227}$$

Dosaďme za $\mathbf{H} = \mathbf{B}/\mu = \mathrm{rot}\mathbf{A}/\mu$. Pomocí kalibrační transformace můžeme napsat

$$\mathbf{H} = \frac{1}{\mu}\frac{\hbar}{2e}\mathrm{rot}\nabla\varphi. \tag{2.228}$$

Za proud dosadíme výraz pro stejnosměrný Josephsonův jev, $j = j_c \sin\Delta\varphi$, a za posuvný proud

$$\frac{\partial\mathbf{D}}{\partial t} = \varepsilon\frac{\partial\mathbf{E}}{\partial t} = -\varepsilon\frac{\partial^2\mathbf{A}}{\partial t^2} = \varepsilon\frac{\hbar}{2e}\frac{\partial^2(\nabla\varphi)}{\partial t^2}, \tag{2.229}$$

kde ε je permitivita materiálu bariéry. Za předpokladu, že se rozdíl fází v bariéře mění na vzdálenosti $\lambda + w + \lambda = d$ (obr. 2.36), můžeme gradient fáze nahradit $\partial\varphi/\partial x \approx \Delta\varphi/d$ a dosazením do (2.229) dostaneme

$$\frac{\partial^2\Delta\varphi}{\partial x^2} - \tilde{c}^{-2}\frac{\partial^2\Delta\varphi}{\partial t^2} = \lambda_J^{-2}\sin(\Delta\varphi), \tag{2.230}$$

kde $\tilde{c} = (\varepsilon\mu)^{-1/2}$ je rychlost šíření elektromagnetického vlnění v bariéře, typicky 1/20 rychlosti světla ve vakuu, a $\lambda_J = \sqrt{\hbar/(2e\mu d j_c)}$ je Josephsonova hloubka vniku elektromagnetického pole. Rovnice (2.230) fenomenologicky popisuje elektrodynamiku přechodu, tj. šíření elektromagnetického vlnění v bariéře. Tato nelineární diferenciální rovnice je známa jako *sinus - Gordonova rovnice*. Její tři hlavní řešení jsou kinky a antikinky, breathery a radiační pole. Kinky a antikinky jsou *solitony* (název pochází od Kruskala a Zabuského z solitary waves), což jsou pulzy ve tvaru běžící vlny s konstantním profilem,

které jsou řešením nelineárních rovnic. Solitony mají podobné vlastnosti jako částice. Dva solitony se při vzájemné srážce nezmění, zachovají si svůj tvar i rychlost. Srážka vede pouze k jejich časovému zdržení. Kink má tvar

$$\Delta\varphi(x,t) = 4\arctan\exp\left(\pm\frac{(x-vt)}{\lambda_J\sqrt{1-(v/c)^2}}\right), \tag{2.231}$$

kde v je rychlost kinku. Stejně jako ostatní řešení je invariantní vzhledem k Lorentzově transformaci. Kink (kladné znaménko) popisuje otočení fáze o 2π. Záporné znaménko odpovídá antikinku.

V obecném případě musíme do rovnice (2.230) zahrnout i kvazičásticový a interferenční proud (mezi supravodivým a kvazičásticovým). Interferenční proud je však obyčejně možné zanedbat. Celkový proud je

$$j = j_c\sin(\Delta\varphi) + \sigma(V).V, \tag{2.232}$$

kde $\sigma(V)$ je měrná "kvazičásticová" vodivost přechodu, $V = h/(2e).\partial\Delta\varphi/\partial t$, takže dostaneme

$$\frac{\partial^2\Delta\varphi}{\partial x^2} - \sigma_0(V)\,\mu d\frac{\partial\Delta\varphi}{\partial t} - \tilde{c}^{-2}\frac{\partial^2\Delta\varphi}{\partial t^2} = \lambda_J^{-2}\sin(\Delta\varphi). \tag{2.233}$$

Koeficient před druhým členem, který popisuje tlumení oscilací rozdílu fází, můžeme napsat lépe, tak, abychom viděli makroskopické veličiny, které jej určují:

$$\sigma_0(V)\,\mu\varepsilon\frac{d}{\varepsilon} = \sigma_0(V)\tilde{c}^{-2}C_0^{-1} = \tilde{c}^{-2}(RC)^{-1}, \tag{2.234}$$

$C_0 = \varepsilon/d$ je měrná kapacita na jednotku plochy přechodu, C je kapacita přechodu a R jeho kvazičásticový odpor. Obecné analytické řešení rovnice (2.233) není známo. Některé limitní případy však mají jednoduché řešení.

V limitě $\Delta\varphi \to 0$ je $\sin(\Delta\varphi) \approx \Delta\varphi$ a v statickém případě, $\partial\Delta\varphi/\partial t = 0$, dostaneme pro změnu fáze v prostoru

$$\varphi(x) = \exp(x/\lambda_J). \tag{2.235}$$

Josephsonova hloubka vniku je typicky stovky μm, tj. 100 až 10 000 krát větší než Londonova hloubka vniku. To je také jeden z důvodů, proč hovoříme o slabé supravodivosti. V případě, že je rozdíl fází konstantní v prostoru a druhý, "viskózní" člen můžeme zanedbat, dostaneme

$$\frac{\partial^2\Delta\varphi}{\partial t^2} + \omega_J^2\sin(\Delta\varphi) = 0, \tag{2.236}$$

kde $\omega_J = \tilde{c}/\lambda_J = \sqrt{2edj_c/\hbar\varepsilon} = \sqrt{2\pi I_c/\Phi_0 C}$. Pokud se na tento vztah podíváme jako na rezonanční kmitočet LC obvodu, je $L = \Phi_0/(2\pi I_c)$ ekvivalentní indukčnost Josephsonova přechodu v limitě $I \to 0$. Obecně je Josephsonova indukčnost

$$L = \frac{\partial\Phi}{\partial I} = \frac{\Phi_0}{2\pi I_c\cos\Delta\varphi} \tag{2.237}$$

a pro $\Delta\varphi = \pm\pi/2 + 2\pi n$ diverguje. V limitě $\Delta\varphi \to 0$ je $\sin\Delta\varphi \approx \Delta\varphi$ a oscilace rozdílu fází mají vlastní kmitočet $f_J = \omega_J/2\pi$ (typicky 1 až 100 GHz). V tomto případě je rozdíl fází ve směru y v bariéře konstantní, magnetické pole je rovno nule a elektrické pole má směr x. Vlastní kmity rozdílu fází mají vlastnosti podélných plazmových vln a jejich šíření je spojeno s periodickým přeléváním volné energie bariéry $E_J/\cos(\Delta\varphi)$ a elektrostatické energie $n(2e)^2/2C$. Řešení má tvar běžící rovinné vlny,

$$\Delta\varphi = \exp(i(\mathbf{kx} - \omega t)). \tag{2.238}$$

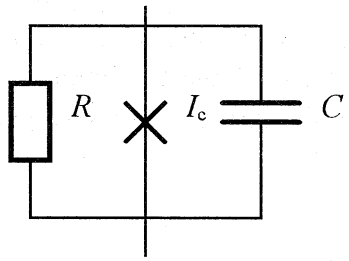
Dosazením dostaneme disperzní vztah $\omega^2 = \omega_J^2 + k^2c^2$. Energie $\hbar\omega_J$ je nejmenší energie elektromagnetické vlny (fotonu), která se může bariérou šířit.

2.5.5. Voltampérové charakteristiky Josephsonova přechodu

Už víme, že přechodem může téct stejnosměrný supravodivý proud, aniž by na přechodu vzniklo napětí. Dále víme, že ozářením přechodu mikrovlnným zářením vzniknou na jeho voltampérové charakteristice schody. Nicméně neobvyklých jevů na těchto charakteristikách je více - například charakteristiky mohou mít hysterezi, tj. jsou nejednoznačné. V přechodu supravodič - normální kov - supravodič vznikají například subharmonické schody, v jiných případech můžeme schody pozorovat i bez vnějšího zdroje mikrovlnného záření.

RSJ model přechodu

Základní vlastnosti Josephsonova přechodu (slabé vazby) je možné popsat pomocí rezistivního modelu přechodu (RSJ model), jehož schéma je na obr. 2.38.



Obr. 2.38. Rezistivní model přechodu

Má-li přechod velmi malé rozměry, můžeme zanedbat prostorovou závislost fáze a rozdíl fází pak závisí pouze na čase. Budeme-li přechod napájet konstantním stejnosměrným proudem, napětí a proud na přechodu budou spolu souviset vztahem

$$I = I_c \sin(\Delta\varphi) + GV + C\,\partial V/\partial t, \tag{2.239}$$

který dosazením $V = \Phi_0/2\pi . \partial\varphi/\partial t$ přejde na tvar

$$I = I_c \sin(\Delta\varphi) + G\,\partial\varphi/\partial t + C\,\partial^2\varphi/\partial t^2 . \tag{2.240}$$

Zaveďme pro zjednodušení bezrozměrné proměnné. Pak bude mít rovnice (2.240) tvar

$$-\partial\varphi/\partial\tilde{t} - \beta_c\,\partial^2\varphi/\partial\tilde{t}^2 = \sin(\Delta\varphi) + \tilde{I}, \tag{2.241}$$

kde $\tilde{I}$ je proud v jednotkách I_c, $\tilde{t} = 2\pi I_c R/\Phi_0\, t$ je redukovaný čas a $\beta_c = 2\pi I_c R^2 C/\Phi_0$ *McCumberův parametr*. Protože nás zajímá voltampérová charakteristika při konstantním budícím proudu, musíme určit střední hodnotu napětí v čase,

$$\langle V\rangle = \frac{\varphi(t)-\varphi(0)}{t} = \frac{1}{t}\int_0^t \frac{\partial\varphi}{\partial t'}dt'.$$

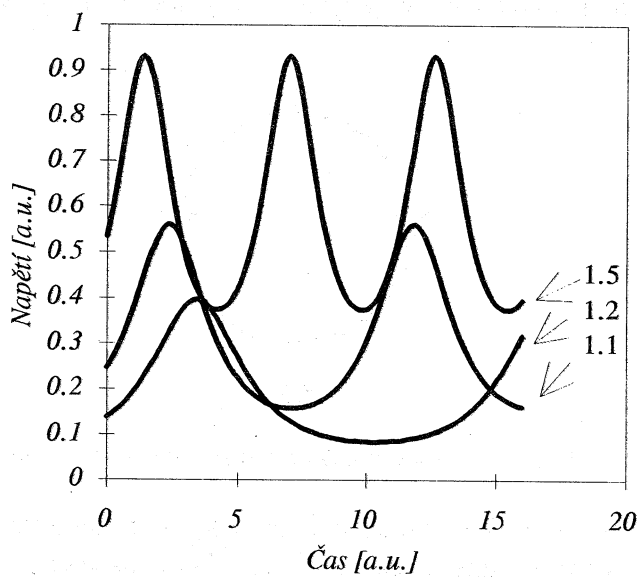
V limitě $\beta_c \to 0$ má rovnice (2.241) analytické řešení. Je-li proud menší než kritický proud, je rozdíl fází v čase konstantní, a proto je střední hodnota napětí rovna nule. Je-li proud větší než kritický proud, potom z rovnice (2.241) dostaneme

$$\frac{d\Delta\varphi}{\tilde{I}-\sin(\Delta\varphi)} = d\tilde{t}\,. \tag{2.242}$$

Jestliže řešení této rovnice, t.j. časový průběh fáze, derivujeme podle času, dostaneme pro napětí

$$\tilde{V}(\tilde{t}) = \frac{\tilde{I}^2-1}{\tilde{I}-\sin\left[\left(\tilde{t}\sqrt{\tilde{I}^2-1}\right)+\arctan\left(\sqrt{\tilde{I}^2-1}\right)\right]}, \tag{2.243}$$

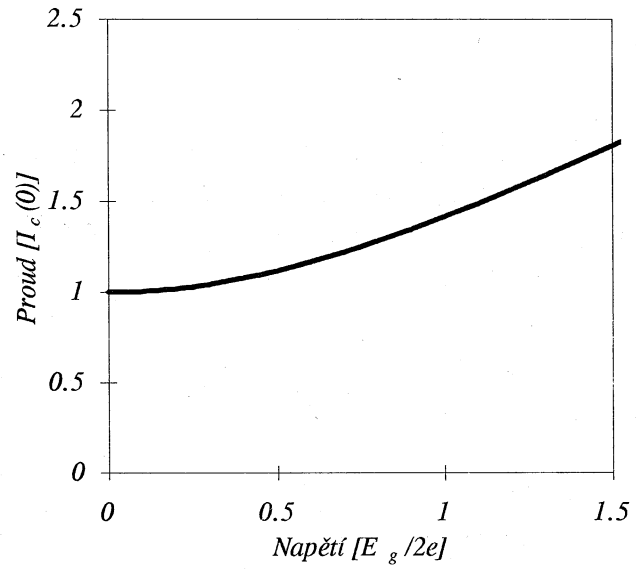
což je fukce času s periodou $2\pi/\sqrt{\tilde{I}^2-1}$ (obr. 2.39). Rozdíl fází na přechodu se v čase anharmonicky mění, a proto na přechodu vzniká napětí s nenulovou střední hodnotou. Z obrázku 2.39 je zřejmé, že kmitočtové spektrum takovéto časové závislosti musí obsahovat mnoho harmonických kmitočtů. Josephsonův přechod je tedy nejenom zdrojem základního kmitočtu, ale harmonických, $\omega_n = n.2eV/\hbar$. Střední hodnota napětí je $\langle V(t)\rangle = R\sqrt{I^2-I_c^2}$.



Obr. 2.39. Oscilující napětí na přechodu s nenulovou střední hodnotou pro různé hodnoty I/I_c.

Je-li proud o málo větší než kritický proud, pak podstatná část celkového proudu je tvořena proudem supravodivým. Pro $|I| >> I_c$ je střídavá složka napětí malá vzhledem k stejnosměrné složce a střední hodnota napětí je $\langle V(t)\rangle = RI$. Při velkých proudech a napětích se proto přechod chová ohmicky. Pro $\beta_c > 0$ dostaneme pro $|I| < I_c$ stejné řeše-

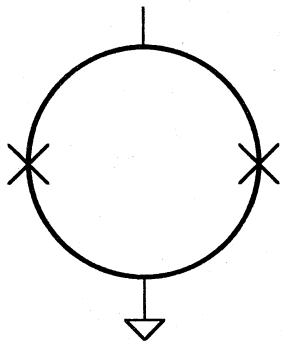
ní jako pro $\beta_c = 0$. Pro $|I| > I_c$ je nutno použít numerické výpočty, vedoucí k charakteristikám uvedeným na obr. 2.40.



Obr. 2.40. Voltampérová charakteristika rezistivního modelu Josephsonova přechodu pro různé hodnoty McCumberova parametru β_c.

2.5.6. Makroskopická kvantová interference

Jaklevic, Lambe, Silver a Mercereau první ukázali kvantovou interferenci v interferometru tvořeném dvěma paralelně spojenými Josephsonovými přechody (obr. 2.41) [JAK65].



Obr. 2.41. Supravodivý kvantový interferometr.

Když měnili vnější magnetické pole, zjistili, že proud tekoucí interferometrem osciluje s periodou rovnou kvantu magnetického toku. Tyto oscilace vznikají interferencí makroskopických vlnových funkcí na přechodu, právě tak jako interference dvou koherentních světelných svazků v optických experimentech vede ke vzniku světlých a tmavých proužků. Tento jev supravodivé kvantové interference tvoří základ celé fyziky slabé supravodivosti. Představme si supravodivý prstenec symetricky přerušený dvěma stejnými Josephsonovými přechody s kritickými proudy I_c. Dále předpokládejme, že stínící proudy jsou zanedbatelné, tj. $LI_c << \Phi_0$. Levým přechodem teče proud $I_L = I_c \sin(\Delta\varphi_L)$ a pravým proud $I_P = I_c \sin(\Delta\varphi_P)$. Rozdíly fází $\Delta\varphi_L$ a $\Delta\varphi_P$ na obou

přechodech jsou na sobě závislé, protože při oběhu po obvodu prstence musí být fáze jednoznačná. Jsou-li délky obou přechodů zanedbatelné vzhledem k obvodu prstence, je

$$\Delta\varphi_L + \Delta\varphi_P + 2\pi\,\Phi/\Phi_0 = n2\pi\,, \tag{2.244}$$

kde $\Phi = \int \mathbf{A}\cdot d\mathbf{l}$ je magnetický tok v prstenci. Uvažme pro jednoduchost řešení $n = 0$. Proud interferometrem (oběma paralelně zapojenými přechody) je s tím, že bereme v úvahu orientaci rozdílu fází,

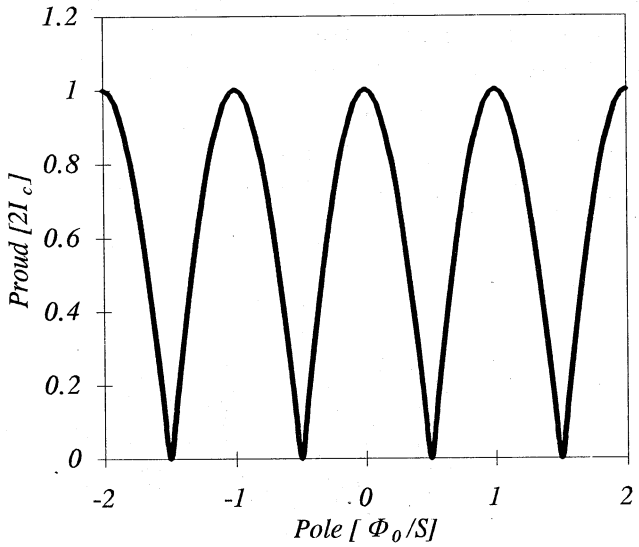
$$I = I_c\left[\sin\left(\Delta\varphi_L\right) + \sin\left(\Delta\varphi_L + 2\pi\,\Phi/\Phi_0\right)\right]. \tag{2.245}$$

Použitím goniometrických vztahů dostaneme pro maximální proud, který může interferometrem téct,

$$I_{\max} = 2I_c\cos\left(2\pi\Phi/\Phi_0\right). \tag{2.246}$$

Tato závislost je periodická funkce Φ_0 a je na obr. 2.42.

V případě, že stínící proudy nejsou zanedbatelné, tj. když $LI_c > \Phi_0/2$, je modulace kritického proudu menší.



Obr. 2.42 Interference makroskopických vlnových funkcí v ideálním kvantovém interferometru.

2.6. APLIKACE SLABÉ SUPRAVODIVOSTI

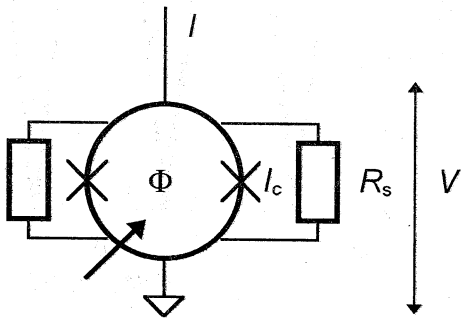
2.6.1. Skvidy

Slovo skvid pochází z počeštěného anglického akronymu SQUID - Superconducting QUantum Interference Device, supravodivý kvantový interferenční detektor [BAR82]. Skvidy jsou v podstatě převodníky magnetického toku na napětí, které již můžeme přímo měřit běžnou elektronikou. Jejich citlivost sahá až k hranicím daným Heisenbergovou relací neurčitosti. Pomocí skvidu můžeme měřit jakékoliv veličiny, které umíme převést na magnetické pole - proud, napětí, teplotu, atd. Existují dva základní typy skvidů:

⇒ *střídavý* (RF SQUID) - s jedním Josephsonovým přechodem
⇒ *stejnosměrný* (DC SQUID) - se dvěma Josephsonovými přechody

a) Stejnosměrný skvid

Základem stejnosměrného skvidu je supravodivý prstenec se dvěma stejnými Josephsonovými přechody, na kterých interferují vlnové funkce (obr. 2.43). Obvykle užívané tunelové přechody, zhotovené litograficky, mají velký odpor a tedy i velký McCumberův parametr, $\beta_c = 2\pi I_c R^2 C/\Phi_0$. Aby nebyly jejich voltampérové charakteristiky hysterezní, tj. byly jednoznačné, což pro správnou funkci skvidu potřebujeme, přechody se přemosťují přímo na čipu malými odpory R_s.

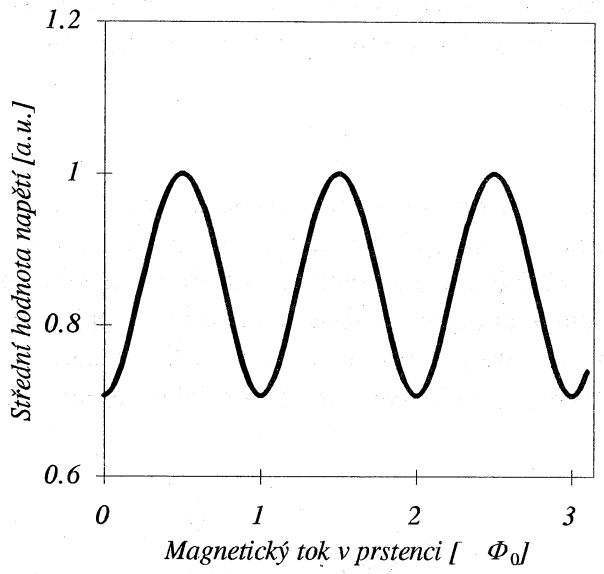


Obr. 2.43. Schéma stejnosměrného skvidu.

Z RSJ modelu vyplývá pro časovou střední hodnotu napětí $\langle V \rangle$ na paralelně zapojených přechodech při konstantním napájecím proudu $I \geq 2I_c$,

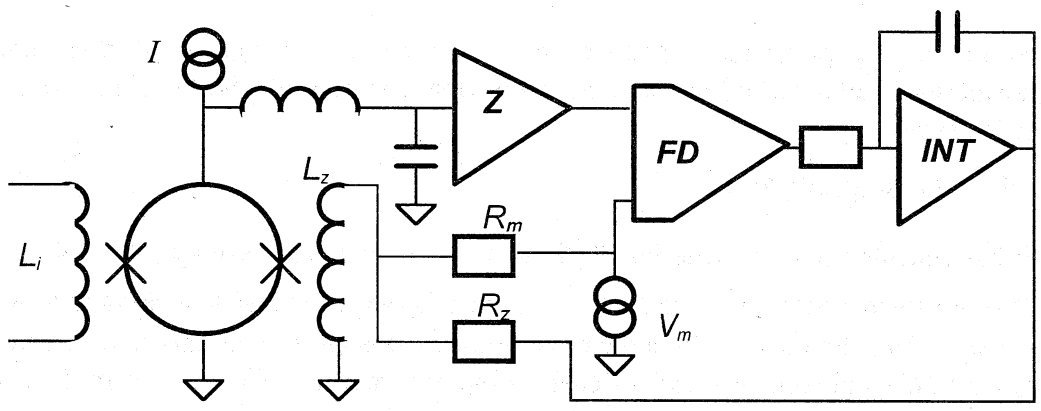
$$\langle V(\Phi) \rangle = R\left[(I/2)^2 - I_c^2 \cos^2(\pi\Phi/\Phi_0)\right]^{1/2}, \qquad (2.247)$$

kde Φ je magnetický tok uvnitř prstence skvidu daný vnějším magnetickým polem. Z hlediska poměru přenosové funkce $\langle V(\Phi_e) \rangle$ a šumu je optimální velikost napájecího proudu $I = 2I_c$. V praxi se používá proud o 5 až 10% větší. Napětí na skvidu je periodickou funkcí Φ_0 magnetického toku v prstenci a hladce osciluje mezi dvěma extrémy (obr. 2.44).



Obr. 2.44. Výstupní napětí stejnosměrného skvidu.

Periodickou závislost $\langle V(\Phi_e)\rangle$ lze pomocí vhodné elektroniky (obr. 2.44) převést na lineární. Záporná zpětná vazba, zavedená přes odpor R_z a cívku L_z, vyrovnává totiž změny vnějšího magnetického toku a drží pracovní bod skvidu v těsné blízkosti některého extrému charakteristiky. Skvid pak slouží jako detektor odchylky magnetického toku od daného extrému. Zpětnovazební napětí je mírou vnějšího magnetického toku. K tomu však potřebujeme modulovat magnetický tok ve skvidu přidáním malého střídavého toku s amplitudou $\Phi < \Phi_0/4$, který vzniká v cívce L_z induktivně navázané na skvid. Pomocí této modulace a fázového detektoru vlastně měříme první derivaci přenosové funkce skvidu, $dV(\Phi_e)/d\Phi_e$.



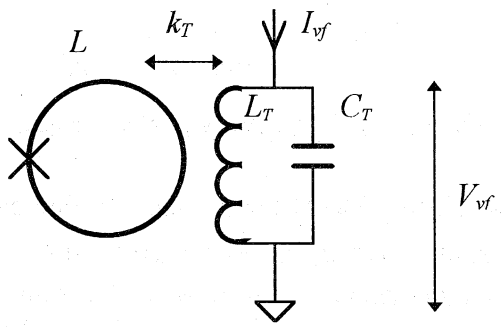
Obr. 2.45. Schéma magnetometru se stejnosměrným skvidem.
I - zdroj stejnosměrného proudu, Z - zesilovač, FD - fázový detektor (lock-in zesilovač), INT - integrátor, V_m - generátor modulačního napětí, R_z - zpětnovazební odpor, L - zpětnovazební cívka, L_i - vstupní cívka.

Protože je zesilovaný modulační signál střídavý (a ne stejnosměrný), můžeme potlačit drift a nízkofrekvenční šum. V prstenci skvidu je tedy udržován konstantní magnetický tok a lze měřit nejenom zlomek kvanta magnetického toku, ale i změny mnohem větší

než jedno kvantum. Výstupní napětí tohoto magnetometru sleduje změny magnetického pole od okamžiku uzavření zpětné vazby. Typické vlastnosti magnetometru jsou v tab. 2.4.

b) Střídavý skvid

Střídavý skvid sestává ze supravodivého prstence, přerušeného jedním Josephsonovým přechodem, a rezonančního LC obvodu, který je na prstenec induktivně navázán. Obvod je napájen ze zdroje konstantního vysokofrekvenčního proudu s kmitočtem totožným s rezonančním kmitočtem laděného obvodu. Amplituda vysokofrekvenčního napětí na rezonančním obvodu je periodickou funkcí Φ_0 magnetického toku v prstenci. Ačkoliv citlivost střídavého skvidu není tak dobrá jako stejnosměrného, je pro mnoho aplikací postačující.



Obr. 2.46. Schéma střídavého skvidu.
L je indukčnost prstence, k_T je koeficient vazby prstence a cívky laděného obvodu s indukčností L_T, C_T kapacita kondenzátoru laděného obvodu, I_{vf} amplituda napájecího vysokofrekvenčního proudu a V_{vf} amplituda vysokofrekvenčního napětí na laděném obvodu.

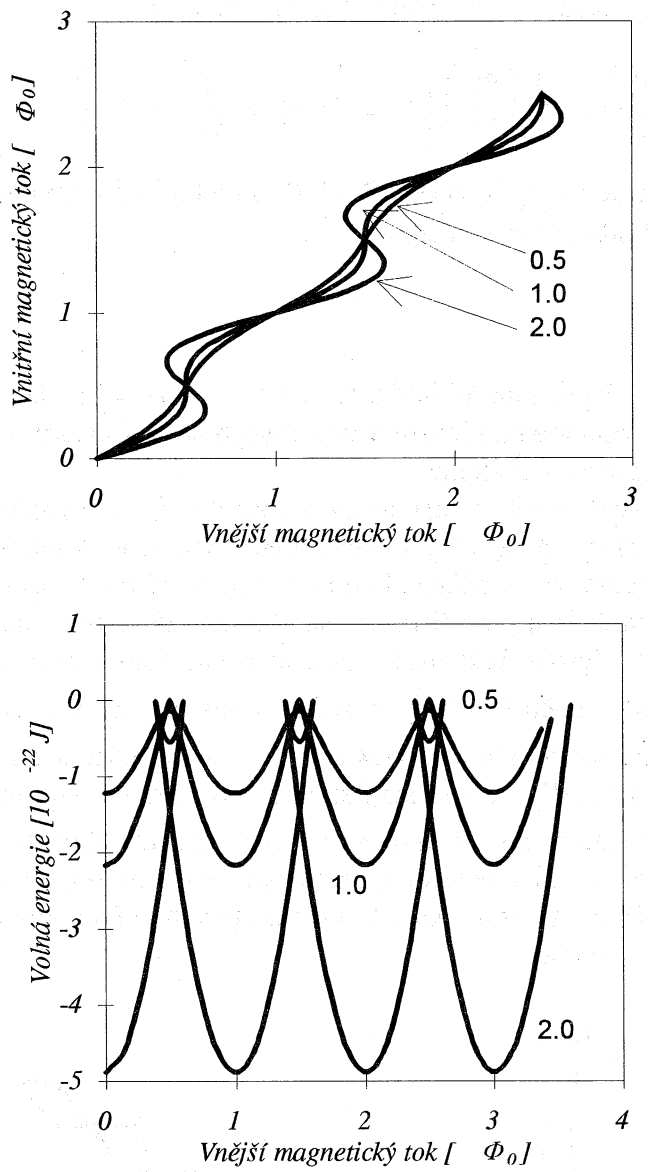
Supravodivý proud, který v prstenci stíní vnější magnetický tok, se řídí rovnicemi pro stejnosměrný Josephsonův jev. Můžeme-li zanedbat rozměry přechodu vzhledem k vnitřní ploše prstence, je

$$\Phi = \Phi_e - LI_c \sin\left(2\pi\Phi/\Phi_0\right). \tag{2.248}$$

Závislost vnitřního toku na vnějším, $\Phi\left(\Phi_e\right)$, má tvar "hadovité" křivky (obr. 2.47).

Pro *parametr vazby* $\beta \equiv 2\pi LI_c/\Phi_0 < 1$, je závislost jednoznačná a skvid je v *bezhysterezním režimu*. Prstenec s přechodem (v podstatě Josephsonova parametrická indukčnost) ovlivňuje indukčnost cívky laděného obvodu úměrně velikosti vzájemné vazby, a proto i rezonanční kmitočet laděného obvodu, $f(\Phi)$, který je Φ_0 periodickou funkcí.

V případě $\beta > 1$ je závislost $\Phi\left(\Phi_e\right)$ víceznačná a skvid je v *hysterezním režimu*. Stavy s $d\Phi/d\Phi_e < 0$ jsou nestabilní, a proto je závislost $\Phi\left(\Phi_e\right)$ nespojitá. Při monotónní změně vnějšího toku dochází k přechodům mezi jednotlivými metastabilními stavy vnitřního magnetického toku.



Obr. 2.47. Závislost vnitřního magnetického toku (nahoře) a volné energie (dole) v prstenci s Josephsonovým přechodem na vnějším magnetickém toku ($L = 1$ nH) pro různé hodnoty McCumberova parametru .

Závislost volné energie prstence s přechodem na vnějším magnetickém toku dostaneme integrací rovnice (2.226),

$$E\left(\Phi_e - \Phi\right) = \frac{\left(\Phi - \Phi_e\right)^2}{2L} - \frac{I_c \Phi_0}{2\pi} \cos\left(2\pi \frac{\Phi}{\Phi_0}\right) + E_0, \tag{2.249}$$

kde E_0 je integrační konstanta, kterou zvolíme tak, aby volná energie byla rovna nule v bodě, v němž dojde k přechodu do stavu s menší energií, tj.

$$E_0 = -\left(\frac{\Phi_0}{2\pi}\right)^2 \frac{\left(1+\beta^2\right)}{2L}. \tag{2.250}$$

Pomocí parametru β a (2.322) můžeme (2.321) přepsat na

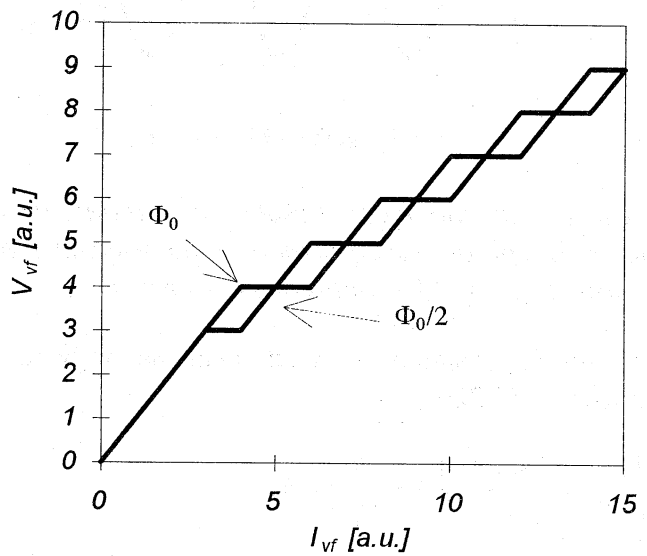
$$E(\Phi_e - \Phi) = \frac{(\Phi - \Phi_e)^2}{2L} - \frac{1}{2L}\left(\frac{\Phi_0}{2\pi}\right)^2\left[1 + 2\beta\cos\left(2\pi\frac{\Phi}{\Phi_0}\right) + \beta^2\right]. \tag{2.251}$$

Závislost volné energie na Φ_e je na obr. 2.47. Při přechodu do stavu s menší energií se v Josephsonově přechodu rozptýlí energie

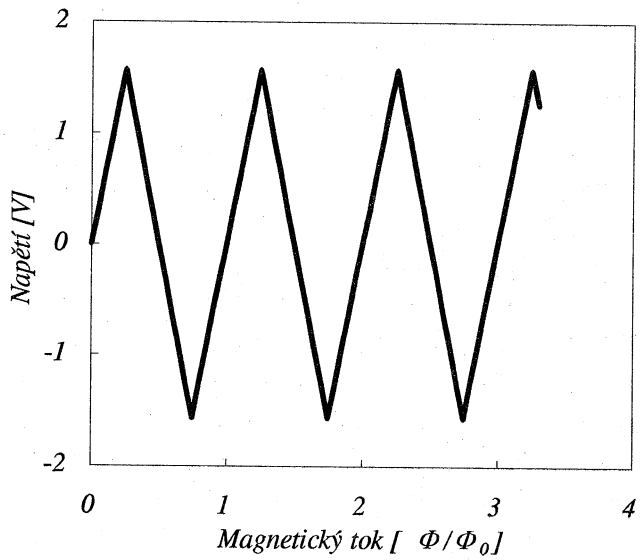
$$E \approx \frac{\Phi_0^2}{2L}\left(\frac{\beta}{\pi} - 1\right), \tag{2.252}$$

která je řádově 10^{-21} J pro typické hodnoty $L = 1$ nH a $\beta = 2\pi$. Disipace energie v hysterezním skvidu je dominantním jevem a vliv Josephsonovy parametrické indukčnosti na rezonanční kmitočet je zanedbatelný.

Laděný obvod tvoří spolu s prstencem s Josephsonovým přechodem rovnovážnou soustavu. Veškeré ztráty energie v prstenci s přechodem jsou doplňovány z laděného obvodu. Vzhledem k tomu, že je laděný obvod napájen ze zdroje konstantního proudu, projeví se tyto ztráty na činiteli jakosti rezonančního obvodu a tím i na amplitudě vysokofrekvenčního napětí. Vysokofrekvenční voltampérová charakteristika střídavého skvidu, tj. závislost amplitudy napětí $V_{vf}(I_{vf})$ na laděném obvodu, má tvar schodů (obr. 2.48), a nazývá se proto také *schodovitou charakteristikou*. Části charakteristiky s větším dynamickým odporem, dV_{vf}/dI_{vf}, odpovídají situaci, kdy je daný typ přechodů mezi jednotlivými metastabilními stavy nasycen a energie v laděném obvodu nestačí k tomu, aby nastal další typ přechodů. Části s menším dynamickým odporem odpovídají situaci, kdy zvýšení vysokofrekvenčního proudu vede ke zvýšení intenzity přechodů mezi možnými stavy vnitřního magnetického toku.



Obr. 2.48. Vysokofrekvenční voltampérová charakteristika střídavého skvidu - schodovitá charakteristika.



Obr. 2.49. Signální (trojúhelníková) charakteristika střídavého skvidu.

Magnetický tok v prstenci je součtem měřeného nízkofrekvenčního magnetického toku a vysokofrekvenčního toku vytvořeného vysokofrekvenčním proudem v cívce laděného obvodu,

$$\Phi_e = \Phi_m + \Phi_{vf}. \tag{2.253}$$

Při konstantním vysokofrekvenčním toku bude závislost amplitudy napětí V_{vf} (případně činitele jakosti Q rezonančního obvodu) na měřeném vnějším toku po částech lineární - má tvar trojúhelníkového vzoru s periodou Φ_0 (obr. 2.49). Závislost $V_{vf}(\Phi_e)$ se nazývá signální, nebo také podle svého tvaru trojúhelníkovou charakteristikou skvidu.

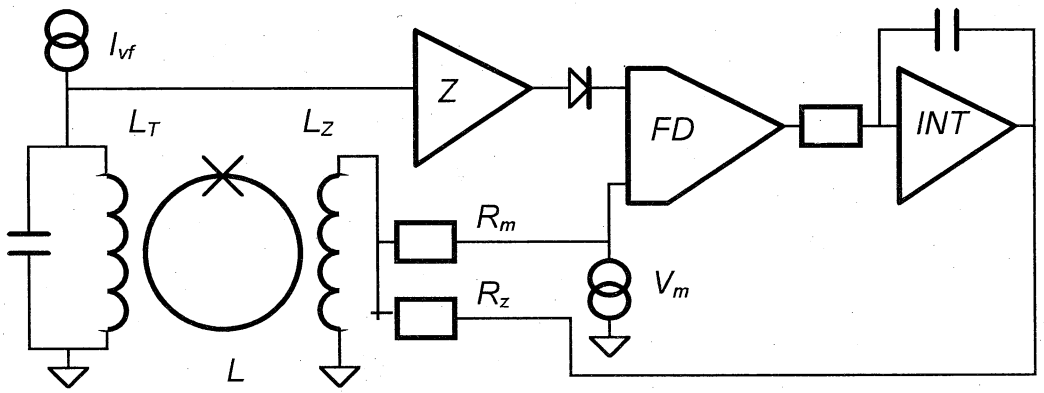
Tuto periodickou závislost lze podobně jako u stejnosměrného skvidu linearizovat pomocí modulace a "zamknutí" nízkofrekvenčního magnetického toku v prstenci zpětnou vazbou.

Přenosová funkce skvidu, tj. strmost závislosti $V_{vf}(\Phi_a)$, je

$$dV_{vf}/d\Phi_e\Big|_{I_{vf}} = \frac{2\pi f}{k_T}\sqrt{\frac{L_T}{L}}, \tag{2.254}$$

kde f je kmitočet vysokofrekvenčního proudu (totožný s rezonančním kmitočtem LC obvodu, $f_{rez} = 1/2\pi\sqrt{L_T C_T}$). Při daných hodnotách k_T, L_T a L roste strmost (a tedy i citlivost) s rostoucím kmitočtem, což bylo experimentálně potvrzeno. Běžně se pracuje s kmitočty 10 až 40 MHz, vzácněji 400 MHz nebo 9 GHz. S rostoucím kmitočtem rostou nároky na rezonanční obvod a vstupní předzesilovač, a protože jim je obtížné vyhovět, jsou výsledky dosahované na GHz kmitočtech horší, než by odpovídalo výrazu (2.254).

V porovnání s elektronikou stejnosměrného skvidu obsahuje elektronika střídavého skvidu navíc vysokofrekvenční předzesilovač, amplitudový detektor a místo zdroje konstantního stejnosměrného proudu zdroj vysokofrekvenčního proudu s konstantní amplitudou (obr. 2.50).



Obr. 2.50. Schéma magnetometru se střídavým skvidem:
I_{vf} - zdroj vysokofrekvenčního proudu, Z - vysokofrekvenční zesilovač, FD - fázový detektor, INT - integrátor (nízkofrekvenční filtr).

Co omezuje citlivost skvidu? K odpovědi je užitečné zavést pojem *energie šumu magnetického toku*, která pochází z tepelných fluktuací. Jestliže nejmenší změna toku, kterou můžeme změřit v jednotkovém kmitočtovém pásmu na kmitočtu f, je $\delta\Phi = S_\Phi^{1/2}(f)$, kde $S_\Phi(f) = \Phi^*(f)\Phi(f)$ je spektrální hustota energie šumu magnetického toku a $\Phi(f) = \int e^{i2\pi ft}\Phi(t)dt$ Fourierova transformace časové závislosti šumu magnetického toku, pak můžeme definovat energii šumu toku v jednotkovém kmitočtovém pásmu jako $E_\Phi(f) = S_\Phi(f)/2L$, kde L je indukčnost prstence skvidu. Čím je energie šumu toku menší, tím je větší rozlišení skvidu. Odpovídající šum magnetického toku je poměrem šumového napětí na skvidu v jednotkovém kmitočtovém rozsahu a přenosové funkce $dV/d\Phi$.

Ze vztahu (2.254) vyplývá, že k dosažení malého šumu stačí zmenšit indukčnost prstence. My však potřebujeme nejenom malý vlastní šum, ale i vysokou citlivost. Abychom mohli dobře navázat vstupní cívku L_i, kterou se obyčejně přivádí měřený signál do skvidu, musí být indukčnost "rozumně" velká. Nejlepší skvidy mají vlastní šum při teplotě 4.2 K okolo 3.10^{-34} J Hz^{-1}, což odpovídá šumové energii několik stovek $\hbar$.

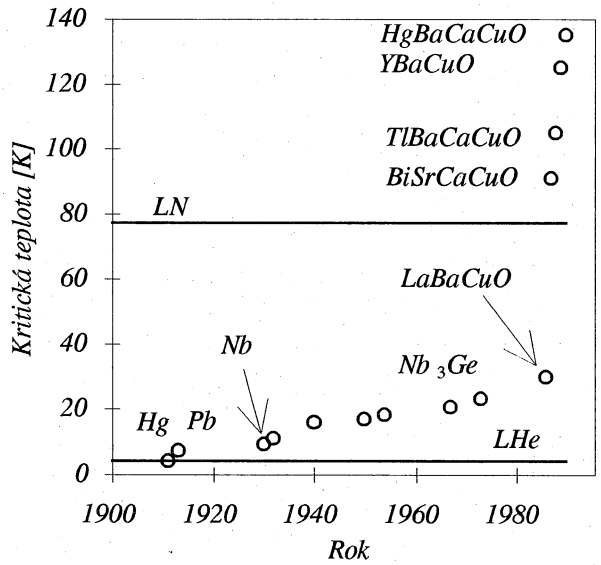
Tab. 2.4. Typické parametry skvidového magnetometru:

typ skvidu		**stejnosměrný**	**střídavý**
spektrální hustota šumu	[$\Phi_0/Hz^{1/2}$]	10^{-6}	10^{-4}
přenosová funkce	[mV/Φ_0]	10	0.1
energetické rozlišení	[J/Hz]	10^{-30}	10^{-28}
kmitočtový rozsah	[Hz]	10^3	10^3
rychlost přeběhu	[Φ_0/s]	10^4	10^4

2.7. VYSOKOTEPLOTNÍ SUPRAVODIVOST

2.7.1. Historie kuprátů

Kritické teploty T_c přechodu do supravodivého stavu rostly u nově objevovaných materiálů téměř přímo úměrně s přibývajícími roky. Všechny supravodivé látky s nejvyššími kritickými teplotami známé až do roku 1986 byly intermetalické sloučeniny a slitiny niobu. Od roku 1973 držela rekord slitina Nb_3Ge s T_c = 23,3 K. Materiály, které na konci roku 1986 objevili K. Alex Müller a J. Georg Bednorz z laboratoří firmy IBM v Curichu, jsou tvořeny vrstvami oxidu mědi, oddělenými vrstvami kationtů - např. Ba, Y, Sr, La, Ca, Bi, Tl [MUL86]. Protože většina vysokoteplotních supravodičů obsahuje Cu, často se jim říká kupráty. Za objev těchto supravodivých materiálů, kterým dnes říkáme *vysokoteplotní supravodiče*, dostali v roce 1987 Müller a Bednorz Nobelovu cenu za fyziku.



Obr. 2.40. Vývoj kritických teplot od objevu supravodivosti.

Bednorz a Müller objevili supravodivost v sloučenině LaBaCuO, která má kritickou teplotu T_c = 30 K. Parametry přechodu silně závisely na způsobu přípravy vzorku, především na jeho žíhání v různých atmosférách. Ukázalo se, že materiál je vícefázový a polykrystalický a supravodivá fáze má perovskitovou strukturou typu K_2NiF_4.

S rostoucím vnějším tlakem T_c rychle rostla a zároveň se horní kritické pole B_{c2} stalo silně anizotropní. To vyvolalo pokusy o nahrazení lanthanu yttriem, které má menší atomový poloměr. Tak se totiž zavede na atomy v krystalové mříži potřebný chemický tlak. V YBaCuO, které má stejné nominální složení jako LaBaCuO, vzrostla teplota počátku přechodu na 93 K a přechod se zúžil na $\Delta T_c \sim 1$ K. Chemická analýza ukázala, že tyto materiály jsou opět mnohafázové. Supravodivá fáze má složení $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, kde x = 0,1 až 0,5. Tento materiál však má jinou krystalovou strukturu než předešlé lanthanové materiály. Vliv tlaku na T_c je u YBaCuO v porovnání s LaBaCuO zanedbatelný. Rentgenová analýza ukazuje na strukturu ortorombického typu (prostorová grupa P_{mmm}) s mřížkovými parametry a = 382,4 pm, b = 389,4 pm a c = 1168,3 pm. Tyto parametry přitom závisí na obsahu kyslíku.

Nad kritickou teplotou má YBaCuO podle způsobu přípravy polovodivý nebo kovový charakter. Nedostatečné dodatečné žíhání v kyslíkové atmosféře vede k polovodivému chování. Z měření magnetických vlastností je zřejmé, že vysokoteplotní supravodiče jsou supravodiče 2. druhu s poměrně nízkým dolním kritickým polem B_{c1} viz. tab. 2.7. Termodynamické kritické pole B_c je desetiny Tesly. Horní kritické pole B_{c2} při $T = 0$ K je několik set Tesla. Kritická hustotu supravodivého proudu je větší než 11 MA m^{-2}. Pohled na fázový diagram YO_2-BaO-CuO ukazuje, že supravodivá fáze má velmi úzkou oblast strukturní stability. Proto i při malých odchylkách od ideální stechiometrie dochází k precipitaci dalších fází. Materiál však zůstává supravodivý díky přítomnosti původní supravodivé fáze se stechiometrií $YBa_2Cu_3O_7$. Proto je supravodivost pozorována i v materiálech, ve kterých se nominální stechiometrie značně liší od složení čisté supravodivé fáze.

2.7.2. Struktura a chemické vlastnosti kuprátů

Stále zůstává hádankou, proč jsou tyto materiály supravodivé. Jednu věc mají společnou a to je jejich krystalografická struktura. Patří do skupiny keramických materiálů nazývaných perovskity. Jsou složeny z kovových a nekovových prvků a obyčejně kyslíku. Tyto minerály jsou velmi běžné a byly po dlouhou dobu předmětem zájmu geologů, protože je v nich zapsána historie Země. Jejich jméno je odvozeno od vzácného minerálu perovskitu, který vzniká při vysokých teplotách z titaničitanu vápenatého ($CaTiO_3$), poprvé popsaného geologem Gustavem Rosem, který jej pojmenoval po ruském mineralogu Lvu Alexejeviči von Perovském. Perovskity mají zvláštní uspořádání atomů a jejich osobitá a adaptabilní struktura umožňuje vznik materiálů s různými elektrickými vlastnostmi. Zatímco krystalová struktura je zpravidla spojena s určitými elektrickými vlastnostmi, mezi perovskity jsou jak izolátory, tak i polovodiče nebo superiontové krystaly (v krystalu se pohybují spíše ionty než elektrony), vodiče s kovovým chováním a nyní i vysokoteplotní supravodiče. Perovskity se široce používají v elektrokeramickém průmyslu, zhruba za 20 miliard dolarů ročně. Malá změna ideální struktury perovskitu často vede k novým vlastnostem.

Ideální perovskit, který je popsán chemickým vzorcem ABX, je tvořen krychlemi z chemických prvků A, B a X s poměrem 1:1:3. Atomy A a B jsou kovové kationty a X jsou nekovové anionty. Kationt A, který má větší atomový poloměr než B, leží ve středu každé krychle. Kationty B leží v 8 vrcholech krychle. Anionty X leží ve středech 12 hran krychle. Krystaly perovskitů jsou obyčejně krychle nebo osmistěny, což je důsledkem jejich krystalové struktury. Kombinace mnoha prvků tvoří ideální nebo pozměněné perovskity. Atomy Ba, K a vzácných zemin jsou typicky v poloze A. Na místě B může být asi polovina prvků z periodické tabulky, na místě X nejenom kyslík, ale i halogenidy: F, Cl nebo Br. Jako jiná keramika jsou ideální perovskity izolátory. Všechny krystalové polohy jsou zaplněny a silné iontové vazby drží atomy a elektrony na místě. Perovskity jsou proto otěruvzdorné, nesnadno deformovatelné a s vysokým bodem tání. Avšak ne všechny perovskity patří do krychlové soustavy. Některé jsou zdeformované, protože kationt A ve středu je příliš malý vzhledem ke kationtům B ve vrcholech krychle. To vede k tomu, že jsou atomy X a někdy i atomy B vychýleny ze svých poloh. Jsou-li kationty A malé vzhledem k B, pak osmistěny, jejichž osy jsou v ideálním perovskitu rovnoběžné, jsou skloněny a zkrouceny. Každý obsahuje atom B ve středu. Každý atom A je obklopen 8 těmito osmistěny. Kostra se okolo kationtu A zdeformuje a sníží se symetrie, takže se změní optické a elektrické vlastnosti, pružnost a další vlastnosti. Navíc

kationt B nemusí být ve středu osmistěnu, ale může být také vychýlen. Tak může krystal perovskitu získat elektrickou polaritu. Směr výstřednosti může být změněn elektrickým polem. Materiály, které jsou polarizované a mohou měnit polaritu pod vlivem elektrického pole, se nazývají ferroelektrika a široce se používají v elektronice - např. $BaTiO_3$ na výrobu kondenzátorů a piezoelektrických součástek, $PbTiO_3$ a $PbZrO_3$ na výrobu keramických filtrů.

Na místě A může být prakticky libovolný iont a to i v jednom minerálu. Navíc chemické složení není vždy stechiometrické. Může např. chybět kyslík. Pak jsou atomy B obklopeny 6 nebo 4 atomy kyslíku. Objemové krystaly nejsou izotropní a rostou jako ploché destičkovité krystaly. Napodobují tak svou vrstvenou atomovou strukturu. Krystalové poruchy mohou vzniknou ve velkém měřítku, například dvojčatění: velké části krystalu jsou stejné jako jiné, ale mají odlišnou orientaci. Elektrické pole může vést k posuvu hranice dvojčatění. Proto se v praktických případech přidávají do materiálů příměsi, které zachytí pohyb hranice dvojčatění. Vysokoteplotní supravodiče poruchami přímo oplývají. Například $YBa_2Cu_3O_7$ má ortorombickou distorzi, osmistěny jsou vzájemně skloněny a struktura je v rovině *ab* modulovaná.

2.7.3. Příprava materiálů - objemové, monokrystaly, tenké vrstvy

Objemové vzorky se nejčastěji připravují dlouhodobou kalcinací kyslíkatých sloučenin. Např. LaBaCuO se připraví kalcinací prášků $La(OH)_2$, $SrCO_3$ a CuO na vzduchu při teplotě okolo 1000 °C, rozemletím, slisováním a konečně sintrováním, opět při teplotách okolo 1000 °C. Jiná metoda je příprava srážením z vodných roztoků dusičnanů. Dodatečné žíhání materiálů v kyslíkové atmosféře vede většinou k zúžení přechodu. Naopak žíhání v redukční atmosféře způsobuje zánik supravodivosti.

Z objemových materiálů je dnes nejvhodnější $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$, připravený z taveniny. Vodiče z něho zhotovené jsou supravodivé při stejnosměrných proudech až 2 kA a mají tepelnou vodivost 10^3 W/K při 77 K. Používají se jako přívody k nízkoteplotním supravodivým magnetům. Kontakty jsou stříbrné.

Monokrystaly se připravují metodou růstu z taveniny. Díky vrstevnaté struktuře rostou ve tvaru šupinek - s tloušťkou menší než několik desetin mm ve směru osy *c* a plochou několika mm^2 v rovině *ab*.

Tenké vrstvy se nejčastěji připravují reaktivním naprašováním, laserovou ablací nebo metodou MOCVD (metalo-organic-chemical-vapour-deposition). Rostou na podložkách, které mají podobnou krystalografickou strukturu jako vyráběné vrstvy: $LaSrTiO_3$, $NgGaO_3$, $LaAlO_3$, $SrTiO_3$ atd., ale i na Al_2O_3, MgO nebo TiO_2.

2.7.4. Fullereny

Fullereny, nová struktura pevného uhlíku (grafit, diamant) byly objeveny v roce 1985. Použitím techniky laserového vypařování Rohlfing a jeho spolupracovníci v roce 1984 připravili velké uhlíkové molekuly C_n, s n až 190. Hmotová spektrometrie ukázala, že rozdělení produkce je od n = 40 do 190 hladké. Zanedlouho Kroto a jeho spolupracovníci dokázali prodloužením doby mezi vypařováním a rozpínáním a zvýšením tlaku helia během laserového pulzu zvýšit produkci molekul C_{60} zhruba 40krát vzhledem k produkci větších či menších molekul [KRO85]. Předpokládali, že molekuly C_{60}, tvořené 20 šestiúhelníky a 12 pětiúhelníky, které jsou podobné fotbalovému míči, jsou nejstabilnější. Na počest architekta Buckminstera Fullera, který z pětiúhelníků a

šestiúhelníků stavěl "geodetické dómy", je nazvali fullereny. O pět let později Krätschmer našel způsob, jak jednoduše fullereny od ostatních sazí oddělit.

Vzdálenost mezi molekulami je přibližně 1 nm, střední vzdálenost mezi vodivostními elektrony přibližně 0,6 nm a mezi uhlíkovými atomy v C_{60} přibližně 0,14 nm.

Při pokojové teplotě má pevný C_{60} plošně centrovanou kubickou mřížku. Molekuly jsou úplně orientačně neuspořádané a vytvářejí plastický krystal. Při teplotě 260 K se fázovým přechodem prvního druhu mřížka mění na jednoduchou kubickou. Přechod je způsoben orientačním přeuspořádáním molekul, nepořádek však zůstává až do nízkých teplot - při 90 K je uspořádaných asi 80% molekul a molekuly vytvářejí sklo.

Polymery A_xC_{60} mají neobvyklé strukturní, elektrické a magnetické vlastnosti. Alkalický fullerid Rb_xC_{60} se vyskytuje v několika stabilních a metastabilních modifikacích.

Supravodivost sloučenin grafitu byla známá již od roku 1965, kdy Hannay se svými spolupracovníky zjistili, že CsC_8 je při teplotě menší než 0,55 K supravodivý [HAN65]. Pak bylo objeveno, že KC_3 má kritickou teplotu 3 K a NaC_2 5 K. Vodivost a supravodivost alkalických fulleridů byla objevena za méně než rok po zvládnutí jejich přípravy ve větším množství. Supravodivost těchto nejkulatějších ze všech kulatých molekul je fascinující. Tak jako mezi kupráty, jsou i mezi fullereny takové, které mají T_c větší než "klasický rekordman" Nb_3Ge (23,2 K).

Supravodivé fullereny se dají připravit buď zahřátím směsi alkalických kovů a C_{60} na 300 °C nebo podržením C_{60} v parách alkalických kovů. Největším problémem přípravy fullerenů je jejich nestabilita na vzduchu. Stačí na zlomek sekundy materiál nechat na vzduchu a už nebude supravodivý.

Dopování C_{60} alkalickými kovy způsobí přenos náboje a π-π překrytí vazeb, což sníží měrný elektrický odpor z 10^6 až 10^8 Ω m na 10^{-5} Ω m. Z izolátorů se tak stávají vodiče s kovovou vodivostí. Rb_3C_{60} má při konstantním objemu lineární závislost měrného odporu na teplotě, $\rho \propto T$, zatímco při konstantním tlaku kvadratickou, $\rho \propto T^2$.

Supravodivé fullereny mají velmi podobné magnetické vlastnosti jako kupráty. V B-T diagramu mají mezi dolním a horním kritickým polem čáru nevratnosti. Ta odděluje oblast vratné magnetizace (vyšší pole a teplota) od nevratné. V konvenčních supravodičích kritická hustota proudu a čára nevratnosti silně závisí na lokalizaci vírů.
Standardní Werthamerova-Helfandova-Hohenbergova (WHH) teorie předpovídá teplotní závislost horního kritického pole ve tvaru $h = 0.6\left(1 - t^{\alpha}\right)$, kde $t = T/T_c$, $h = B/B_{c1}$ a $\alpha \approx 1.75$. Z rychlosti změny je potom možné odhadnout $B_{c2}(0)$, tento odhad je však zatížen velkou chybou. Dolní kritické pole je možné experimentálně určit

1) z vratné magnetizace ve středním a velkém poli
2) z odchylky magnetizační křivky od lineární závislosti
3) pomocí Beanova modelu kritického stavu
4) ze závislosti λ na na magnetickém poli
5) vysokofrekvenčními metodami
6) torzními metodami
7) mechanickým oscilátorem
8) pomocí μSR a EPS
9) zviditelněním toku optickými metodami

2.7.5. Víry ve vysokoteplotních supravodičích

V ideálním supravodiči 2. typu nejsou víry vázány na podloží - krystalovou strukturu. Libovolně malá síla je uvede do pohybu. Elektrický proud působí na vír Lorentzovou silou $\mathbf{F}_L = \mathbf{j} \times \mathbf{B}$ a třením $\mathbf{F}_F = -\eta \mathbf{v}$, kde η je viskozita a $\mathbf{v}$ rychlost víru v proudu, a snaží se vír v kapalině unášet. Naopak kotvení vír lokalizuje na poruchách v krystalové mřížce. V rovnovážném stavu je $\mathbf{F}_L + \mathbf{F}_F + \mathbf{F}_P = 0$. Kotvící síle tedy odpovídá kritická hustota proudu daná $\mathbf{F}_P = \mathbf{B} \times \mathbf{j}_c$. Při jejím překročení je vír delokalizován, začne se pohybovat a rozptylovat energii (objeví se napětí). Z termodynamického pohledu kotvení vírů odpovídá volná energie, která závisí na jejich poloze ve vzorku. Víry mohou být ukotveny na poruchách, které se nazývají kotvícími centry. To mohou být dislokace, hranice zrn, nehomogenity ve vzorku, hranice dvojčatění atd. Kotvení vírů hraje v supravodičích druhého druhu důležitou roli, neboť vede ke konečné kritické hustotě proudu a k nevratným charakteristikám. Vnější magnetické pole určuje hustotu vírů, tj. vzdálenost mezi víry. Se zmenšující se vzdáleností začínají mezi víry působit odpudivé síly, které mohou způsobit závislost kotvící síly na vnějším poli. Navíc silná závislost parametrů popisujících supravodič na teplotě vede k závislosti kritické hustoty proudu na teplotě. Obecně kritická hustota proudu monotónně klesá s rostoucí teplotou a vnějším polem. V mnoha případech je daná $j_c = j_0(B)\left[1 - T/T_c(B)\right]$. V typických kuprátech klesá rychleji, $j_c = j_0(B)\left[1 - \left(T/T_c\right)^2\right]^n$, kde n je 3 až 4.

Čáru nevratnosti poprvé pozoroval Müller se spolupracovníky [MUL86] v LaBaCuO, jako rozštěpení křivek závislosti magnetizace vzorku na teplotě při chlazení v nulovém a nenulovém vnějším poli. Závislost $B_{irr}(T)$ je potřeba znát pro aplikace, protože ve větších polích nemůže supravodič vést beze ztrát elektrický proud. Mnoho experimentálních údajů ukazuje, že $B_{irr}(T) = B_0\left(1 - T/T_c\right)^m$, kde m je 1,5 pro tepelně aktivovaný pohyb toku s kolektivním kotvením, 4/3 pro model vírového skla a 2 pro teorie tání.

Další pozoruhodnou vlastností je relaxace magnetizace při dané teplotě a vnějším poli, která má logaritmický průběh, $M(t) = M(0)\left(1 - \frac{k_B T}{U} \ln \frac{t}{\tau}\right)$. Andersonův - Kimův model předpokládá jednu hodnotu energie kotvení vírů. Pozorovaná aktivační energie roste s klesající teplotou.

2.7.6. Fyzikální vlastnosti

Tab. 2.5. Charakteristické vlastnosti některých vysokoteplotních supravodičů

Materiál	T_c [K]	$\xi_{ab}(0)$ [nm]	$\xi_c(0)$ [nm]	$\lambda_{ab}(0)$ [nm]	$\lambda_c(0)$ [nm]	a [pm]	b [pm]	c [pm]	j_c [A cm^{-2}]	B_{c1} [T]
$Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$	32									
$La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$	39									
$YBa_2Cu_3O_{6.67}$	60	1,60	0.3	90		382,4	389,4	1168,3		
$Tl_{0.5}Pb_{0.5}Sr_4Cu_2CO_3O_7$	71	2,39		170	170				$8x10^6$	
$YBa_2Cu_4O_8$	82									
$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$	89									
$YBa_2Cu_3O_7$	92									0.75
$Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$	99									
$Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$	107									0.66
$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_8$	125									
$HgBa_2Ca_2Cu_3O_8$	134									

Tab. 2.6. Charakteristické vlastnosti některých fullerenů [BUN96]

Materiál	T_c [K]	B_{c1} [mT]	B_{c2} [T]	$-dB_{c2}/dT$ [T/K]	λ [nm]	ξ [nm]	κ	j_c [A m^{-2}]	$2\Delta/(k_BT_c)$	E_a [meV]
Ba_6C_{60}	7	13	0,45	2,2	180	12	15			
K_3C_{60}	18,5-19,7	1,2-13,2	17-49	1,4-5,5	240-890	2-4,5	92-262	10^7-10^9	1.76-5.2	10-60
Rb_3C_{60}	27,5-30	1,3-16,2	40-78	2-3,9	215-850	2-3	80,5-315	10^7-10^{10}	3-7.7	33
$RbCs_2C_{60}$	33	81	0.8	17	300	4.4	68			

2.7.7. Teorie

V konvenční supravodivosti tvoří elektrony Cooperovy páry. Na rozdíl od jednotlivých elektronů do sebe Cooperovy páry nenarážejí a ani se nerozptylují na poruchách ve vodivém prostředí. Jejich rovnoměrný pohyb není spojen s odporem a proto elektrický proud teče v supravodiči bez napětí. Když je proud uzavřený ve smyčce jednou uveden do pohybu, setrvá v něm navždy - pokud bude látka držena pod kritickou teplotou.

V BCS modelu mají elektrony mnohem větší energii než fonony a také se pohybují mnohem rychleji. Velká vzdálenost mezi elektrony zmenšuje odpudivou interakci. Vodivost však nemusí být elektronová, podobně jako u polovodičů, může být i v kuprátech děrová. Dochází k párování děr, které jsou důsledkem lokalizace některých elektronů na příměsech. Proto je lepší obecně hovořit o nosičích. Měrný odpor YBCO při pokojové teplotě je $\rho(300) > 250\,\mu\Omega\,\mathrm{cm}$, což ukazuje na malou hustotu nosičů náboje. Závislost $\rho(T)$ je lineární.

V BCS teorii se elektrony párují tím, že si vyměňují fonony. Mechanismus fononového párování velmi dobře popisuje konvenční supravodiče. Nemůže ale dobře vysvětlit supravodivost kuprátů. V BCS supravodiči s kritickou teplotou, jakou mají kupráty, by elektrony a fonony mezi sebou interagovaly příliš silně. Struktura by byla tak neuspořádaná, že by materiál nebyl supravodivý a pravděpodobně ani vodivý. Proto postupem času vznikly jiné modely, které by mohly vysokoteplotní supravodivost vysvětlit:

- excitonový, ve kterém je mrak nosičů lokalizován
- plazmonový, ve kterém nosiče excitují kolektivní pohyb okolního nabitého mraku
- polaronový, ve kterém nosiče způsobují velké posunutí iontů nebo jiných nabitých nosičů, mezi kterými se pohybují
- model spinových vln, ve kterém pohybující se náboj mění uspořádání orientace spinů atomů, které vytvářejí supravodivé prostředí
- další ideje považují každý náboj za dvě různé částice, které mohou přeskakovat mezi jednotlivými vrstvami materiálu

Nutno podotknout, že současné experimentální údaje neumožňují jednoznačně rozhodnout, který model je správný. Obecně je známo, že Meissnerův jev, kvantování magnetického toku a setrvalé (persistentní) proudy potřebují v systému nediagonální uspořádání na velkou vzdálenost. Jednoduše řečeno, konečný počet nositelů náboje musí být ve stejném kvantově mechanickém stavu. Co se samozřejmě nemůže, díky Pauliho principu, přihodit jednotlivým fermionům, může se přihodit bosonům nebo kvazibosonům, které jsou tvořeny sudým počtem fermionů. Dva experimenty ukázaly, že nosiče náboje v kuprátech jsou páry elektronů, stejně jako v BCS teorii supravodivosti, ne klastry čtyř nebo více. Prvním důkazem je kvantování magnetického toku v jednotkách $h/(2e)$, druhým je inverzní Josephsonův jev v bodovém kontaktu mezi $YBa_2Cu_3O_7$ a PbSn, se schody odpovídajícími napětí $fh/(2e)$. Z pozorování Josephsonova tunelování mezi $YBa_2Cu_3O_7$ a Pb-Sn slitinou vyplývá, že páry jsou v singletním stavu, protože při tunelování párů musí být zachován spin a orbitální symetrie. Tento argument však neplatí při silné spinorbitální interakci, která by však tak silná být neměla, protože se zdá, že vodivostní elektrony nebo díry jsou na kyslíkových iontech. Při teplotě 4,2 K byly pozorovány setrvalé proudy i v prstenci složeném z Pb a $YBa_2Cu_3O_7$. To ukazuje, že na

kontaktech nedochází k potlačení supravodivosti. Protože Pb i Nb jsou *s* stavové supravodiče, vyplývá z toho, že i $YBa_2Cu_3O_7$ je *s* stavový supravodič. Další důkaz poskytuje měření teplotní závislosti relaxační doby spinu muonů (μSR) v $YBa_2Cu_3O_7$. Tento experiment umožňuje lokálně měřit vnitřní pole v supravodiči ve smíšeném stavu a tak určit Londonovu hloubku vniku pole, pro kterou vychází hodnota λ = 141 nm. Ale hloubka vniku pole λ určená z B_{c1} je v rovině *ab* λ_{ab} = 90 nm. To může být důsledkem složitosti materiálu. μSR experiment je citlivý na jakékoliv uzly orbitálních vlnových funkcí párů, které by existovaly v *p* a *d* stavech. Nic takového se však nepozorovalo.

Měření Hallovy konstanty dává mezičásticovou vzdálenost ξ = 0,34 nm. Průměrná hodnota $\xi > a$, proto tento stav připomíná BCS stav. Hallova konstanta klesá s teplotou, což by ukazovalo na transport ve dvou nebo více pásech nebo anomální magnetický rozptyl.

Na druhé straně, současné experimenty se skvidovým mikroskopem a s YBCO prstenci s Josephsonovými přechody na bikrystalických podložkách ukazují, že prstence mohou zachytit poločíselná kvanta toku. Cooperovy páry v konvenčním supravodiči jsou popsány tou nejsymetričtější - kulovou vlnovou funkcí - *s* stavem. Pravděpodobnost nalezení druhého elektronu z páru exponenciálně klesá ve všech směrech. Dalším nejsymetričtějším stavem, který může v kuprátech existovat, je *d* stav. V tomto stavu má hustota pravděpodobnosti tvar podobný čtyřlístku. Cooperovy páry nejsou tak těsně uspořádané jako v *s* stavu a jejich vzájemné odpuzování interferuje s přitahováním. Nejvážnější teorií s *d* stavem je model spinových vln.

Tunelové experimenty ukazují, že poměr energetické mezery a kritické teploty je $2\Delta/k_BT_c$ = 6 až 7. Svědčí to o silné vazbě?

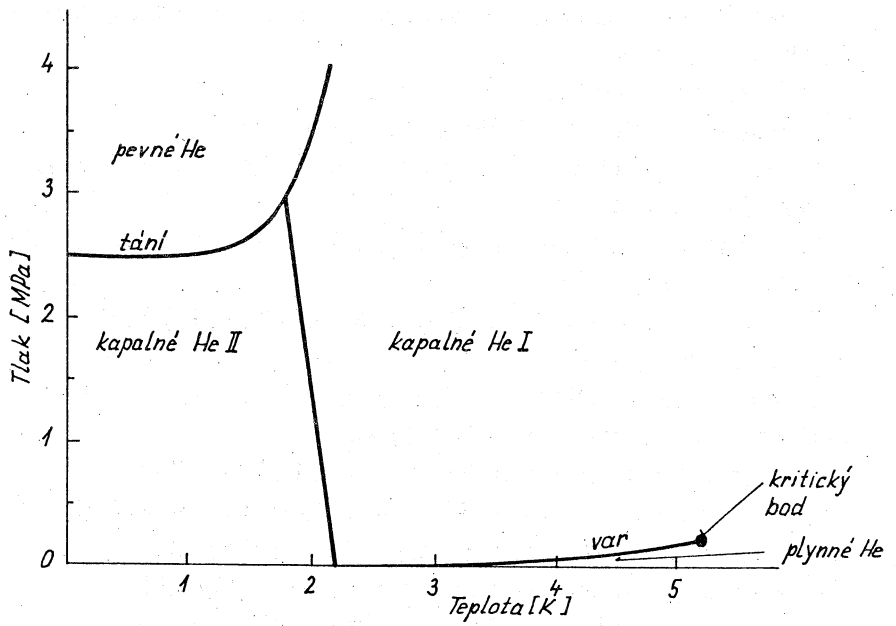
[ABR57] A.A. Abrikosov, ŽETF **32** (1957) 1142
[AMB63] V. Ambegaokar, A. Barratoff, Phys. Rev. Lett. **10** (1963) 486
[BAR57] J. Bardeen, L.N. Cooper, J.R. Schrieffer, Phys. Rev. **108** (1957) 1175
[BAR82] A. Barone, G. Paternó, Physics and Applications of the Josephson Effect, John Willey & Sons 1982
[BEA62] C.P. Bean, Phys. Rev. Lett. **8** (1962)
[BEA64] C.P. Bean, Rev. Mod. Phys. **36** (1964) 31
[BLA94] G. Blatter, M.V. Fiegel´man, V.B. Geshkenbein, A.I. Larkin, V.M. Vinokur, Rev. Mod. Phys. **66** (1994) 1125
[BUN96] V. Buntar a H.W. Weber, Supercond. Sci. Technol. **9** (1996) 559
[DEG66] P.G. de Gennes, Superconductivity of Metals and Alloys, W.A. Benjamin 1966
[FEY63] R. Feynman, Lectures on Physics, Addison-Wesley, Vol. 3, Sec. 21/9, 1963
[FIS64] M.D.Fiske I.Giaever, Proc. IEEE **52** (1964) 1155
[GIA60] I. Giaever, Phys. Rev. Lett. **5** (1960) 147
[GIN50] V.L. Ginzburg, L.D. Landau, ŽETF **20** (1950) 1064
[GOR59] L.P. Gorkov, ŽETF **37** (1959) 833
[HAN65] N.B. Hannay a ost., Phys. Rev. Lett. **14** (1965) 225
[HAR95] D.J. Van Harlingen, Rev. Mod. Phys. **67** (1995) 515
[JAK65] R.C. Kaklevic, J. Lambe, J.E. Mercereau, and A.H. Silver, Phys. Rev. **A140** (1965) 1628
[JOS62] B.D.Josephson, Phys. Lett. **1** (1962) 251
[JOS64] B.D.Josephson, Rev. Mod. Phys. **36** (1964) 225
[KRO85] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O´Brien, R.F. Curl, and R.E. Smalley, *Nature* **318** (1985) 162
[LIC85] K.K.Licharev, Vvedenie v dinamiku Džozefsonovskich perechodov, Moskva "Nauka" 1985
[LON35] F. London, H. London, Proc. Roy. Soc. **A149** (1935) 71
Physica **2** (1935) 341
[LON50] F. London, Superfluids Vol. 1, Wiley, New York 1950
[MCC71] D.E. McCumber, Physica **55** (1971) 421
[MEI33] W. Meissner, R. Ochsenfeld, Naturwiss., **21** (1933) 787
[MER64] J.E. Mercereau a L.T. Crane, Phys. Rev. Lett. **12** (1964) 191
[MUL86] K.A. Müller a J.G. Bednorz, Z. Phys. B **64** (1986) 189
[ONN11] H. Kamerlingh Onnes, Leiden Comm. **122b** (1911) 124
[PAR69] Superconductivity Vol. 1 a Vol. 2, Editor R.D. Parks, New York 1969
[SAI69] D. Saint-James, G. Sarma, E.J. Thomas, Type II Superconductivity, Pergamon 1969
[SHA63] S. Shaphiro, Phys. Rev. Lett. **11** (1963) 80
[SIG95] M. Sigirist, T.M. Rice, Rev. Mod. Phys. **67** (1995) 503
[YAN65] I.K. Yanson, V.M. Svistunov, a I.M. Dmitrenko, ŽETF **48** (1965) 976
[ZIM73] J.E. Zimmerman, U.S. Patent 3,758,854, September 11, 1973

3. SUPRATEKUTOST

3.1. ÚVOD

3.1.1. Kvantové kapaliny

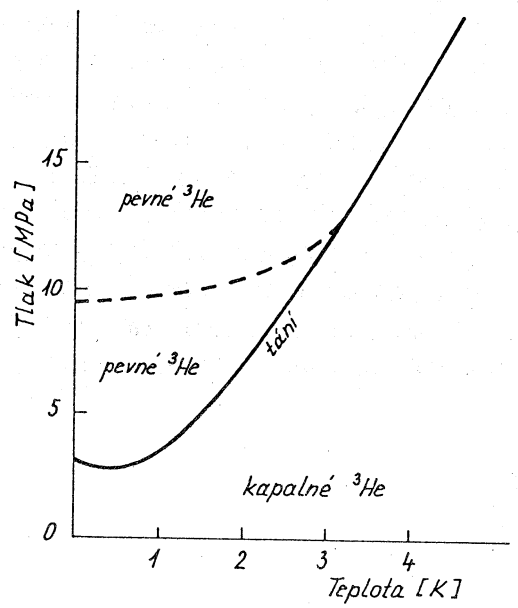
V přírodě existují dva stabilní izotopy helia - ^{4}He a ^{3}He. Ze všech známých látek mají nejnižší bod varu. Při normálním tlaku je to 4,21 K pro ^{4}He a 3,19 K pro ^{3}He. Při dalším snižování teploty za tlaku nasycených par nedochází ani v jednom z nich k fázovému přechodu do pevného stavu a zůstávají kapalné až do absolutní nuly (0 K = -273,15 °C). Je to jeden z projevů jejich "kvantového" charakteru, důsledek nízké atomové hmotnosti helia a velmi slabých sil, kterými na sebe heliové atomy působí. Tyto interakce jsou slabé díky jednoduchosti a symetrii heliového atomu. Dva elektrony tvoří uzavřenou slupku *s* a (s výjimkou malého magnetického momentu jader ^{3}He) nemají atomy helia dipólový moment. Lehčí jsou pouze atomy vodíku, ty však za normálních okolností tvoří snadno polarizovatelné molekuly H_2.



Obr. 3.1a. Fázový diagram ^{4}He

Z fázových diagramů ^{4}He a ^{3}He (obr. 3.1a,b) je zřejmé, že pevné fáze mohou existovat pouze za zvýšeného tlaku. O pevném ^{4}He i ^{3}He lze mluvit jako o kvantových krystalech. "Kvantovost" v názvech kvantové kapaliny a kvantové krystaly je dána vysokým podílem energie nulových kmitů na celkové energii systému. Je-li atom helia lokalizován uvnitř koule o poloměru *R*, plyne z Heisenbergových relací neurčitosti

neurčitost hybnosti částice $\Delta p \approx 2\pi\hbar/R$ a energie nulových kmitů bude řádově $E_0 \approx (\Delta p)^2/2m$, kde m je hmotnost atomu helia. Vazebná energie daná slabými van der Waalsovými silami je za normálního tlaku velmi malá, takže lze zjednodušeně říci, že existence kvantové kapaliny až do absolutní nuly je způsobena "roztavením" mřížky pevného helia nulovými kmity. Za zvýšeného tlaku rychle podíl vazebné energie roste a dochází k fázovému přechodu do pevné fáze. I v pevné fázi je neurčitost v lokalizaci atomu helia v jednotlivých uzlech krystalické mřížky srovnatelná s mřížkovou konstantou. Atomy pevného helia si mohou velmi snadno vyměňovat pozice a přeskakovat z uzlu na uzel. Například i příměs ^{3}He se může v krystalu ^{4}He pohybovat velmi rychle; tento jev dostal název kvantová difúze.



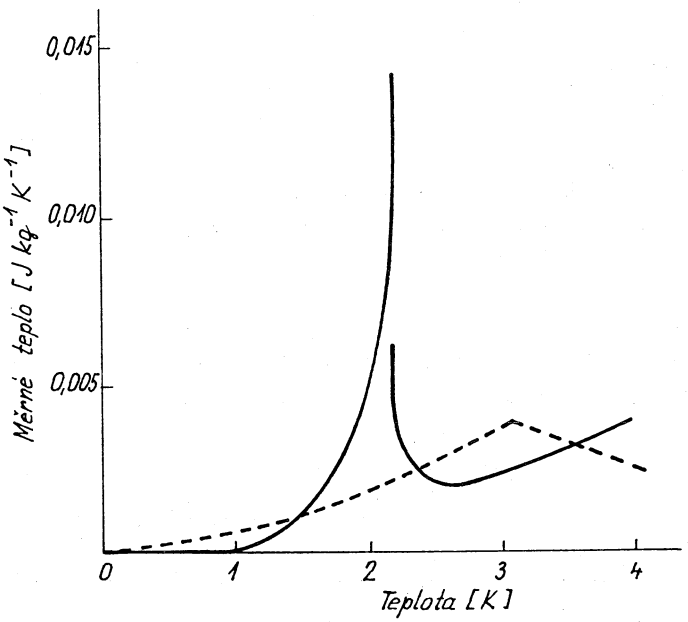
Obr. 3.1b. Fázový diagram ^{3}He
Křivka kondenzace je ve zvoleném měřítku nezaznamenatelná

Těsně pod bodem varu se ^{4}He i ^{3}He chovají jako normální kapaliny s nízkou viskozitou. Při snížení teploty na 2,17 K dochází v kapalném ^{4}He k fázovému přechodu, provázenému anomálií v teplotní závislosti měrného tepla (obr. 3.2), která má charakteristický tvar řeckého písmene lambda. Proto je tato teplota obvykle označována jako T_λ. ^{3}He v této teplotní oblasti podobný fázový přechod nevykazuje. Ochladíme-li je však na teplotu tisíckrát nižší, dochází i v něm k fázovému přechodu fyzikálně velmi příbuznému přechodu do supravodivého stavu v kovech. (Zvolené měřítko nedovoluje na obr. 3.1b tento přechod znázornit.)

3.2. SUPRATEKUTÉ ^{4}He

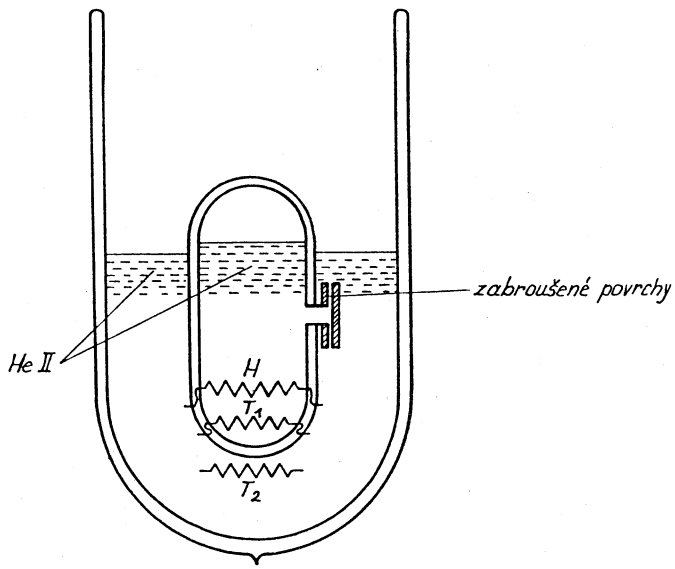
3.2.1. Základní vlastnosti

Protože se základní fyzikální vlastnosti ^{4}He nad teplotou T_λ a pod ní značně liší, byl pro kapalné ^{4}He při $T>T_\lambda$ zaveden název HeI, pro $T<T_\lambda$ HeII. Na fázovém diagramu na obr. 3.1a jsou oblasti existence HeI a HeII odděleny λ-čarou a je zřejmé, že teplota T_λ se zvyšováním tlaku klesá. Na obr. 3.3 je schéma pokusu, který použil pro měření viskozity HeII P. L. Kapica v roce 1938. HeII protékalo velmi úzkou nastavitelnou štěrbinou mezi zabroušenými disky. Nepatrného tlakového gradientu potřebného pro proudění HeII bylo dosahováno pomocí topení umístěného ve vnitřní nádobce a využitím tzv. mechanokalorického jevu, který popíšeme později. Z pokusu učinil Kapica závěr, že je-li HeII vůbec možné připsat nějakou konečnou hodnotu viskozity, je nejméně 10^6krát menší než viskozita HeI. Proto byla fáze HeII nazvána supratekutou. (Je zajímavé, že HeII bylo původně označeno tepelně supravodivým, neboť je mnohonásobně lepším vodičem tepla než například měď za pokojové teploty.) Řada experimentů prokázala, že viskozita HeII je v podstatě nulová. Jestliže například do toroidu, vyplněného porézním materiálem se složitým systémem drobných kanálků ztěžujících proudění, nalijeme kapalné helium, toroid uvedeme do rotace kolem jeho rotační osy, pak soustavu ochladíme pod T_λ a toroid zastavíme, nezjistíme ani po řadě hodin snížení rychlosti proudění HeII: tzv. *perzistentní proudění* nevykazuje útlum.



Obr. 3.2. Teplotní závislost měrného tepla ^{4}He. Čárkovaně je vyznačena teplotní závislost měrného tepla ideálního Boseova plynu s hustotou odpovídající kapalnému ^{4}He

Helium zkapalnil již v roce 1908 holandský fyzik H. Kamerlingh Onnes; tehdy se zrodila moderní fyzika nízkých teplot. Snížením tlaku nasycených par nad vroucí kapalinou lze poměrně lehce teplotu T_λ dosáhnout. Přechod do supratekutého stavu je ve skleněném kryostatu, jichž se v minulosti běžně užívalo, snadno identifikovatelný. HeI se chová jako normální vroucí kapalina, v jejímž objemu vznikají bublinky heliových par, stejně jako bublinky páry při varu vody. Po dosažení teploty T_λ var kapaliny zdánlivě ustává, bublinky mizí a hladina kapaliny se naprosto zklidní. Je to způsobeno vysokou tepelnou vodivostí HeII, která nedovolí vznik tepelného gradientu. HeII se díky ní vypařuje pouze z povrchu. Přesto trvalo více než čtvrtinu století, než byl tento jev vysvětlen a identifikován jako supratekutost.

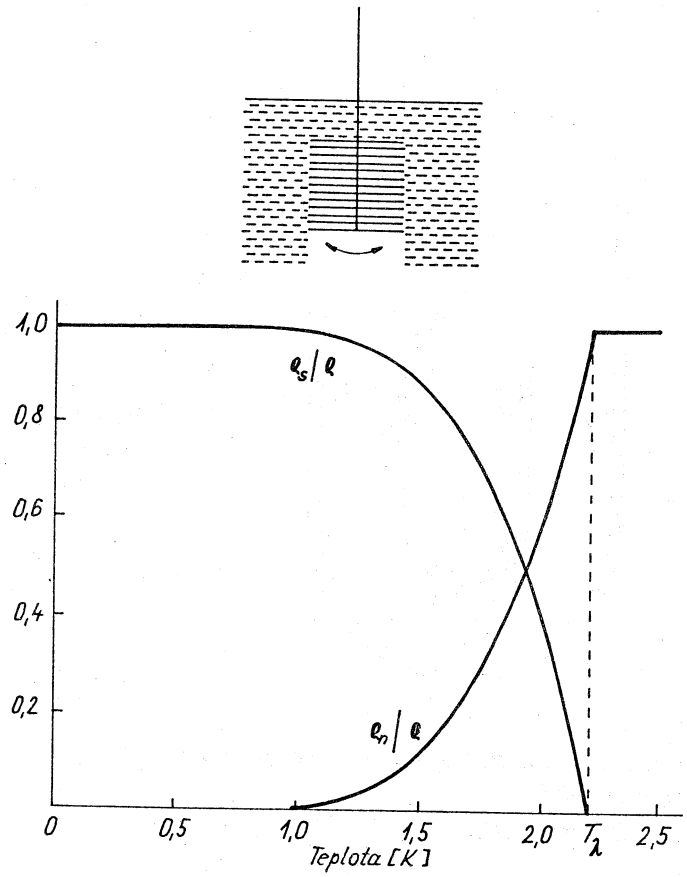


Obr. 3.3. Schema Kapicova pokusu ke stanovení viskozity HeII
H - odporový ohřívač, T_1, T_2 - teploměry

Už první pokusy s HeII ukázaly, že vysvětlení fyzikální podstaty supratekutosti nebude jednoduché. HeII sice může bez tření protékat uzkými kanálky jako ve zmíněném pokusu s rotujícím toroidem, ovšem experimenty s rotujícími disky [KEE38], kmitajícími strunami nebo vibračními viskozimetry přesvědčivě prokázaly existenci viskózní třecí síly, působící na těleso, pohybující se v HeII. HeII se tedy chová jako viskózní a supratekutá kapalina současně. Tento zdánlivý rozpor je základem popisu fyzikálních vlastností HeII pomocí tzv. dvoukapalinového modelu, v jehož rámci je možné vysvětlit většinu neobvyklých vlastností HeII. O popis HeII pomocí dvoukapalinového modelu se poprvé pokusil maďarský fyzik L. Tisza v roce 1938 [TIS38]. Podle tohoto modelu se HeII chová jako směs dvou složek: normální, která má konečnou viskozitu, a supratekuté, schopné protékat bez tření i velmi úzkými kanálky. Hned na počátku je však třeba zdůraznit, že principiálně nelze říci, které atomy He náleží té které složce, neboť z hlediska kvantové mechaniky jsou všechny identické. Popis HeII pomocí dvoukapalinového modelu je čistě fenomenologický. Uspokojivou mikroskopickou teorii supratekutosti HeII, která by byla analogií teorie BCS pro supravodiče nebo zobecněné

teorie BCS pro supratekuté ^{3}He (tou se budeme zabývat později), se dosud nepodařilo vytvořit.

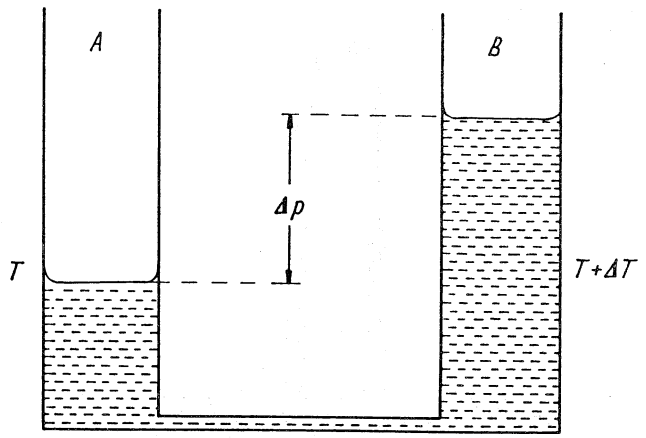
Základem pro popis HeII pomocí dvoukapalinového modelu je předpoklad nezávislosti obou složek. Hustota HeII (ρ) je dána součtem hustot normální (ρ_n) a supratekuté (ρ_s) složky, $\rho=\rho_n+\rho_s$, a proudová hustota (pro přenos hmoty) $\mathbf{j}=\rho_n\mathbf{v}_n+\rho_s\mathbf{v}_s$, kde $\mathbf{v}_n$ a $\mathbf{v}_s$ jsou rychlosti proudění normální a supratekuté složky. Tento popis dobře odráží fyzikální realitu pro případ malých rychlostí, kdy lze skutečně zanedbat turbulenci normální složky a interakci mezi složkami.



Obr. 3.4.
a. Schema Andronikašviliho experimentu
b. Teplotní závislosti hustot normální a supratekuté složky HeII
ρ_s - hustota supratekuté složky, ρ_n - hustota normální složky, $\rho=\rho_s+\rho_n$.

Hustota normální a supratekuté složky je teplotně závislá. Velmi dobře to prokazuje Andronikašviliho pokus [AND46] se soustavou souosých disků, vzdálených od sebe pouze tak daleko, aby viskózní kapalina (normální složka) byla jimi zcela unášena (obr. 3.4). Celé zařízení je na torzním závěsu ponořeno do kapalného helia. Pod T_λ se při snižování teploty začne perioda torzních kmitů, konstantní v HeI, rychle zkracovat. Svědčí to o tom, že efektivní moment setrvačnosti zařízení klesá, že všechna kapalina v prostoru mezi disky není unášena jejich pohybem. Supratekutá složka pohyb

torzního kyvadla neovlivňuje. Z grafu teplotní závislosti hustoty supratekuté složky je zřejmé, že je při teplotách pod 1K podíl supratekuté složky blízký 100%.



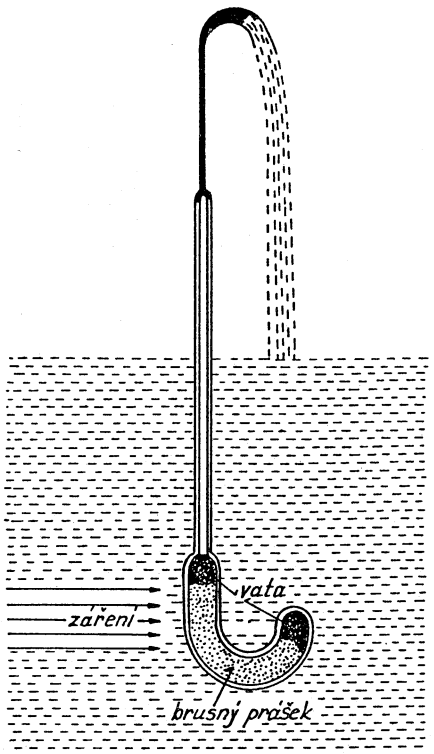
Obr. 3.5. Termomechanický a mechanokalorický jev
Objemy A a B HeII jsou spojeny supratekutou dírou. Gradient teploty je provázen gradientem tlaku a naopak. T - teplota, p - tlak.

Již jsme se zmínili o tom, že je HeII velmi dobrý tepelný vodič. Je v podstatě experimentálně nemožné vytvořit v objemu HeII teplotní gradient. Ten lze mezi dvěma objemy HeII vytvořit jen tehdy, jsou-li odděleny takzvanou "supratekutou dírou". Ta se realizuje pomocí trubičky vyplněné jemným práškem nebo porézním materiálem. Taková situace je znázorněna na obr. 3.5. Díky konečné viskozitě nemůže normální složka supratekutou dírou protékat. Budeme-li oblast B HeII ohřívat, bude se supratekutá složka, která supratekutou dírou protéká, snažit o kompenzaci vzniklého teplotního gradientu. To však vede ke vzniku tlakového gradientu mezi oblastmi A a B. Jde o tzv. termomechanický jev, který ukazuje, že přenos tepla v HeII je provázen přenosem hmoty. Efektním projevem termomechanického jevu je tzv. fontánový jev, objevený již v roce 1938 Allenem a Jonesem (obr. 3.6). Jako supratekutá díra sloužila v tomto případě skleněná trubice s dvojitou stěnou, jejíž jeden konec je otevřen do lázně s HeII a ke druhému je připevněna úzká kapilára, vedoucí svisle nad hladinu HeII. Radiační ohřev prášku ve skleněné trubici od světelného zdroje vede k vytvoření teplotního gradientu mezi práškem a lázní HeII; ten se supratekutá složka snaží kompenzovat. Atomy helia přitom získají takovou hybnost, že setrvačností vytvoří nad ústím kapiláry fontánu.

Vrátíme-li se ještě jednou k obrázku 3.5, můžeme vysvětlit i podstatu mechanokalorického jevu, který je vlastně opakem termomechanického jevu. Vytvoříme-li mezi objemy A a B tlakový gradient, protlačí se supratekutou dírou supratekutá složka, v objemech A, B bude různá koncentrace této složky a tedy i různá teplota.

Dalším příkladem neobvyklých fyzikálních charakteristik HeII jsou vlastnosti supratekutého filmu. Adsorpce k povrchu pevné látky, která je v kontaktu s kapalinou nebo plynem, je sice běžný fyzikální jev, avšak na povrchu pevných látek, které jsou v kontaktu s HeII, se vytváří neobvykle silná (typicky 100 atomových vrstev, tj. kolem 30 nm) vrstva supratekutého filmu. Zkumavka, částečně ponořená do lázně s HeII, se časem naplní kapalinou až do té výšky, kdy se rozdíl hladin ve zkumavce a v lázni HeII

vyrovná (obr. 3.7). Vyzvedneme-li naplněnou zkumavku nad hladinu lázně s HeII, sama se díky existenci supratekutého filmu po čase vyprázdní. Objemy HeII ve zkumavce a v lázni jsou v tomto případě jakoby spojené nádoby, a supratekutý film tvoří spojovací článek mezi nimi. Hnací silou pro vyrovnání hladin je stejně jako v případě spojených nádob rozdíl v gravitační energii.



Obr. 3.6. Demonstrace fontánového (termomechanického) jevu v experimentu Allenově a Jonesově Roli supratekuté díry zde hraje silnější zahnutá část skleněné trubice, vyplněná jemným brusným práškem, fixovaným na koncích vatou.

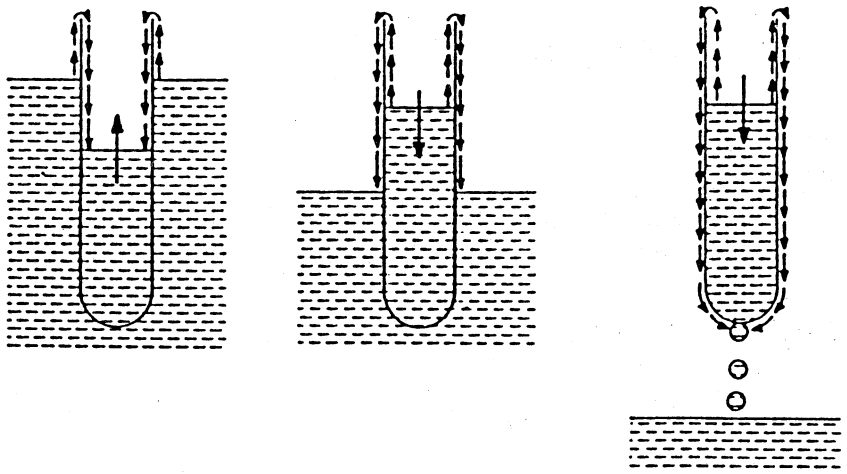
3.2.2. Boseova-Einsteinova kondenzace

Z kvantové mechaniky je známo, že lze všechny částice rozdělit do dvou skupin podle toho, je-li jejich spinové kvantové číslo s celé nebo polocelé. Vlnová funkce částic s polocelým spinem je antisymetrická, tyto částice se nazývají fermiony, podřizují se Fermiho-Diracově kvantové statistice a platí pro ně Pauliho vylučovací princip. Příkladem takových částic jsou elektrony, protony a neutrony.

Vlnová funkce částic s celočíselným spinem je symetrická, tyto částice se nazývají bosony a řídí se Boseovou-Einsteinovou statistikou. V jednom kvantovém stavu může být libovolný počet bosonů.

Již jednou jsme se zmínili, že ^{3}He v oblasti teplot kolem T_λ do supratekutého stavu nepřechází. Vysvětlení je třeba hledat právě v odlišné kvantové statistice atomu ^{4}He a ^{3}He. Atom ^{4}He se skládá ze sudého počtu fermionů s polocelým spinem; je to boson

s výsledným spinem rovným nule. Jádro ^{3}He obsahuje vedle dvou protonů pouze jeden neutron, proto je atom ^{3}He fermion se spinem 1/2. Za vysokých teplot, kdy kvantová statistika přechází v klasickou Boltzmannovu statistiku, se žádné výrazné rozdíly ve fyzikálních vlastnostech obou izotopů neprojevují. Při nízkých teplotách se však oba izotopy chovají zcela odlišně.



Obr. 3.7. Demonstrace supratekutého filmu

Pokusme se nyní o porovnání vlastností ideálního Boseova plynu s vlastnostmi kapalného ^{4}He. Budeme uvažovat makroskopický počet N atomů ^{4}He v objemu V a zanedbáme interakce mezi nimi. Při teplotě T bude střední počet částic v i-tém kvantovém stavu s energií ε_i dán Boseovou-Einsteinovou rozdělovací funkcí

$$\langle n(\varepsilon_i, T)\rangle = \left\{\exp\frac{\varepsilon_i - \mu}{k_B T} - 1\right\}^{-1}, \tag{3.1}$$

kde μ je chemický potenciál. Protože počet částic plynu je konstantní, musí platit

$$\sum\langle n(\varepsilon_i, T)\rangle = N \tag{3.2}$$

Tímto vztahem je dána hodnota chemického potenciálu μ. Při absolutní nule budou všechny částice ve stavu s nejnižší energií ε_0. Proto pro teplotu blízkou nule přibližně platí

$$\langle n(\varepsilon_0, T)\rangle = \left\{\exp\frac{\varepsilon_0 - \mu}{k_B T} - 1\right\}^{-1} \approx \frac{k_B T}{\varepsilon_0 - \mu} \approx N, \tag{3.3}$$

takže μ je menší, avšak blízké k ε_0. Protože za těchto podmínek je počet částic v prvním vzbuzeném stavu $\langle n(\varepsilon_1, T\rangle << N$, platí $(\varepsilon_1 - \mu) >> (\varepsilon_0 - \mu)$ a rozdíl mezi ε_1 a ε_0 je mnohem větší než rozdíl mezi ε_0 a μ).

Uvažujeme-li makroskopický systém částic, jsou rozdíly mezi energetickými hladinami tak nepatrné, že lze ε považovat za spojitou veličinu. Zavedeme-li hustotu stavů $D(\varepsilon)$ jako funkci určující počet kvantových stavů v oblasti od ε do $\varepsilon+d\varepsilon$, můžeme vztah (3.2) nahradit integrálem

$$N = \langle n(0,T)\rangle + \int_0^\infty D(\varepsilon)\langle n(\varepsilon,T)\rangle d\varepsilon = N_0(T) + N'(T). \tag{3.4}$$

Hustota stavu v trojrozměrném případě pro ideální plyn

$$D(\varepsilon) = \frac{V}{4\pi^2}\left(\frac{2m_4}{\hbar^2}\right)^{3/2}\varepsilon^{1/2}. \tag{3.5}$$

Protože $D(0)=0$, museli jsme při přechodu k integrálu přičíst člen $N_0(0)$, který - jak jsme dříve ukázali - může být stejného řádu jako N. Dosazením (3.5) do (3.4) dostaneme

$$N'(T) = \frac{V}{4\pi^2}\left(\frac{2m_4}{\hbar^2}\right)^{3/2}\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}d\varepsilon}{\exp\left[\left(\varepsilon-\mu\right)/k_BT\right]-1}. \tag{3.6}$$

Maximum $N'(T)$ pro danou teplotu nastává při $\mu=0$. Záměna proměnné $u=\varepsilon/k_BT$ vede k integrálu typu

$$\int_0^\infty \frac{u^{1/2}du}{e^u-1} = \Gamma(3/2)\zeta(3/2), \tag{3.7}$$

kde $\Gamma(3/2)=\pi^{1/2}$ je gama-funkce a $\zeta(3/2)=2{,}612$ je Riemannova ζ-funkce. Maximální počet částic v excitovaných stavech při teplotě T je tedy dán výrazem

$$N'_{max}(T) = 2{,}612V\left(\frac{m_4k_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}. \tag{3.8}$$

Při snižování teploty dojde k tomu, že $N'_{max}(T)$ už nebude dost velké, aby všech N částic plynu mohlo obsadit excitované stavy. Jinými slovy, po dosažení kritické teploty T_B začnou částice plynu kondenzovat do stavu s nejnižší energií. Kritická teplota je definována vztahem $N'_{max}(T_B)=N$, a proto

$$T_B = \frac{2\pi\hbar^2}{m_4k_B}\left(\frac{N}{2{,}612V}\right)^{2/3}. \tag{3.9}$$

Základní vlastností ideálního Boseova plynu je, že při absolutní nule všechny částice kondenzují do stavu s nejnižší energií, při $T>T_B$ jsou téměř všechny v excitovaných stavech a v oblasti $0<T<T_B$ je můžeme rozdělit na dvě skupiny. Jedna skupina obsazuje excitované stavy a druhá, obsahující stále makroskopický počet částic, tvoří tzv. *kondenzát*. Zdůrazněme však, že například na rozdíl od kondenzace vodní páry, která se uskutečňuje v reálném prostoru, probíhá Boseova-Einsteinova kondenzace v prostoru hybností a kondenzát nelze od ostatních částic fyzicky oddělit.

Porovnejme nyní, do jaké míry může tento jednoduchý model ideálního Boseova plynu popsat kapalné ^{4}He. Ze vztahu (3.9) dostaneme pro kapalné ^{4}He T_B=3,1 K, což poměrně dobře odpovídá teplotě T_λ=2,17 K. Z obr. 3.2 však je zřejmé, že teplotní závislost měrného tepla kapalného ^{4}He a ideálního Boseova plynu je kvalitativně odlišná. Není příliš překvapující, že model ideálního Boseova plynu nepopisuje kapalné helium dostatečně přesně, neboť pro fyzikální vlastnosti kapalného helia hrají právě zanedbatelné interakce mezi atomy plynu zásadní roli.

Model slabě neideálního Boseova plynu byl řešen Bogoljubovem, který ukázal, že interakce mezi částicemi Boseova plynu vede k ochuzení kondenzátu: Některé částice jsou ve virtuálních stavech $\varepsilon>0$ i při absolutní nule. Z Andronikašviliho pokusu víme, že pod 1 K tvoří HeII v podstatě pouze supratekutá složka, která díky interakcím mezi atomy helia obsahuje jak ochuzený kondenzát, tak i částice s $\varepsilon>0$. Při teplotách bližších k T_λ musíme navíc uvažovat i normální složku s tepelnými excitacemi.

3.2.2. Makroskopická vlnová funkce

Kromě perzistentních proudů v supratekuté kapalině nebo v supravodičích známe ještě další typ proudu, který protéká bez disipace energie. Je to orbitální proud elektronů ve stabilním atomu, kde se elektron nachází ve stacionárním kvantovém stavu, popsaném vlastními funkcemi odpovídajícího hamiltoniánu. V roce 1954 vyjádřil London názor, že supraproudy jsou také kvantované a že tedy musí existovat makroskopická vlnová funkce pro celý objem supratekuté kapaliny nebo supravodiče. Existuje celá řada experimentálních důkazů, že tomu tak skutečně je a že můžeme celý objem supratekuté kapaliny popsat funkcí

$$\Psi(r) = \Psi_0 \exp[iS(\mathbf{r})], \tag{3.10}$$

kde je makroskopická fáze $S(\mathbf{r})$ reálnou funkcí polohy **r**. Aplikací operátoru hybnosti $\hat{p}\Psi = -i\hbar\nabla\Psi = \mathbf{p}\Psi$ dostaneme hybnost $\mathbf{p}=\hbar\nabla S(\mathbf{r})=m_4\mathbf{v}_s$. Rychlost supratekuté složky je tedy dána gradientem makroskopické fáze

$$\mathbf{v}_s = \left(\frac{\hbar}{m_4}\right)\nabla S(\mathbf{r}). \tag{3.11}$$

Je-li supratekutá kapalina v klidu, je makroskopická fáze v celém jejím objemu konstantní. Při proudění se fáze mění ve směru rychlosti $\mathbf{v}_s$. Podstatné je, že je fáze v celém objemu supratekuté kapaliny koherentní. Ze vztahu (3.11) vyplývá, že

$$\text{rot}\,\mathbf{v}_s = 0 \tag{3.12}$$

a že je proudění supratekuté složky potenciální. Vede to ke kvantování cirkulace a vzniku kvantovaných vírů. Těmi se budeme zabývat později.

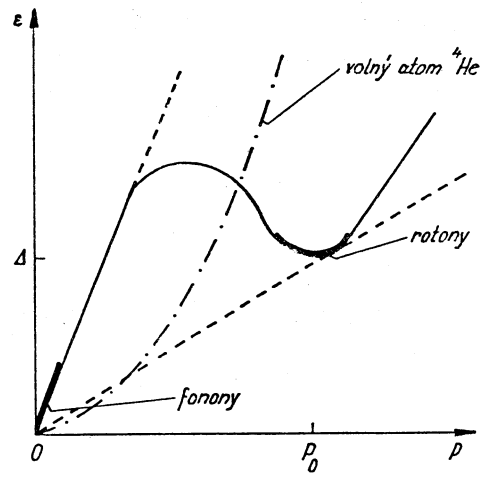
Všimněme si ještě významu amplitudy makroskopické vlnové funkce Ψ_0. V kvantové mechanice, kdy vlnová funkce popisuje pouze jednu částici, je veličina interpretována jako pravděpodobnost výskytu částice v $(\mathbf{r},t)$. V případě makroskopické vlnové funkce

$$\Psi^*(\mathbf{r},t)\Psi(\mathbf{r},t) = \Psi_0^{\,2}(r,t) = \rho_S / m_4 \qquad (3.13)$$

udává veličina $\Psi^*(\mathbf{r},t)\Psi(\mathbf{r},t)$ střední počet částic supratekuté složky v jednotkovém objemu. Pomineme-li oblasti těsně u stěn nádoby nebo u jádra kvantového víru, je hustota supratekuté složky téměř konstantní po celém objem HeII. To umožňuje termodynamický popis pohybu supratekuté složky, který vede k dvoukapalinovému modelu HeII.

3.2.4. Elementární excitace v HeII

Existence supratekutosti je podmíněna vlastnostmi tepelně excitovaných stavů. Určující roli hraje disperzní relace, tj. tvar závislosti energie na hybnosti. V případě ideálního Boseova plynu platí kvadratický disperzní vztah $\varepsilon = p^2/2m_4$, kde ε je energie, p hybnost a m_4 hmotnost jednotlivého atomu. Na obr. 3.8 je vyznačen čerchovaně. V kapalině však interakce mezi jednotlivými atomy vede ke vzniku kolektivního pohybu, a proto musíme uvažovat normální módy pohybu kapaliny jako celku, podobně jako v případě krystalu. Z teorie pevných látek víme, že normální módy tepelného pohybu v krystalu jsou stojaté zvukové vlny, které je možné reprezentovat soustavou kvantových harmonických oscilátorů, jejichž energie $\varepsilon = \hbar\omega\,(n+1/2)$, kde n je nezáporné celé číslo.



Obr. 3.8. Energetické spektrum HeII
Silně jsou označeny fononová a rotonová část spektra. Landauovo kriterium supratekutosti pro fonony a rotony je vyznačeno čárkovaně. Čerchovaná čára je energetické spektrum pro ideální plyn.
p - hybnost, ε - energie, P_0, Δ - parametry spektra rotonů.

Alternativní fononový popis přiřazuje n-tému excitovanému stavu oscilátoru n fononů o energii $\hbar\omega$. Fonony jsou zvuková kvanta, elementární tepelné excitace krystalu. Tvar disperzního vztahu fononu v reálném krystalu závisí na směru a na tom, zda jde o podélný nebo příčný fononový mód. Podstatné je to, že ze známého disperzního vztahu je možné vypočítat tepelné vlastnosti krystalu.

V kapalině se příčné zvukové vlny nešíří, avšak díky existenci podélných zvukových vln budeme v HeII očekávat fonony jako tepelné excitace s nejmenší energií Tvar energetického spektra pro HeII správně předpověděl L.D.Landau [LAN41] (obr. 3.8). Pro malé energie má disperzní vztah fononový charakter

$$\varepsilon = C_1 p, \tag{3.14}$$

kde C_1=239 m/s je rychlost zvuku. Při vyšších energiích se spektrum odklání od přímky, prochází maximem a poté minimem. Elementární excitace s energiemi blízkými tomuto minimu hrají v termodynamice HeII velmi důležitou roli. Dostaly název rotony a jejich disperzní vztah lze vyjádřit ve formě

$$\varepsilon = \Delta + {(p - p_0)^2}/{2\mu_r}, \tag{3.15}$$

kde Δ (Δ/k_B=8,65 K) je energetická mezera, $p_0/\hbar$=19,1 nm^{-1} a μ_r=0,16m_4 je efektivní hmotnost rotonu. Správnost Landauova předpokladu o tvaru energetického spektra byla potvrzena řadou experimentů s rozptylem tepelných neutronů [HEN61], kdy byly stanoveny i výše uvedené hodnoty parametrů energetického spektra.

Fononové a rotonové příspěvky k entropii, měrnému teplu a kinetické koeficienty byly odvozeny především v pracech Landauových a Chalatnikovových; detailní výpočty je možné nalézt v knize Chalatnikovově [CHA65], Donnellyho [DON67] a Wilksově [WIL67].

Energetické spektrum, které Landau předpověděl, skutečně vysvětluje velmi dobře všechny tepelné vlastnosti HeII. Odvodíme nyní Landauovo kritérium supratekutosti a budeme je aplikovat na HeII a jeho energetické spektrum. Uvažujme těleso o velké hmotnosti M, pohybující se v objemu HeII rychlostí V_i. Předpokládejme, že je teplota natolik nízká, že HeII tvoří pouze supratekutá složka. Pohyb tělesa lze popsat pomocí zákona zachování energie a hybnosti:

$$\tfrac{1}{2} M V_i^2 = \tfrac{1}{2} M V_f^2 + \varepsilon(p), \tag{3.16}$$

$$M\mathbf{V}_i = M\mathbf{V}_f + \mathbf{p}, \tag{3.17}$$

kde index i (f) charakterizuje veličinu před (po) generaci kvanta o hybnosti $\mathbf{p}$ a energii $\varepsilon(p)$.

Vyloučením V_f dostaneme vztah

$$\varepsilon(p) - \mathbf{p}\mathbf{V}_i + {p^2}/{2M} = 0. \tag{3.18}$$

Předpokládejme dále, že M je tak velké, že lze poslední člen zanedbat. Je-li θ úhel mezi $\mathbf{p}$ a $\mathbf{V}_i$, dostaneme

$$pV_i \cos\Theta = \varepsilon(p), \tag{3.19}$$

a protože cos $\theta \leq 1$, excitace mohou vznikat jen tehdy, je-li $V_i \geq \varepsilon(p)/p$: kritická rychlost V_L je dána výrazem

$$V_L = \left[\varepsilon(p)/p \right]_{min} . \qquad (3.20)$$

Dokud je rychlost V_i malá, nebude na těleso působit žádná síla, protože je supratekutá složka bude obtékat bez tření. Jakmile však rychlost V_i dosáhne kritické hodnoty V_L, nad kterou mohou vznikat excitace, předá pohybující se těleso část své energie heliu ve formě tepelných excitací, tj. tepla. Jinými slovy, na těleso začne působit třecí síla jako v normální kapalině. Podmínka $d(\varepsilon(p)/p)/dp=0$, tj. $d\varepsilon(p)/dp=\varepsilon(p)/p$ pro nalezení minimální hodnoty $\varepsilon(p)/p$ je splněna jednak na lineární části spektra (pro fonony), kde $\varepsilon(p)/p=C_1$, jednak pro rotony, kde $(\varepsilon(p)/p)_{min}=\Delta/p_0=58$ m/s (obr. 3.8). (Pro kvadratický disperzní vztah typu $p^2/2m$, platný např. v ideálním Boseově plynu, dostaneme $V_L=0$. Znamená to, že se excitace generují při libovolné nenulové rychlosti a že tedy supratekutost v systému s takovým disperzním vztahem není možná.)

Experimentální prověrka Landauova kritéria supratekutosti není jednoduchá pro existenci kvantovaných vírů v supratekuté kapalině, jimiž se budeme zabývat později. Nejpřímější důkaz podaly experimenty se zápornými ionty [ALL77]. Protože jsou jak kladné, tak i záporné ionty velmi užitečným nástrojem studia ^{4}He i ^{3}He, uvedeme stručně jejich základní vlastnosti. Kladné ionty lze v supratekutém heliu dobře popsat pomocí modelu kladně nabité sněhové koule. Kladný náboj totiž polarizuje okolí iontu a díky přitažlivým silám se v jeho okolí zvyšuje tlak. Do vzdálenosti několika desetin nm je lokální tlak vyšší než kritický tlak pro přechod do pevného stavu (viz obr. 3.1) a ion se obalí pevným heliem. Lze mu připsat efektivní hmotnost řádově 40 atomových hmotností helia.

Záporný ion vznikne emisí elektronu do kapalného helia. Díky Pauliho principu odpuzuje záporný náboj ze svého okolí atomy helia. Vzniká tak v podstatě prázdná bublina o průměru kolem 2 nm, v níž je elektron lokalizován, s velkou efektivní hmotností (řádově 200 atomových hmotností helia).

Experimentální prověrka kritické rychlosti spočívala ve stanovení doby průletu záporných iontů mezi elektrodami v elektrickém poli $\mathbf{E}$, které urychluje ion silou $e\mathbf{E}$. Po dosažení kritické rychlosti dojde k emisi rotonu, čímž se rychlost iontu zmenší. Analýza procesu ukazuje, že střední driftová rychlost iontu, která je v experimentu měřena, je právě Landauova kritická rychlost pro vznik rotonu [ALL77].

3.2.5. Rovnice dvoukapalinového modelu HeII

Uvedeme základní rovnice dvoukapalinového modelu. Hustota HeII je dána součtem hustot normální (ρ_n) a supratekuté (ρ_s) složky,

$$\rho = \rho_n + \rho_s \qquad (3.21)$$

a proudová hustota (pro přenos hmoty)

$$\mathbf{j} = \rho_n \mathbf{v}_n + \rho_s \mathbf{v}_s , \qquad (3.22)$$

kde $\mathbf{v}_n$ a $\mathbf{v}_s$ jsou rychlosti proudění normální a supratekuté složky. Přitom ρ a $\mathbf{j}$ musí splňovat rovnici kontinuity

$$\partial \rho / \partial t = -\nabla \mathbf{j}. \tag{3.23}$$

Ukažme, že supratekutá složka nenese entropii. Gradient křivky tání na fázovém diagramu ^{4}He je dán Clausiusovou-Clapeyronovou rovnicí

$$dP_m / dT = \left(\sigma_{kap} - \sigma_{pev}\right) / \left(V_{kap} - V_{pev}\right) = \Delta\sigma / \Delta V, \tag{3.24}$$

kde σ značí entropii a $V_{kap}(V_{pev})$ objem kapalné (pevné) fáze; $\Delta\sigma$ se při $T\to 0$ rychle zmenšuje, pro $T<1$ K je prakticky nulová a kapalina nemůže ztrácet entropii přechodem do pevného stavu: kapalná fáze je tedy stabilní až do absolutní nuly. Podle třetího zákona termodynamiky musí platit $\sigma_{kap}\to 0$ při $T\to 0$. Protože při $T\to 0$ $\rho_s/\rho\to 1$, supratekutá složka nenese entropii.

Proudění supratekuté složky není disipativní a je tudíž termodynamicky vratné. Normální složka sice má nenulovou viskozitu, ovšem - jak ukázali Landau a Lifšic [LAN59] - disipace energie je úměrná čtverci gradientu rychlosti normální složky. Pro malé rychlosti můžeme tento člen zanedbat a pohyb normální složky lze opět chápat jako termodynamicky vratný.

Jestliže se entropie systému nemění, můžeme napsat rovnici kontinuity pro hustotu entropie $\rho\sigma$ ve tvaru

$$\partial(\rho\sigma)/\partial t = -\nabla(\rho\sigma v_n), \tag{3.25}$$

neboť supratekutá složka entropii nenese.

Pro popis pohybu HeII lze odvodit Navierovu-Stokesovu rovnici ve tvaru [LAN59]

$$\rho_S\left[\partial \mathbf{v}_S / \partial t + (\mathbf{v}_S\nabla)\mathbf{v}_S\right] + \rho_n\left[\partial \mathbf{v}_n / \partial t + (\mathbf{v}_n\nabla)\mathbf{v}_n\right] = -\nabla P + \eta\nabla^2\mathbf{v}_n. \tag{3.26}$$

Znamená to, že vnější gradient tlaku může vyvolat pohyb jedné nebo obou složek a že odpor tomuto pohybu je kladen díky viskozitě normální složky η.

Uvedené rovnice dvoukapalinového modelu lze využít např. k vysvětlení fontánového (termomechanického) jevu v HeII. Už v roce 1939 odvodil H. London [LON39] vztah

$$\Delta P / \Delta T = \rho\sigma, \tag{3.27}$$

platný jak pro fontánový, tak i mechanokalorický jev, neboť z rovnice je zřejmé, že gradient tlaku vyvolává teplotní gradient a naopak.

3.2.6. Šíření zvuku v HeII

Procesy šíření zvuku v HeII lze popsat pomocí vlnových rovnic, které můžeme v rámci dvoukapalinového modelu odvodit ve tvaru [ATK5a]

$$\frac{\partial^2 \rho}{\partial t^2} = \left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_\sigma \nabla^2 \rho + \left(\frac{\partial P}{\partial \sigma}\right)_\rho \nabla^2 \sigma, \tag{3.28}$$

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial t^2} = \frac{\rho_s}{\rho_n} \sigma^2 \left[\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_\sigma \nabla^2 \rho + \left(\frac{\partial T}{\partial \sigma}\right)_\rho \nabla^2 \sigma\right]. \tag{3.29}$$

Řešení rovnic (3.28) a (3.29) se hledá ve tvaru rovinných vln hustoty a entropie,

$$\rho = \rho_0 + \rho' \exp\left[i\omega\left(t - z/C\right)\right], \tag{3.30}$$

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma' \exp\left[i\omega\left(t - z/C\right)\right], \tag{3.31}$$

kde C je rychlost šíření zvuku ve směru z a ω úhlová frekvence.

Dosazením (3.30) a (3.31) do (3.28) a (3.29) dostaneme

$$\left[\left(\frac{C}{C_1}\right)^2 - 1\right]\rho' - \left(\frac{\partial P}{\partial \sigma}\right)_\rho \left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_\sigma \sigma' = 0 \tag{3.32}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \rho}\right)_\sigma \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_\rho \rho' - \left[\left(\frac{C}{C_2}\right)^2 - 1\right]\sigma' = 0, \tag{3.33}$$

kde $C_1^2 = (\partial P/\partial \rho)_\sigma$ a $C_2^2 = (\rho_s/\rho_n)\sigma^2 (\partial T/\partial \sigma)_\rho$. Vynásobení (3.32) a (3.33) vede k

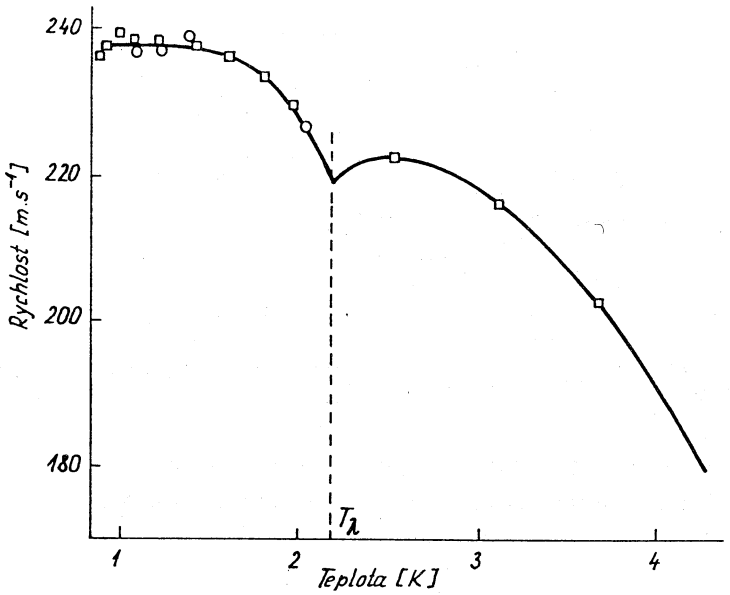
$$\left[\left(\frac{C}{C_1}\right)^2 - 1\right]\left[\left(\frac{C}{C_2}\right)^2 - 1\right] = \left(\frac{\partial P}{\partial \sigma}\right)_\rho \left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_\sigma \left(\frac{\partial T}{\partial \rho}\right)_\sigma \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_\rho = \frac{c_P - c_V}{c_P} \approx 0 \tag{3.34}$$

V této rovnici jsme využili známých termodynamických vztahů pro měrná tepla při konstantním tlaku a objemu, která se pro HeII liší jen nepatrně, a proto můžeme pravou stranu rovnice položit rovnou nule. Rovnice (3.34) má dvě řešení:

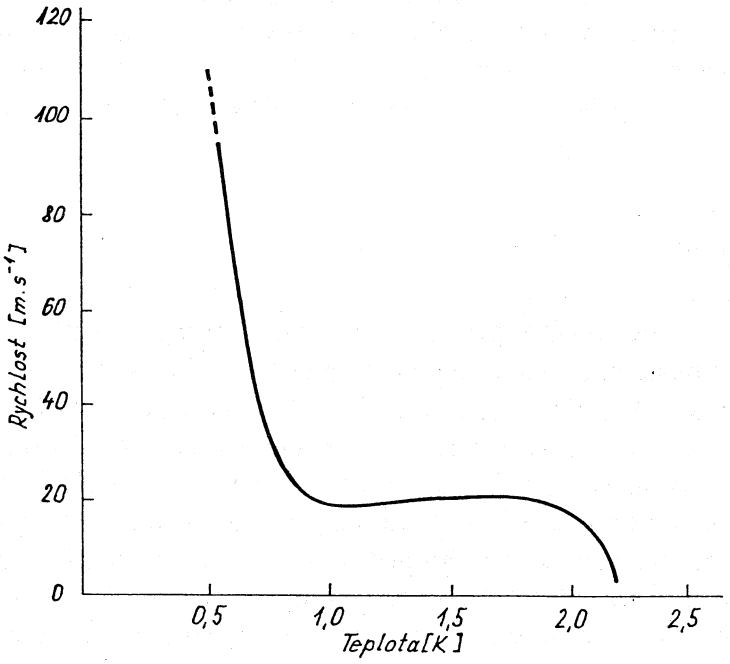
a. První zvuk: $C \approx C_1, \sigma' = 0$, $\rho' \neq 0$, $\Delta T = 0$, $v_n = v_s$. Jde o podélné vlny hustoty, kdy normální a supratekutá složka kmitají ve fázi, tedy o běžné zvukové vlny, které se mohou šířit i v HeI.

b. Druhý zvuk: $C \approx C_2$, $\rho' = 0$, $\sigma' \neq 0$, $\Delta P = 0$, $\rho_s v_s + \rho_n v_n = 0$. Jde o podélné vlny teploty, v dvousložkovém modelu reprezentované vzájemnými kmity normální a supratekuté složky v protifázi. Druhý zvuk nemá analogii v normální kapalině. Existence druhého zvuku byla experimentálně prokázána V. P. Peškovem v roce 1946 [PES46].

Na obr. 3.9a,b je uvedena teplotní závislost rychlosti šíření prvního a druhého zvuku.



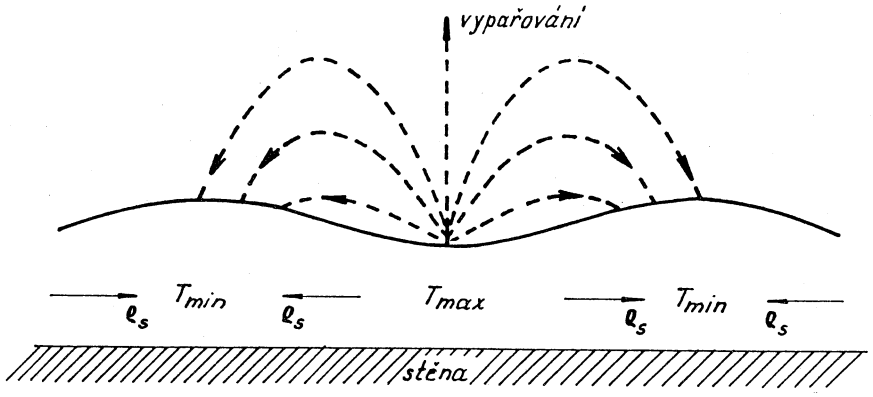
Obr. 3.9a. Teplotní závislost rychlosti prvního zvuku v kapalném heliu při tlaku nasycených par



Obr. 3.9b. Teplotní závislost rychlosti druhého zvuku v HeII

Již v roce 1959 předpověděl K. R. Atkins [ATK59] existenci dalších dvou zvukových módů v HeII, které dostaly název třetí a čtvrtý zvuk. Čtvrtý zvuk jsou vlny hustoty v HeII v supratekuté díře, tedy v porézním prostředí, kdy je normální složka díky

konečné viskozitě pevně vázána ke stěně a pohybovat se může pouze složka supratekutá. Existence čtvrtého zvuku je jedním z nejpřesvědčivějších experimentálních důkazů supratekutosti [SHA65].



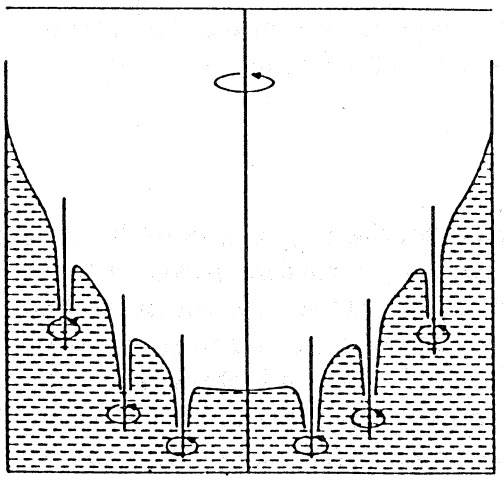
Obr. 3.10. Třetí zvuk na povrchu supratekutého filmu
Čárkovaně je znázorněno vypařování a opětovná kondenzace par.
T - teplota, ρ_s - hustota supratekuté složky.

Třetí zvuk je povrchová vlna na supratekutém filmu (obr. 3.10). Supratekutá složka se na podložce může pohybovat, zatímco normální složka - podobně jako ve čtvrtém zvuku - se vzhledem k nenulové viskozitě pohybovat nemůže. Protože supratekutá složka nenese entropii, je hustota entropie na jednotku objemu jiná na hřebenu vlny než mezi nimi. Mezi hřebeny je tedy vyšší teplota než na hřebenech. K částečnému vyrovnání teplot dochází vypařováním mezi hřebeny a opětnou kondenzací par na hřebenech vln třetího zvuku (viz obr. 3.10). Úplnou teorii třetího zvuku v rámci dvoukapalinového modelu je možné nalézt v knize Bergmannově [BER75].

3.2.7. Rotující HeII

Zajímavá situace nastává při rotaci nádoby s HeII. Normální složka je díky konečné viskozitě unášena stěnami nádoby rychlostí $\mathbf{v}_n=\Omega\times\mathbf{r}$, kde Ω je úhlová rychlost otáčení nádoby, $\mathbf{r}$ její poloměr, a platí proto obvyklý hydrodynamický vztah $\mathrm{rot}\mathbf{v}_n=2\Omega$. Podle Landauovy teorie supratekutosti se supratekutá složka účastní rotace až po překročení kritické rychlosti V_L=58 m/s. Experimenty s rotujícím HeII však ukázaly, že kritická rychlost je zhruba o dva řády nižší a že při rotaci imituje i supratekutá složka rotaci viskózní kapaliny, takže v průměru platí $\langle\mathrm{rot}\mathbf{v}_s\rangle=2\Omega$. Znamená to mimo jiné, že se na hladině rotujícího HeII vytvoří meniskus, jehož makroskopický tvar odpovídá tvaru menisku HeI. Jak jsme však již diskutovali výše, z popisu supratekutého HeII pomocí makroskopické vlnové funkce plyne podmínka potenciálního proudění $\mathrm{rot}\mathbf{v}_s=0$.

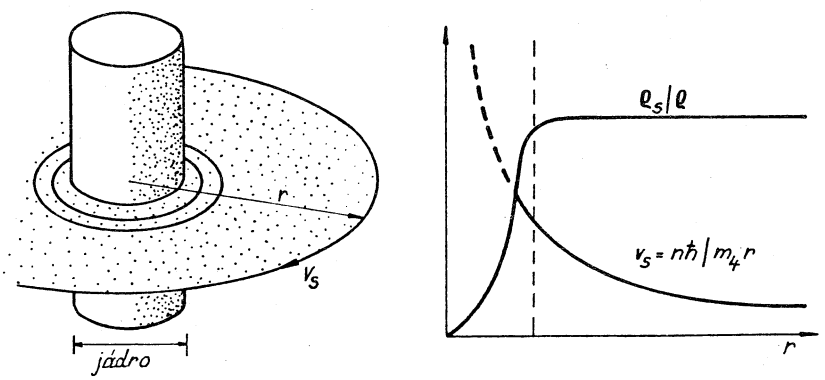
Tento zdánlivý rozpor byl vysvětlen Onsagerem a Feynmanem pomocí kvantovaných vírů (obr. 3.11). Podmínka potenciálního proudění v HeII totiž platí jenom v jednoduše souvislých oblastech. (Jednoduše souvislá je taková oblast, v níž se dá libovolná uzavřená smyčka stáhnout do bodu. To neplatí např. v oblasti s dírou uvnitř, přes kterou smyčku do bodu stáhnout nelze.)



Obr. 3.11. Tvar hladiny rotujícího HeII
Makroskopicky odpovídá tvaru hladiny rotujícího HeI. V kapalině se však vytváří mřížka kvantovaných vírů.

Definujme cirkulaci rychlosti $\mathbf{v}_s$ jako integrál po uzavřené smyčce L v objemu kapaliny

$$\kappa = \oint_L \mathbf{v}_s \, d\mathbf{l}. \tag{3.35}$$



Obr. 3.12.
a. Kvantovaný vír v HeII
r - vzdálenost od osy víru, v_s - rychlost supratekuté složky
b. Závislosti hustoty a supratekuté složky na vzdálenosti od osy víru
r - vzdálenost od osy víru, v_s - rychlost supratekuté složky, ρ_s - hustota supratekuté složky, ρ - hustota helia II

Dosadíme-li podle (3.11) $\mathbf{v}_s=(\hbar/m_4)\Delta S(r)$, vede Bohrova-Sommerfeldova podmínka (jednoznačnost modulu vlnové funkce) ke kvantování této veličiny (podobně jako pro kvantování magnetického toku v supravodičích)

$$\kappa = nh/m_4, \tag{3.36}$$

kde n je celé číslo a *kvantum cirkulace* $\kappa_0=h/m_4=9{,}98.10^{-8}\,\mathrm{m^2/s}$. Kvantování cirkulace je opět projevem kvantové mechaniky v makroskopickém měřítku.

Při rotaci HeII vznikají kvantové víry, jejichž struktura je patrna z obr. 3.12. Rychlost supratekuté složky směrem k ose víru roste, hustota supratekuté složky klesá a na ose víru je nulová. Tzv. *jádro víru* má charakteristický rozměr daný koherenční délkou; ta je pro HeII řádově desetina nm. Lze ukázat [TIL86], že energeticky nejvýhodnější je vznik *hexagonální mřížky kvantových vírů* s cirkulací κ_0, tj. n=1.

Pro experimentální výzkum vírů v HeII je nejčastěji používáno nabitých iontů, jejichž vlastnosti jsme již popsali. Ion je totiž k ose víru přitahován Magnusovou silou, rostoucí s přibližováním k ose. Při pohybu pod vlivem elektrického pole, kolmého k ose rotace, se část iontů zachytí na jádrech vírů. Silným elektrickým polem rovnoběžným s osou rotace lze pak zachycené ionty po vírových vláknech přitáhnout k luminiscenční elektrodě a získat obraz rozmístění vírů (*vírovou mřížku*) v rotujícím HeII [YAR82].

Studium dynamiky vzniku kvantovaných vírů ukázalo, že jde o velmi složitý proces. Víry se neobjeví hned po uvedení aparatury do rotace, ale vznikají postupně, někdy se značným zpožděním. Vznikají při přechodu do supratekutého stavu i bez rotace nádoby díky protiproudu normální a supratekuté složky při chlazení vzorku nebo ve formě vírových smyček např. při pohybu iontu v HeII. Po vírových vláknech se mohou šířit vlny (podobně jako po elastickém vlákně), které byly experimentálně prokázány a jsou důkladně teoreticky zpracovány [AND66].

3.3. SUPRATEKUTÉ ^{3}He

3.3.1. Základní vlastnosti kapalného ^{3}He

Již v úvodu jsme se zmínili o tom, že stejně jako ^{4}He i ^{3}He zůstává za normálního tlaku díky vysokému podílu energie nulových kmitů kapalné až do nejnižších teplot. Atomy ^{3}He jsou fermiony, a proto v kapalině nedochází k přechodu λ jako v kapalném ^{4}He. Při snižování teploty pod 1 K jsou vlastnosti kapalného ^{3}He určovány Fermiho statistikou, a protože atomy ^{3}He spolu silně interagují, hovoříme o kapalném ^{3}He jako o Fermiho kapalině. Na rozdíl od supratekutého HeII je kapalné ^{3}He při teplotě několika milikelvinů poměrně viskózní kapalina, srovnatelná zhruba s lehkým strojním olejem.

V rámci Landauovy teorie Fermiho kapalin [LAN56,57] je silně interagující fermionový plyn popsán pomocí slabě interagujících kvazičástic. Interakce vede k velké efektivní hmotnosti kvazičástic, pro kapalné ^{3}He rovné zhruba třem hmotnostem atomu ^{3}He.

Vzhledem k rozsahu této publikace není možné, abychom se teorií Fermiho kapalin zabývali hlouběji; odkážeme čtenáře na literaturu (např. [TIL86], [BAY78]). Poznamenejme pouze, že z Landauovy teorie Fermiho kapaliny vyplývá existence tzv. nultého zvuku, bezkolizního módu ve Fermiho soustavách, při němž kvazičástice nestačí lokálně ustavit tepelnou rovnováhu a reagují pouze dynamicky. První (normální) zvuk existuje v kapalném ^{3}He při nízkých frekvencích a relativně vysokých teplotách, v tzv. hydrodynamickém režimu, který předpokládá tepelnou rovnováhu. Při snižování teploty a zvyšování frekvence lze pozorovat přechod k nultému zvuku.

Experimentální studium kapalného ^{3}He vyžaduje teploty kolem 1 mK. Proto se při něm využívá rozpouštěcích refrigerátorů ^{3}He-^{4}He, Pomerančukova chlazení a jaderné demagnetizace. Všechny tyto metody jsou podrobně popsány v literatuře (např. [ROT82],[LOU74]).

3.3.2. Supratekuté fáze ^{3}He

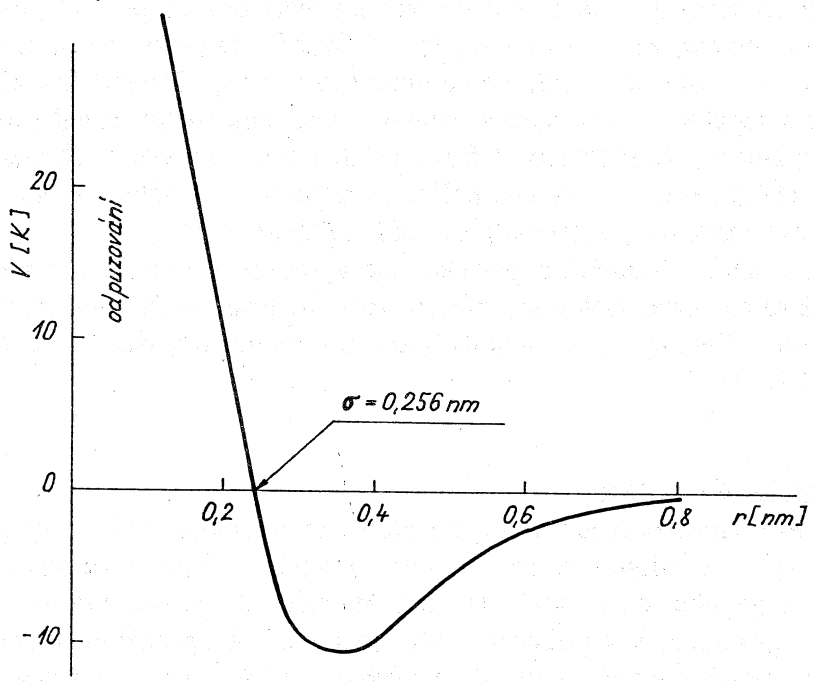
Z teorie supravodivosti víme, že při snížení teploty pod T_c může v systému vodivostních elektronů dojít k tvorbě Cooperových párů. Ty pak jako bosony kondenzují do silně korelovaného stavu, který lze popsat makroskopickou vlnovou funkcí nebo parametrem uspořádání. V krystalické mřížce je nutná slabá přitažlivá interakce vyvolaná výměnou virtuálních fononů neboli tlumených elastických kmitů mřížky. V kapalném ^{3}He mřížka neexistuje. Případná přitažlivá interakce mezi atomy ^{3}He může být vyvolána jen tak, že polarizují samy sebe. Interakční energii dvou atomů ^{3}He charakterizuje Lennardův-Jonesův potenciál (obr. 3.13). Na malých vzdálenostech se atomy ^{3}He odpuzují díky Pauliho vylučovacímu principu, avšak ve větších vzdálenostech převládnou přitažlivé van der Waalsovy síly a atomy ^{3}He se přitahují.

Protože má jádro ^{3}He spin roven 1/2, musíme uvažovat interakci jak v singletním stavu (s=0), tak i ve stavu tripletním (s=1). Interakce v singletním stavu je odpudivá, v tripletním stavu přitažlivá. Spin kvazičástic ^{3}He polarizuje své okolí podobně jako elektrony polarizují krystalickou mřížku v kovech. Obdobou virtuálních fononů v supravodiči je v ^{3}He tlumená vlna spinové hustoty, tzv. paramagnon. Výměna paramagnonu je dominantní přitažlivou interakcí pro vznik Cooperova páru dvou atomů ^{3}He, tj. přechodu ^{3}He do supratekutého stavu. Na rozdíl od supravodičů (s možnou výjimkou exotických supravodičů s těžkými fermiony, v nichž není tripletní

supravodivost vyloučena) však dochází k *tripletnímu* párování a výsledný spin Cooperova páru je roven jedné. Protože jsou atomy ^{3}He fermiony, musí být výsledná vlnová funkce antisymetrická vzhledem k permutaci částic, jak to vyžaduje Pauliho vylučovací princip, který lze vyjádřit ve tvaru

$$(-1)^{1-s+L} = -1, \tag{3.37}$$

kde L je orbitální kvantové číslo. Při tripletním párování s=1, proto L musí být liché. Experimenty ukázují, že L=1. Cooperův pár v ^{3}He má nenulový orbitální moment, atomy ^{3}He se otáčejí kolem společného těžiště. V kondenzátu takových Cooperových párů musí být vnitřní relativní pohyb atomů v dvouatomovém Cooperově páru společný všem těmto párům. Vzniká tak supratekutá soustava s tripletním párováním a orbitální p-vlnou. Vlastnosti takové soustavy jsou silně anizotropní, proto mluvíme o anizotropní supratekutosti.



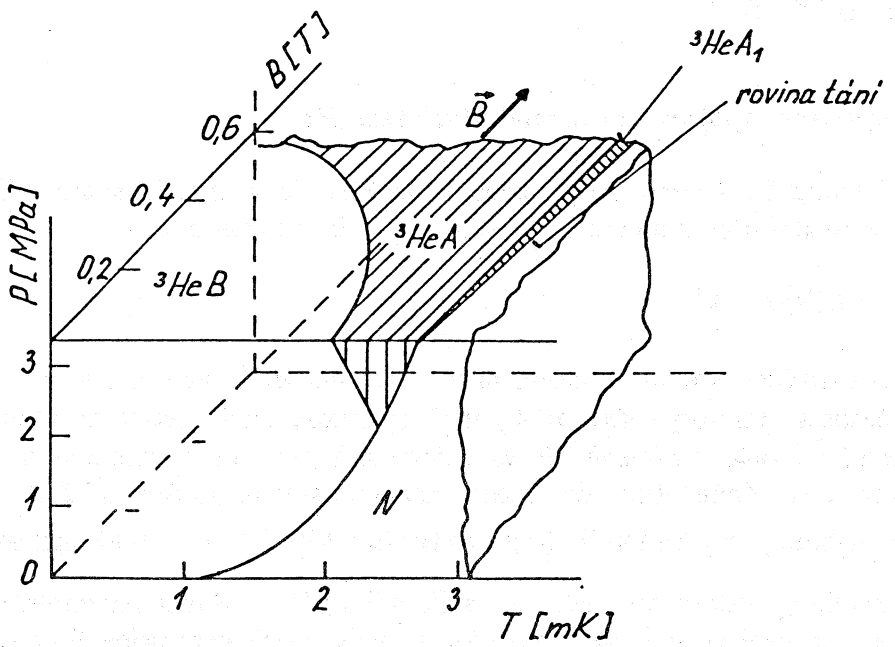
Obr. 3.13. Lennardův-Jonesův potenciál, charakterizující potenciální energii dvou atomů ^{3}He jako funkci vzdálenosti jejich jader
r - vzdálenost atomů, V - Lennardův-Jonesův potenciál

Anizotropní supratekutost ^{3}He předpověděl Pitajevskij [PIT60]; experimentálně ji objevili roku 1972 Osheroff, Richardson a Lee [OSH72]*. Fázový diagram ^{3}He v oblasti

* Za tento objev základního významu jim byla r. 1996 udělena Nobelova cena za fyziku.

teplot kolem 1 mK je uveden na obr. 3.14. Podobně jako ^{4}He přechází ^{3}He při překročení kritického tlaku (3,4 MPa) do pevné fáze a tvoří kvantový krystal.

Budeme-li sledovat křivku tání (jako v experimentech s využitím Pomerančukova jevu) v nulovém vnějším magnetickém poli, přejdeme při teplotě $T_A \approx 2{,}6$ mK do supratekuté fáze A, jejíž existence byla předpověděna Andersonem a Morelem [AND61]. Ve vnějším magnetickém poli je fáze A od normálního ^{3}He oddělena fází A_1.



Obr. 3.14. Fázový diagram supratekutých fází ^{3}He
Znázorněn je P-T diagram pro nulové vnější magnetické pole a T-B diagram v rovině tání, kde je patrný vznik fáze A_1. P - tlak, T - teplota, B - magnetická indukce, N - normální ^{3}He

Pokračujeme-li po křivce tání směrem k absolutní nule, přejdeme při teplotě kolem 2 mK do supratekuté fáze B, předpověděné Balianem a Werthamerem [BAL63]. Fázový přechod z A do B je fázovým přechodem prvního druhu, proto dochází k hysterezním jevům podchlazení a přehřátí. Přechod z normální fáze do fáze A či B je přechodem druhého druhu. Supratekuté fáze ^{3}He jsou spojeny s existencí kondenzátu Cooperových párů s tripletním párováním, tj. s=1. Projekční kvantové číslo tripletu tedy může nabývat hodnot +1, 0, -1. Odpovídající spinové funkce tripletního stavu budeme označovat $|\uparrow\uparrow>$, $1/2(|\uparrow\downarrow>+|\downarrow\uparrow>)$, $|\downarrow\downarrow>$. Fáze B obsahuje všechny tři složky spinového tripletu, takže za předpokladu, že od sebe můžeme oddělit orbitální a spinovou závislost, lze pro fázi B zapsat vlnovou funkci ve tvaru

$$\Psi_B(\mathbf{r},\mathbf{s}_1,\mathbf{s}_2) = \varphi_{\uparrow\uparrow}(\mathbf{r})\left|\uparrow\uparrow\right\rangle + \varphi_{\downarrow\downarrow}(\mathbf{r})\left|\downarrow\downarrow\right\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_{\downarrow\uparrow}(\mathbf{r})\left(\left|\uparrow\downarrow\right\rangle + \left|\downarrow\uparrow\right\rangle\right) \qquad (3.38)$$

Fázi A chybí složka kondenzátu s projekčním kvantovým číslem 0, proto se tento typ párování nazývá párováním do stejných spinových stavů. Vlnovou funkci pro fázi A můžeme zapsat ve tvaru

$$\Psi_A(\mathbf{r},\mathbf{s}_1,\mathbf{s}_2) = \varphi_{\uparrow\uparrow}(\mathbf{r})|\uparrow\uparrow\rangle + \varphi_{\downarrow\downarrow}(\mathbf{r})|\downarrow\downarrow\rangle. \tag{3.39}$$

Interakce s vnějším magnetickým polem způsobuje vznik fáze A_1, která obsahuje pouze jediný typ kondenzátu s projekčním kvantovým číslem +1 a s vlnovou funkcí

$$\Psi_{A1}(\mathbf{r},\mathbf{s}_1,\mathbf{s}_2) = \varphi_{\uparrow\uparrow}(\mathbf{r})|\uparrow\uparrow\rangle. \tag{3.40}$$

3.3.3. Parametr uspořádání supratekutých fází ^{3}He

Z teorie BCS víme, že parametr uspořádání je v případě supravodivého stavu úměrný anomální střední hodnotě párového anihilačního operátoru

$$\Psi_{\downarrow\uparrow}(\mathbf{k}) = \langle a_\uparrow(\mathbf{k}) a_\downarrow(-\mathbf{k})\rangle, \tag{3.41}$$

kde <...> označuje střední hodnotu, neboť základní BCS stav je stavem s neurčitým počtem částic a operátory $a_\uparrow(\mathbf{k})$, $a_\downarrow(-\mathbf{k})$ značí operátory zániku fermionů nacházejících se ve stavech $\mathbf{k}\uparrow$ a $-\mathbf{k}\downarrow$. V případě ^{3}He však dochází k párování do tripletního spinového a orbitálního stavu. Zobecněním dostaneme matici parametru uspořádání 2x2 ve *spinovém prostoru*, jejímiž prvky budou $\Psi_{ss}(\hat{k}) = \langle a_s(\mathbf{k})\, a_{s'}(-\mathbf{k})\rangle$, kde s, s' značí spinové indexy a $\hat{k}$ je jednotkový vektor ve směru $\mathbf{k}$ na Fermiho ploše. Matici parametru uspořádání tripletního párování ve spinovém prostoru lze tedy v obecném případě napsat ve tvaru (3.42)

$$\Psi(\hat{k}) = \begin{bmatrix} \psi_{\uparrow\uparrow} & \psi_{\uparrow\downarrow} \\ \psi_{\downarrow\uparrow} & \psi_{\downarrow\downarrow} \end{bmatrix} \tag{3.42}$$

V tomto formalismu tedy můžeme psát

$$\Psi_A(\hat{k}) = \begin{bmatrix} \psi_{\uparrow\uparrow} & 0 \\ 0 & \psi_{\downarrow\downarrow} \end{bmatrix}, \Psi_{A1}(\hat{k}) = \begin{bmatrix} \psi_{\uparrow\uparrow} & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}, \Psi_B(\hat{k}) = \begin{bmatrix} \psi_{\uparrow\uparrow} & \psi_{\uparrow\downarrow} \\ \psi_{\downarrow\uparrow} & \psi_{\downarrow\downarrow} \end{bmatrix}. \tag{3.43}$$

Singletní párování v supravodiči by bylo možné charakterizovat maticí

$$\Psi_{BCS}(\hat{k}) = \begin{bmatrix} 0 & \psi_{\uparrow\downarrow} \\ \psi_{\downarrow\uparrow} & 0 \end{bmatrix}. \tag{3.44}$$

V případě singletního párování je parametr uspořádání komplexní skalár. Tripletní párování u ^{3}He vede k rozmrazení spinových a orbitálních stupňů volnosti, protože S=1, L=1, kdežto u singletního párování S=0, L=0.

Přejdeme nyní k vektorové reprezentaci parametru uspořádání. Z matematiky je známo, že libovolnou matici 2x2 lze vyjádřit ve tvaru

$$[d_0 I + \sigma \mathbf{d}]\hat{\sigma}_y \,, \tag{3.45}$$

kde $\sigma = \mathbf{i}\hat{\sigma}_x + \mathbf{j}\hat{\sigma}_y + \mathbf{k}\hat{\sigma}_z$ a Pauliho matice

$$\hat{\sigma}_x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}, \quad \hat{\sigma}_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}, \tag{3.46}$$

d_0 je skalár, $\mathbf{d}=(d_x, d_y, d_z)$ vektor a I je i-krát jednotková matice. Matice $d_0 I\hat{\sigma}_y$ je antisymetrická a odpovídala by singletnímu párování, jak je zřejmé z výrazu pro $\Psi_{BCS}(\hat{k})$. Matice $(\sigma\mathbf{d})\hat{\sigma}_y$ je symetrická a odpovídá tripletnímu stavu. Jinými slovy, souřadnice vektoru **d** jsou koeficienty rozložení libovolné matice parametru uspořádání 2x2 podle báze Pauliho matic.

Obecnou matici parametru uspořádání tripletního párování lze proto rozepsat ve tvaru

$$\Psi(\hat{k}) = \begin{bmatrix} \psi_{\uparrow\uparrow} & \psi_{\uparrow\downarrow} \\ \psi_{\downarrow\uparrow} & \psi_{\downarrow\downarrow} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & d_0 \\ -d_0 & 0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} -d_x(\hat{k}) + id_y(\hat{k}) & d_z(\hat{k}) \\ d_z(\hat{k}) & d_x(\hat{k}) + id_y(\hat{k}) \end{bmatrix} \tag{3.47}$$

První člen odpovídá singletnímu párování, a proto jej dále nebudeme uvažovat. Předpokládejme dále, že matice $\Psi(\hat{k})$ je unitární (což platí pro fáze A a B, ale ne pro fázi A_1) a pokusme se objasnit smysl vektoru $\mathbf{d}(\hat{k})$. Ze vztahu (3.47) plyne, že

$$|\mathbf{d}(\hat{k})|^2 = \mathrm{Tr}\,[\Psi(\hat{k})\Psi^{+}(\hat{k})]/2 \tag{3.48}$$

kde *Tr* je symbol pro stopu matice a $\Psi^{+}(\hat{k})$ komplexně sdružená transponovaná matice k matici $\Psi(\hat{k})$. Znamená to, že absolutní hodnota vektoru $\mathbf{d}(\hat{k})$ v každém bodě Fermiho plochy udává amplitudu tripletního párování, v první aproximaci úměrnou energetické mezeře Δ_k, která se vytvoří při kondenzaci Cooperových párů do základního stavu. Jak vyplyne z dalšího, energetická mezera může být anizotropní.

Další důležitou vlastnost vektoru $\mathbf{d}(\hat{k})$ získáme aplikací vztahu (3.45) na $\Psi(\hat{k})\Psi^{+}(\hat{k})$:

$$\Psi(\hat{k})\Psi^{+}(\hat{k}) = \mathbf{d}\cdot\mathbf{d}^{*} I + i\sigma(\mathbf{d}\times\mathbf{d}^{*}). \tag{3.49}$$

Pro unitární stavy musí platit $\mathbf{dd}^{*}=0$, proto $\mathbf{d}(\hat{k})$ je reálný vektor, určující ve *spinovém* prostoru směr stejný pro všechny vektory $\hat{k}$ na Fermiho ploše.

Lze ukázat [TIL86],[LEE78], že pro vektor $\mathbf{d}(\hat{k})$ platí vztah $\mathbf{dS}\Psi=0$, kde $\mathbf{S}=\mathbf{s}_1+\mathbf{s}_2$ je spin Cooperova páru a Ψ je dáno rovnicí (3.47). Znamená to, že Cooperovy páry mají ve směru vektoru $\mathbf{d}(\hat{k})$ nulovou vlastní hodnotu spinového operátoru.

Zopakujme si základní poznatky z vektorové reprezentace parametru uspořádání pro tripletní párování. Ve *spinovém prostoru* jsme zavedli reálný vektor $\mathbf{d}(\hat{k})$, jehož absolutní hodnota udává amplitudu energetické mezery na Fermiho mezi, který je kolmý na vektor **S** a pro všechna $\hat{k}$ míří do jednoho směru; ten lze definovat jednotkovým

vektorem $\hat{d}$. Ve spinovém prostoru budeme nadále užívat souřadnicovou soustavu indexovanou *x, y, z*.

Viděli jsme, že tripletní párování vede k rozmrazení nejenom spinového, ale i orbitálního stupně volnosti. Pro orbitální párování do stavu L=1 (tři projekce na kvantovací osu) jsou složky d_i *(i=x,y,z)* vektoru **d** lineární funkcí vektorů $\mathbf{k}_1$, $\mathbf{k}_2$, $\mathbf{k}_3$ v prostoru hybnosti (*k*-prostor, charakterizovaný souřadnicemi ρ=1,2,3):

$$\begin{aligned} d_x(\hat{k}) &= A_{x1}k_1 + A_{x2}k_2 + A_{x3}k_3 \\ d_y(\hat{k}) &= A_{y1}k_1 + A_{y2}k_2 + A_{y3}k_3 \\ d_z(\hat{k}) &= A_{z1}k_1 + A_{z2}k_2 + A_{z3}k_3 \end{aligned} \tag{3.50}$$

Ve zkrácené formě:

$$d_i(\hat{k}) = \sum_{\rho=1}^{3} A_{i\rho}\hat{k}_\rho, \tag{3.51}$$

kde $A_{i\rho}$ jsou (komplexní) prvky matice 3x3. Tripletní párování do stavu S=1, L=1 lze tedy obecně popsat pomocí parametru uspořádání ve formě matice 3x3 s komplexními prvky, tj. pomocí 9 komplexních nezávislých funkcí, což dává celkem 18 stupňů volnosti a možnost existence různých supratekutých fází ^{3}He. Matice $A_{i\rho}$ je jinou formou vyjádření parametru uspořádání.

Podívejme se nyní podrobněji na konkrétní případy fází A a B.

3.4. Supratekutá fáze ^{3}HeA

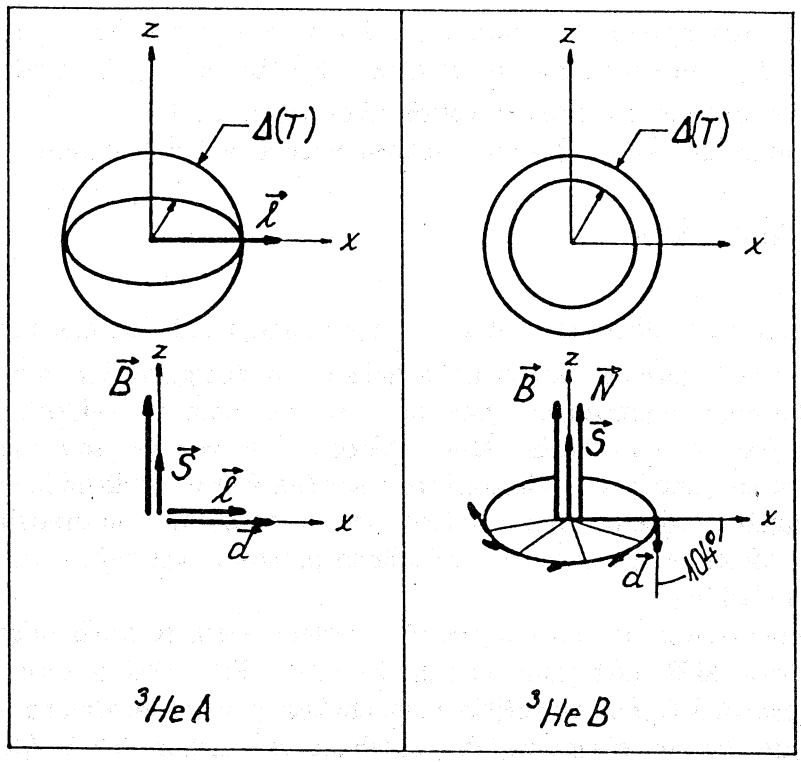
Pro fázi A je charakteristické, že vektor **d** míří do stejného směru pro všechny vektory **k**. Tato vlastnost fáze A je analogická spontánní magnetizaci feromagnetik. Parametr uspořádání fáze A je možné vyjádřit ve formě [LEE78]

$$A_{i\rho} = \sqrt{\left(\tfrac{3}{2}\right)}\,\Delta(\hat{d})_i(\hat{n}_1 + i\hat{n}_2)_\rho, \tag{3.52}$$

kde Δ=$\Delta(T)$ je teplotně závislá reálná skalární amplituda, $\hat{n}_1$ a $\hat{n}_2$ jsou ortogonální jednotkové vektory v *k*-prostoru, $\hat{d}$ je jednotkový vektor ve spinovém prostoru, který jsme popsali výše. Lze dokázat, že směr jednotkového vektoru $\hat{l} = \hat{n}_1 \times \hat{n}_2$ odpovídá směru orbitálního momentu hybnosti pro Cooperův pár.

Ukažme na příkladě, že takto definovaná matice $A_{i\rho}$ vskutku popisuje fázi A, určenou vztahem (3.43). Jestliže ve spinovém prostoru zvolíme **d**=(d_x,0,0), tj. $\hat{d}_i = \hat{d}_x$ a v orbitálním prostoru osy $\hat{n}_1, \hat{n}_2$ ve směrech 1 a 2, bude mít matice $A_{i\rho}$ pouze dva nenulové prvky

$$A=\sqrt{3/2}\,\Delta\begin{bmatrix}1 & i & 0\\ 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0\end{bmatrix}. \tag{3.53}$$



Obr. 3.15.
a. Vzájemná orientace vektorů **S**, **B**, **d** *a* **l** *ve vnějším magnetickém poli, přiloženém ve směru osy z v supratekuté fázi A.*
Δ(T) - energetická mezera. Osa **l** *je zároveň osou anizotropie energetické mezery.*
b. Vzájemná orientace vektorů **S**, **B**, **d** *a* **n** *ve vnějším magnetickém poli, přiloženém ve směru osy z v supratekuté fázi B.*
Energetická mezera Δ(T) fáze B je v prvním přiblížení izotropní. Na obrázku je též vyznačen Leggetův úhel Ξ mezi vektory **d** *a* **k** *na Fermiho ploše.*

Dosazením do vztahu (3.50) dostaneme $d_x=\sqrt{3/2}\,\Delta(k_1+ik_2)$. Protože $d_y=d_z=0$, plyne z (3.46)

$$\Psi(\hat{k})=\sqrt{(3/2)}\,\Delta\begin{bmatrix}-k_1-ik_2 & 0\\ 0 & k_1+ik_2\end{bmatrix}; \tag{3.54}$$

nenulové jsou tedy pouze diagonální členy a v souladu s předchozím obsahuje fáze A pouze složky $|\uparrow\uparrow>$ a $|\downarrow\downarrow>$ kondenzátu.

Rozebereme ještě případ, kdy je vektor **d** je kolmý k rovině určené vektory $\hat{n}_1$ a $\hat{n}_2$, tj. **d** || **l**. Jestliže např. vybereme **d**=(0,d_y,0), dostaneme pro matici $A_{i\rho}$ analogicky

$$A_{i\rho} = \sqrt{(3/2)}\,\Delta(\hat{n}_z + i\hat{n}_x)_\rho \delta_{iy}\ , \tag{3.55}$$

kde Kroneckerův symbol δ_{iy} ukazuje, že **d** má směr y a indexy z a x jsou vybrány tak, že **d** || **l**. Tato konfigurace minimalizuje dipolární energii E_D, úměrnou skalárnímu součinu **d** . **l**. Vede tedy k ustavení vzájemné orientace **d** || **l**.

Dá se ukázat [LEE78], že energetická mezera ve fázi A, úměrná

$$\left|d(\hat{k})\right|^2 = (3/2)\,\Delta^2 \sin^2\Theta, \tag{3.56}$$

je anizotropní; Θ je úhel mezi **d** a $\hat{k}$ na Fermiho kouli. Při působení spin-orbitální interakce je osa $\hat{l}$ zároveň osou symetrie anizotropní energetické mezery.

Vektorová reprezentace popisuje fázi A pomocí vektorů **d** a **l**, které charakterizují spinové a orbitální stupně volnosti. Tyto vektory jsou v první aproximaci nezávislé, ale jak jsme již ukázali, stačí slabé síly (např. spin-orbitální interakce), aby tyto vektory zaujaly vzájemně určité směry. Jde o narušení spin-orbitální symetrie, tj. nezávislosti rotací ve spinovém a v orbitálním prostoru. Takovými orientujícími silami mohou například být

a) interakce s vnějším magnetickým polem, která se snaží orientovat výsledný spinový vektor **S**||**B**. (Již jsme ukázali, že **S**⊥**d**.) Pro větší názornost je vzájemná orientace vektorů **S**,**B**,**d** a **l** ve vnějším magnetickém poli znázorněna na obr. 3.15;

b) interakce se stěnami nádoby, obsahující supratekuté ^{3}HeA. Atomy Cooperova páru se otáčejí kolem společného těžiště, proto musí být v blízkosti stěn vektor $\hat{l}$ kolmý ke stěně nádoby, jinak by díky srážkám docházelo k rozrušení párů kondenzátu;

c) protiproud normální a supratekuté složky, který vede k paralelní orientaci vektoru $\hat{l}$ a **u**=**v**$_s$-**v**$_n$. Fáze A teče tak, že ve směru vektoru **u** jsou energetické mezery kondenzátu nulové.

V reálném případě vždy dochází k vytvoření textur, tj. jistých systémů prostorových orientací vektorů $\hat{l}$ a $\hat{d}$. Studium textur, planárních singularit (solitonů), čárových a bodových singularit vychází za rámec skript. Zájemce odkazujeme na literaturu [ODE83, SKR88, LEG75, LEE78].

3.3.5. Supratekutá fáze ^{3}HeB

Fáze B obsahuje všechny tři kondenzáty spinového tripletu |↑↑>, (|↑↓>+|↓↑>) a |↓↓>. Z rovnice (3.47) plyne, že matici parametru uspořádání můžeme zapsat ve tvaru

$$\Psi_B(\hat{k}) = \begin{bmatrix} \psi_{\uparrow\uparrow} & \psi_{\uparrow\downarrow} \\ \psi_{\downarrow\uparrow} & \psi_{\downarrow\downarrow} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -d_x(\hat{k}) + id_y(\hat{k}) & d_z(\hat{k}) \\ d_z(\hat{k}) & d_x(\hat{k}) + id_y(\hat{k}) \end{bmatrix}. \tag{3.57}$$

Složky vektoru **d** můžeme opět vyjádřit pomocí matice $A_{i\rho}$ ve tvaru [LEE78]

$$d_i(\hat{k}) = \sum_{\rho=1}^{3} A_{i\rho}\hat{k}_\rho = \Delta \exp(i\varphi) \sum_{\rho=1}^{3} R_{i\rho}\hat{k}_\rho \,, \tag{3.58}$$

kde $R_{i\rho}$ jsou prvky matice rotace spinových souřadnic vůči orbitálním. V nejjednodušším případě $R_{i\rho} = \delta_{i\rho}$ (jednotková matice) dostaneme $\mathbf{d}(\hat{k}) = \Delta\exp(i\varphi)\hat{k}$. Platí tedy $|\mathbf{d}(\hat{k})|^2=\Delta^2$. Znamená to, že v prvním přiblížení je energetická mezera fáze B izotropní.

Obecně je matice R maticí rotace spinových souřadnic vůči orbitálním kolem libovolné osy $\hat{n}$. Vektor **d** tedy může mít libovolnou orientaci vzhledem k vektoru $\hat{k}$ a základní stav je silně degenerovaný. Působením spin-orbitální dipólové interakce však podobně jako ve fázi A dojde k sejmutí degenerace a vektory **d** a $\hat{k}$ zaujmou určitou vzájemnou orientaci, která odpovídá minimu volné energie. Lze ukázat [LEG75], že minimum nastává pro tzv. Leggettův úhel $\Xi\approx104^0$. Ve fázi B je vektor **d** pootočen kolem (obecně libovolné) osy $\hat{n}$ o úhel Ξ vzhledem ke $\hat{k}$.

Orientující síly jsou v pseudoizotropní fázi B mnohem slabší. Např. v důsledku slabé deformace Fermiho plochy magnetickým polem se osa $\hat{n}$ orientuje do směru **B**. Vzájemná orientace vektorů **S**, **B**, **d** a **n** ve vnějším magnetickém poli je opět patrna z obr. 3.15. Dynamika fáze B je určena pohyby osy $\hat{n}$ a úhlu Ξ a na rozdíl od fáze A zde nejsou rozlišeny spinové a orbitální stupně volnosti.

3.3.6. Jaderná magnetická rezonance v kapalném ^{3}He

Protože jádra ^{3}He mají spin s=1/2 a přechod do supratekutého stavu je podmíněn tripletním párováním, je na rozdíl od HeII jaderná magnetická rezonance (NMR) velmi vhodnou metodou pro studium kapalného i pevného ^{3}He.

Normální kapalné ^{3}He vykazuje obvyklou příčnou NMR s velmi úzkou čarou lokalizovanou na Larmorově frekvenci $\omega_L=\gamma B_0$, kde B_0 je vnější magnetické pole a γ gyromagnetický poměr.

Při přechodu do fáze A se rezonanční kmitočet příčné NMR posune, takže bude vyhovovat vztahu

$$\omega_{\perp A}{}^2 = \omega_L{}^2 + \Omega_A{}^2(T), \tag{3.59}$$

kde $\Omega_A(T)$ je tzv. Leggettova frekvence. Při dalším ochlazení a přechodu do fáze B se kmitočet příčné NMR opět vrátí na původní hodnotu ω_L.

Ještě zajímavější je existence podélné rezonance, která byla předpověděna Leggettem [LEG75] pro fázi A i B. Rezonanční kmitočet podélné rezonance ve fázi A je právě $\Omega_A(T)$, ve fázi B $\Omega_B(T)\approx2\Omega_A(T)$.

Neobvyklé chování NMR v supratekutých fázích ^{3}He je způsobeno makroskopicky velkou střední hodnotou dipólové energie, která je v jiných jaderných paramagnetikách v podstatě zanedbatelná. O dipólové energii jsme se již zmiňovali v souvislosti s narušením spin-orbitální symetrie. Protože přesná matematická formulace NMR je dostatečně složitá [LEG75, LEE78], popíšeme chování NMR ve fázi A jen kvalitativně. Je přitom výhodné považovat fázi A za směs dvou kondenzátů, $|\uparrow\uparrow>$ a $|\downarrow\downarrow>$, jejichž amplitudy si jsou bez magnetického pole rovny. S rostoucím magnetickým polem se jeden kondenzát ochuzuje (v silném poli existuje jen jeden, což je případ fáze A_1). Mezi oběma kondenzáty existuje fázový rozdíl $\Delta\varphi$, který může být libovolný. Nabízí

se srovnání s Josephsonovým jevem v supravodičích, kde však jsou oba kondenzáty - tj. objemy supravodičů s fázovým rozdílem $\Delta\varphi$ - spojeny slabou vazbou. Ve fázi A hraje roli slabé vazby dipólová energie. Leggett ukázal, že její střední hodnota je úměrná cos $\Delta\varphi$ a závisí tedy na fázovém rozdílu podobně jako proudová hustota v Josephsonově jevu. Podélná rezonance NMR může být chápána jako oscilace hustot kondenzátu kolem rovnovážné polohy, které jsou vyvolány působením střídavého pole NMR. Tato představa je v souladu s tím, že podélná rezonance není pozorována ve fázi A_1, neboť ta obsahuje pouze jeden kondenzát.

Velmi zajímavá je NMR ve fázi B, kdy v přítomnosti gradientu vnějšího pole může za určitých podmínek dojít k spontánnímu rozdělení zkoumaného vzorku na dvě domény. Magnetizace jedné z domén rotuje s frekvencí danou Larmorovou frekvencí na rozhraní domén, magnetizace druhé z nich je statická. Teoretické objasnění tohoto jevu podal Fomin [FOM90]. Experimentálně se dokonce podařilo realizovat analogii Josephsonova jevu na spinovém supraproudu mezi dvěma rotujícími doménami spojenými krátkým kanálkem. (K experimentálnímu výzkumu v tomto směru významně přispívá i společné pracoviště UPJŠ a ÚEF SAV v Košicích.)

3.3.7. Rotující supratekuté ^{3}He

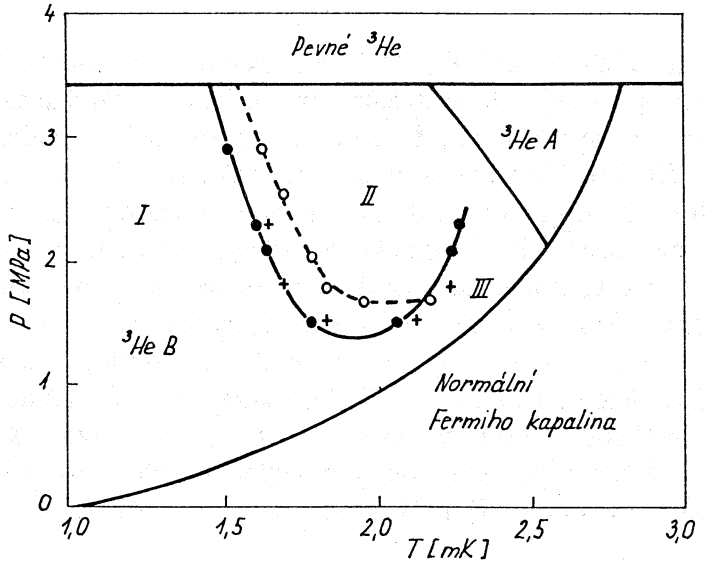
Složitá struktura parametrů uspořádání kapalných fází ^{3}He poskytuje v porovnání s HeII daleko bohatší možnosti existence různých typů kvantovaných vírů. Všimněme si nejprve pseudoizotropní fáze B, ve které mohou existovat pouze singulární víry podobné vírům v HeII (obr. 3.11). Cirkulace je kvantována v jednotkách $h/2m_3$=6.62x10^{-8} m^2/s. Odlišuje se nejen hodnotou hmotnosti atomu ^{3}He, ale i koeficientem 2, protože supratekutost ^{3}He je podmíněna vznikem Cooperových párů. Charakteristický rozměr jader vírů je zde však zhruba o dva řády větší a struktura parametru uspořádání umožňuje existenci různých typů jader kvantovaných vírů. Jádra víru nemusí být tvořena pouze normální složkou, ale mohou obsahovat i jiné druhy supratekutého kondenzátu, např. fázi A nebo tzv. fázi β, která neexistuje ve formě objemové kapaliny. Její přítomnost v jádrech vírů vysvětluje experimentálně nalezené magnetické vlastnosti rotující fáze B.

Teoretická analýza možných vírových stavů v rotující fázi B je složitá [SAL87], [KHA90] a přesahuje rámec těchto skript. Z experimentálního hlediska je nejzajímavější, že se v experimentech s perzistentními proudy [PEK84] a NMR [HAK83] (obr. 3.16) podařilo registrovat fázový přechod v jádrech kvantovaných vírů při snížení teploty rotující fáze B.

V rotující fázi A mohou také vznikat singulární kvantované víry podobně jako ve fázi B. Na jejich existenci ukazují experimenty se zápornými ionty [SIM87, SKR88]. Tyto víry mají jednak tzv. tvrdé jádro o poloměru kolem 10 nm, uvnitř něhož je parametr uspořádání odlišný, a tzv. měkké jádro o poloměru řádu dipólové délky. Vně měkkého jádra je dipólová interakce silnější než orientující síly, vznikající díky proudění supratekuté složky, a textura vektoru $\hat{l}$ je v podstatě homogenní, což jinými slovy znamená, že je veškerá rotace soustředěna do měkkých jader kvantovaných vírů.

Mermin a Ho [MER76] ukázali, že ve fázi A může být rotace supratekuté složky vyjádřena jako funkcionál vektoru $\hat{l}$, tedy ani v jednoduše souvislé oblasti fáze A nemusí platit podmínka potenciálního proudění supratekuté složky. Fáze A může imitovat rotaci viskózní kapaliny i bez vzniku singularit v parametru uspořádání spojitým

"ohybem" směru vektoru **l**. Vznikají tzv. spojité víry [SKR88], které mají pouze měkké jádro; jejich existence byla prokázána v experimentech NMR v rotující fázi A.

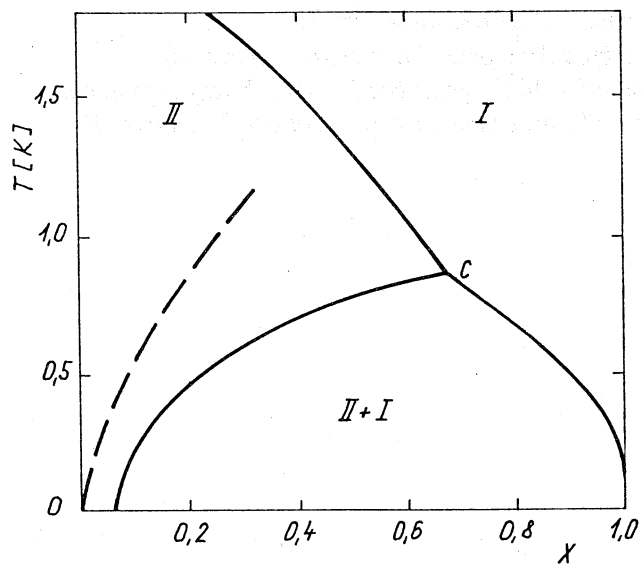


Obr. 3.16. Fázový přechod v jádrech kvantovaných vírů v rotující supratekuté fázi B.
Prázdné kroužky a přerušovaná čára odpovídají experimentům NMR, zaplněné kroužky, křížky a plná čára jsou výsledky experimentu s gyroskopem. T- teplota, P - tlak.

3.4. SUPRATEKUTOST V JINÝCH SYSTÉMECH

3.4.1 Směsi ^{3}He-^{4}He

Směs kvantových kapalin ^{3}He a ^{4}He je fyzikálně velmi zajímavá soustava, neboť sestává ze systémů podřizujících se dvěma různým kvantovým statistikám. Z fázového diagramu na obr. 3.17 vyplývá, že při teplotách nad trikritickým bodem může existovat kapalný roztok ^{3}He-^{4}He libovolné koncentrace $x=N_3/(N_3+N_4)$, kde N_3 (N_4) je počet atomů ^{3}He (^{4}He) v roztoku. Pod trikritickým bodem existuje na fázovém diagramu zakázaná oblast (označená I+II). V roztoku, jehož teplota a koncentrace x by odpovídaly bodu v zakázané oblasti, dojde ke spontánnímu rozdělení na dvě fáze. Jejich složení odpovídá hranicím zakázané oblasti. Fáze bohatá na ^{3}He (I) je lehčí a plave na fázi bohaté na ^{4}He (II) podobně jako olej na vodě. Z termodynamického hlediska je nejdůležitější to, že fáze bohatá na ^{4}He obsahuje kolem 6% ^{3}He až do teploty absolutní nuly [EDW65, ROT82]. Této vlastnosti se užívá při konstrukci rozpouštěcích refrigerátorů pro dosahování velmi nízkých teplot v milikelvinové oblasti [LOU74, ROT82]. Čára mezi oblastmi I a II na fázovém diagramu je vlastně λ-čára.



Obr. 3.17. Fázový diagram roztoku ^{3}He - ^{4}He
I je oblast normální kapaliny, II supratekuté, čára mezi nimi znázorňuje λ-přechod ^{4}He. Oblast II+I je zakázaná, C je trikritický bod, $x=N_3/(N_3+N_4)$, T je teplota

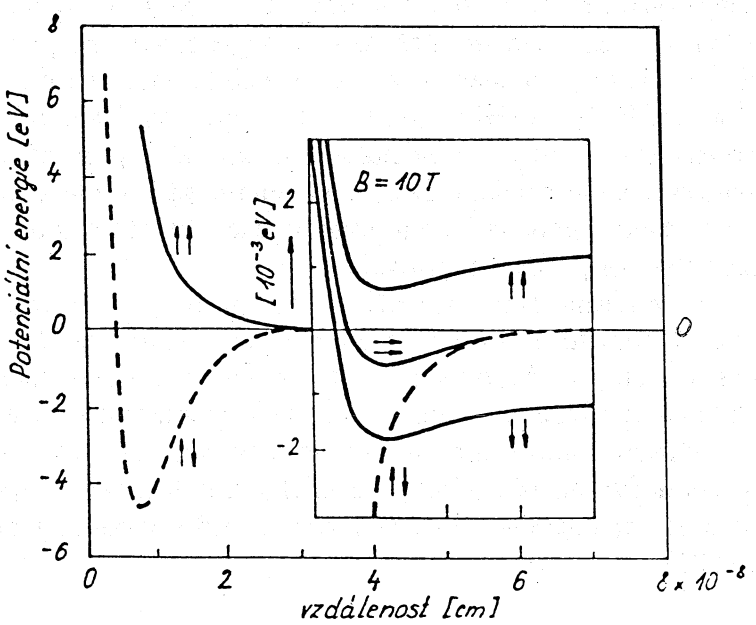
V oblasti II je ^{4}He v roztoku supratekuté. Koncentraci ^{3}He v oblasti II lze experimentálně měnit a studovat tak Fermiho systém ^{3}He od kvantově degenerovaného stavu až po klasický "vysokoteplotní" režim. Na přerušované čáře v oblasti II odpovídá Fermiho teplota systému ^{3}He teplotě roztoku [BAY78a].

Vlastnosti takových roztoků je možné velmi dobře popsat pomocí Landauovy teorie Fermiho kapalin [BAY78], o které jsme se již zmínili. Při velmi nízkých teplotách

se kvazičástice ^{3}He pohybují v prostředí supratekutého HeII, které pro ně tvoří tzv. fyzikální vakuum. Existuje řada teoretických prací, zabývajících se možnostmi přechodu ^{3}He v roztoku do supratekutého stavu (např. [BAR67]). Předpovědi hodnot kritické teploty pro různé koncentrace x se liší i o několik řádů. Experimentálně se přechod ^{3}He do supratekutého stavu v roztoku ^{3}He-^{3}He dosud objevit nepodařilo, ačkoli je tento problém v popředí zájmu několika nízkoteplotních laboratoří a roztoky různých koncentrací byly chlazeny pod 1 mK.

3.4.2. Spinově polarizovaný vodík

Další systém, ve kterém lze teoreticky očekávat Boseovu-Einsteinovu kondenzaci, je atomární vodík. Atom vodíku se skládá pouze z jednoho protonu a jednoho elektronu. Může existovat ve stavech s celkovým spinem 0 nebo 1, je to tedy složený boson. Atomární vodík je silně nestabilní a při styku se stěnami nádoby vytváří molekuly H_2. Interakce se stěnami nádoby je nejmenší v případě, že stěna je pokryta supratekutým filmem HeII. Na obr. 3.18 je závislost interakční energie dvou vodíkových atomů v singletním a tripletním stavu. Singletní stav je charakterizován hlubokým minimem, a je proto energeticky výhodný. Ve vnějším magnetickém poli leží jeden z tripletních stavů pod singletním stavem, proto může být párování do tripletního stavu v silném magnetickém poli za určitých podmínek výhodnější. Interakce mezi atomy spinově polarizovaného vodíku jsou tak slabé, že by měl teoreticky zůstat v plynném stavu až do absolutní nuly.



Obr. 3.18. Interakční potenciál mezi dvěma atomy vodíku v závislosti na vzdálenosti mezi nimi
Čárkovaně je znázorněn stav singletní, plnou čarou tripletní. V magnetickém poli B=10 T leží jeden z tripletních stavů níže než stav singletní.

Model ideálního Boseova plynu předpokládá teplotu Einsteinovy-Boseovy kondenzace (viz 3.2.2)

$$T_B = 3{,}31\left(\hbar^2/m_H k_B\right)n^{2/3}\,, \tag{3.60}$$

kde m_H je hmotnost vodíkového atomu a n počet vodíkových atomů v cm^3, který se na rozdíl od kapalného helia může měnit o několik řádů (např. pro n=5.10^{17} cm^3 je $T_B \approx 10$ mK). Unikátní fyzikální vlastnosti, které jednoduchá teorie ideální Boseovy-Einsteinovy kondenzace pro spinově polarizovaný atomární vodík předpovídá, jsou hnacím motorem k získání potřebné koncentrace za velmi nízkých teplot. Experimentálně se těchto podmínek zatím dosáhnout nepodařilo, avšak zdá se, že realizaci Boseovy-Einsteinovy kondenzace atomárního vodíku lze očekávat v poměrně nedaleké budoucnosti .

3.4.3. Neutronové hvězdy

Z astronomie je známo, že hvězdy o hmotnosti srovnatelné s hmotností Slunce ($\approx 10^{30}$ kg) by měly končit svůj hvězdný vývoj ve stadiu neutronových hvězd o poloměru řádově 10 km a obrovské hustotě řádově 10^{17} kg/m^3. V roce 1967 byly objeveny pulzary, jejichž hlavní charakteristikou je to, že vysílají velmi krátké radiační pulzy v pravidelných intervalech od milisekund do několika sekund. Pulzy jsou pravděpodobně způsobeny rotací nabitých částic v obrovském magnetickém poli ($\approx 10^8$ T) pulzaru. Existuje celá řada teoretických prací, svědčících o tom, že jsou pulzary rotující neutronové hvězdy, v nichž neutrony a protony vytvářejí supratekutý kondenzát. Ačkoli se teplota neutronové hvězdy odhaduje na $\approx 10^8$ K, je menší než teplota degenerace, jež je díky obrovské hustotě asi 10^{11} K. Za těchto podmínek je teplota přechodu neutronů do supratekutého stavu řádově 10^{10} K [HOF70]. Model neutronové hvězdy vypadá zřejmě tak, že je její vnitřní část vytvořena supratekutým kondenzátem neutronů i protonů a normálními elektrony a je obalena pevnou slupkou. Díky silné spin-orbitální interakci by měly být neutrony v tripletním stavu (podobně jako je tomu u ^{3}He), kdežto protony v singletním stavu (podobně jako elektrony v BCS supravodiči).

Analogicky s rotujícím HeII by měla v rotujícím pulzaru existovat mřížka kvantovaných vírů. Vlastnosti rotujících neutronových hvězd lze do značné míry modelovat vlastnostmi rotující nádoby s HeII. Experimenty s volně rotující válcovou nádobou s HeII [TSA80] ukázaly, že dochází k sérii spontánních akcelerací, jejichž analogie může v případě rotující neutronové hvězdy vysvětlit existenci skoků ve frekvenci záření pulzaru. Pro hlubší studium "kosmické supratekutosti" a dalších analogií (např. Diracův monopól, analogie elektroslabé interakce atd.) doporučujeme přehledové články [PIT60, SAL87].

[ALL77] D. R. Allum, P. V. E. McClintock, A. Phillips, R. M. Bowley, Phil. Trans. Roy. Soc. **A284** (1977) 179
[AND46] E. L. Andronikašvili, ŽETF **16** (1946) 780
[AND61] P. W. Anderson, P. Morel, Phys. Rev. **123** (1961) 1911
[AND66] E. L. Andronikashvili, Yu. G. Mamaladze, Rev. Mod. Phys. 38 (1966) 567
[ATK59] K. R. Atkins, Liquid Helium, Cambridge University Press, London 1959
[ATK59a] K. R. Atkins, Phys. Rev. **B21** (1959) 1806
[BAL63] R. Balian, N. R. Werthamer, Phys. Rev. **131** (1963) 1553
[BAR67] J. Bardeen, G. Baym, D. Pines, Phys. Rev. **156** (1967) 207
[BAY78] G. Baym, C. Pethick, Landau Fermi-Liquid Theory and Low Temperature Properties of Liquid ^{3}He, in Progress in Low Temp. Phys. **8b** (ed. K. H. Benneman, J. B. Ketterson), J. Wiley & Sons, New York 1978
[BAY78a] G. Baym, C. Pethick, Low Temperature Properties of Dilute Solutions of ^{3}He in Superfluid ^{4}He, in Progress in Low Temp. Phys. **8b** (ed. K. H. Benneman, J. B. Ketterson), J.Wiley & Sons, New York 1978
[BER75] D. J. Bergman, Physical Acoustics **11** (ed. W. P.Mason, R. P. Thurston), Academic Press, New York 1975
[DON67] R. J. Donnely, Experimental Superfluidity, University of Chicago Press, Chicago 1967
[EDW65] D. O. Edwards, D. F. Brewer, P. Seligman, M. Scertic, M. Yagub, Phys. Rev. Lett. **15** (1965) 773
[FOM90] I. A. Fomin, in Helium Three (ed. W. P. Halperin, L.P. Pitaevski), Modern Problems in Condensed Matter Sciences **26,** North Holland (Elsevier Publishers) Amsterdam 1990
[HAK83] P. J. Hakonen *et al.*, Phys. Rev. Lett. **51** (1983) 1362
[HEN61] D. G. Henshaw. A. D. B. Woods, Phys. Rev. **B121** (1961) 1266
[HOF70] M. Hofberg, A. E. Glassgold, R. W. Richardson, M. Ruderman, Phys. Rev. Lett. **24** (1970) 775
[KEE38] W. H. Keesom, G. E. MacWood, Physica **5** (1938) 737
[KHA65] I. M. Khalatnikov, Introduction to the Theory of Superfluidity, Benjamin Press, New York 1965
[KHA90] G. A. Kharadze, in Helium Three (ed. W. P. Halperin, L. P. Pitaevski), Modern Problems in Condensed Matter Sciences **26,** North Holland (Elsevier Publishers) Amsterdam 1990
[LAN41] L. D. Landau, ŽETF **11** (1941) 592
[LAN56] L. D. Landau, ŽETF **30** (1956) 1058
[LAN57] L. D. Landau, ŽETF **32** (1957) 59
[LAN59] L. D. Landau, E. M. Lifshic, Fluid Dynamics, Pergamon Press, London 1959
[LEE78] D. M. Lee, R. C. Richardson, in Progress in Low Temp. Phys. **8b** (ed. K. H. Benneman, J. B. Ketterson), J. Wiley & Sons, New York 1978
[LEG75] A. J. Leggett, Rev. Mod. Phys. **47** (1975) 331
[LON39] H. London, Proc. Roy. Soc. **A171** (1939) 484
[LOU74] O. V. Lounasmaa, Experimental Principles and Methods below 1K, Academic Press, London 1974
[MER76] N. D. Mermin, T.-L. Ho, Phys. Rev. Lett. **36** (1976) 169
[ODE83] M. Odehnal, Čs. čas. fyz. **A33** (1983) 209

[OSH72] D. D. Osheroff, R. C. Richardson, D. M. Lee, Phys. Rev. Lett. **28** (1972) 885
[PEK84] J. P. Pekola *et al.*, Phys. Rev. Lett. **53** (1984) 584
[PES46] V. P. Peškov, ŽETF **16** (1946) 1000
[PIT60] L. P. Pitajevskij, ŽETF **10** (1960) 1627
[ROT82] M. Rotter, Fyzikální základy a technika nízkoteplotního experimentu, SPN, Praha 1982 (skripta MFF UK)
[SAL87] M. M. Salomaa, G. E. Volovik, Rev. Mod. Phys. **50** (1987) 533
[SHA65] R. S. Shapiro, I. Rudnick, Phys. Rev. **A137** (1965) 1383
[SIM87] J. T. Simola, L. Skrbek, K. K. Nummila, J. S. Korhonen, Phys. Rev. Lett. **58** (1987) 904
[SKR88] L. Skrbek, Čs. čas. fyz. **A38** (1988) 350
[TIL86] D. R. Tilley, J. Tilley, Superfluidity and Superconductivity, 2nd edition, A. Hilger Ltd., Bristol -Boston 1986
[TIS38] L. Tisza, Nature **141** (1938) 913
[TSA80] J. S. Tsakadze, S. J. Tsakadze, J. Low Temp. Phys.**39** (1980) 649
[WIL67] J. Wilks, The Properties of Liquid and Solid Helium, Clarendon Press, Oxford 1967
[YAR82] E. J. Yarmchuk, R. E. Packard, J. Low Temp. Phys. **46** (1982)479

4. JADERNÝ MAGNETISMUS PŘI NÍZKÝCH TEPLOTÁCH

4.1. FYZIKÁLNÍ ZÁKLADY JADERNÉHO MAGNETISMU

Při teplotách blízkých pokojovým jsou fyzikální vlastnosti kondenzovaných soustav určeny především charakterem a obsazením elektronových stavů a jejich závislostí na vnějším elektrickém a magnetickém poli a na teplotě. Skutečnost, že i atomová jádra jsou elektricky a magneticky aktivní, se až na výjimky projevuje jen velmi slabými korekcemi. Při dostatečně nízkých teplotách, zejména v oboru velmi nízkých teplot, mohou však elektrické a magnetické vlastnosti atomových jader určovat elektrické, magnetické i tepelné vlastnosti látek. Dominantní roli zde velmi často hraje jaderný magnetismus, jehož studium se tak stává důležitou součástí fyziky nízkých teplot v širším smyslu.

4.1.1. Elektromagnetické momenty jader

Základní vlastnosti atomového jádra jsou, jak známo, určeny jeho hmotností a elektrickým nábojem, přičemž hodnoty těchto veličin jsou dány počtem protonů Z a neutronů N, z nichž je uvažované jádro složeno. Náboj jádra je celistvým násobkem náboje protonu $e = (1{,}60219 + 0{,}00007).10^{-19}$ C a je roven Ze. Přirozené číslo Z, nazývané atomovým číslem, určuje postavení daného prvku v periodické soustavě. Celková hmotnost jádra je určena především celkovým počtem nukleonů. Veličina $A=Z+N$, nazývaná *hmotnostní číslo*, charakterizuje přibližně hmotnost atomového jádra. Přesně však není celková hmotnost daného atomového jádra rovna součtu hmotností volných protonů Zm_p ($m_p = (1{,}67239 \pm 0{,}00004).10^{-27}$ kg) a hmotností volných neutronů Nm_n ($m_n = (1{,}67470 \pm 0.00004).10^{-27}$ kg), ale je vždy poněkud menší. Rozdíl mezi skutečnou hmotností jádra a hmotností odpovídajícího počtu volných nukleonů se nazývá *hmotnostní defekt* a je podmíněn značnou energií vzájemné vazby nukleonů v jádře.

Jednotlivé atomy daného prvku se mohou lišit počtem neutronů v jádře. Mluvíme pak o různých *izotopech* tohoto prvku. V přírodě je známo asi 280 stabilních izotopů, současná jaderná fyzika zná více než 1450 nestabilních izotopů. Některé prvky, například Be, F, Al, P, ..., mají pouze jeden stabilní izotop, většina má však stabilních izotopů více. Relativní zastoupení jednotlivých stabilních izotopů daného prvku zůstává na Zemi zpravidla konstantní a je tudíž pro tento prvek charakteristické. Mluvíme o *přirozeném izotopickém složení*; udává se obyčejně v procentech.

Kromě uvedených veličin je daný stav uvažovaného atomového jádra charakterizován některými dalšími parametry, určujícími jeho chování ve vnějším elektrickém a magnetickém poli a poskytujícími důležitou informaci o vnitřní struktuře jádra. Nejdůležitější z nich jsou výsledný moment hybnosti, tzv. *jaderný spin*, *magnetický dipólový moment* a *elektrický kvadrupólový moment*.

Jaderný spin **I** je možné chápat jako "vektorový součet" orbitálních a spinových momentů jednotlivých nukleonů. Současné znalosti struktury atomového jádra však vždy

nedovolují určit stavy jednotlivých nukleonů v jádře, a tedy ani jeho výsledný moment hybnosti. Jaderný spin pro daný stacionární stav jádra je proto zpravidla třeba stanovit experimentálně. Jeho vlastnosti ovšem podléhají obecným kvantově mechanickým zákonitostem plynoucím z komutačních relací operátoru momentu hybnosti. Především je absolutní hodnota jaderného spinu určena kvantovým číslem jaderného spinu I. To může nabývat celých a polocelých hodnot 0, 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2, ... Platí

$$|\mathbf{I}| = \hbar\sqrt{I+(I+1)}. \tag{4.1}$$

Stacionární hodnota složky z jaderného spinu $I_{z,m}$ je určena magnetickým kvantovým číslem m, nabývajícím jedné z $2I$+1 hodnot: I, I-1, I-2, ...-(I-1), -I. Platí

$$I_{z.m} = \hbar m. \tag{4.2}$$

Maximální možná hodnota této složky podle (4.2) je $I_{z,I} = \hbar I$.

Jak ukazují experimentální údaje, mají jaderné spiny stabilních izotopů v základním stavu relativně malé hodnoty $I \leq 7$. Znamená to, že momenty hybnosti jednotlivých nukleonů v jádře jsou do značné míry vykompenzovány. Jádra obsahující sudý počet protonů i neutronů - tzv. *sudo-sudá jádra* - mají v základním stavu vždy nulový spin. Jádra s lichým hmotnostním číslem mají vždy polocelý spin. Existují jen čtyři stabilní izotopy, ^{2}H, ^{6}Li, ^{10}B, ^{14}N, které mají sudé hmotnostní číslo a lichý počet protonů i neutronů. Všechna tato jádra mají v základním stavu celé hodnoty spinu; postupně platí I=1, 1, 3, 1.

Magnetický dipólový moment mají jádra s nenulovým spinem. Podobně jako u jiných kvantově mechanických soustav - například u elektronových obalů atomů - je i zde možné vyjádřit magnetický moment μ_I pomocí veličiny zvané *(jaderný) gyromagnetický poměr* γ_N.. Je to konstanta charakteristická pro daný stacionární stav jádra a může nabývat kladných i záporných hodnot. Obecně řečeno je třeba v současné době stejně jako jaderný spin i gyromagnetický poměr γ_N stanovit experimentálně.

Jaderný gyromagnetický poměr je konstanta udávající poměr příslušných složek magnetického momentu a jaderného spinu. S ohledem na (4.1) a (4.2) zřejmě platí pro velikost magnetického momentu $|\mu_I|$ pro stacionární hodnoty jeho složky z $\mu_{I,m}$ a pro maximální hodnotu této složky $\mu_{I,I}$ postupně

$$|\mu_I| = \gamma_N \hbar\sqrt{I(I+1)}, \quad \mu_{I,m} = \gamma_N \hbar m, \quad \mu_{I,I} = \gamma_N \hbar I. \tag{4.3}$$

Veličina $\mu_{I,I} = \gamma_N \hbar I$ bývá v literatuře často označována stručně jako *jaderný magnetický moment.*

Pro popis jaderného magnetismu je výhodné zavést mikroskopickou jednotku zcela analogickou Bohrovu magnetonu μ_B. Je jí tzv. *jaderný magneton* μ_N

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p} = 5{,}0505 \cdot 10^{-27} JT^{-1}. \tag{4.4}$$

Protože je hmotnost protonu přibližně 1834krát větší než hmotnost elektronu, $\mu_B/\mu_N \approx 1.834$.

Magnetický moment jader se rovněž velmi často vyjadřuje pomocí bezrozměrné veličiny zcela analogické Landéovu faktoru pro elektronový obal atomu. Touto veličinou je tzv. jaderný g-faktor g_N. Ten lze pomocí gyromagnetického poměru vyjádřit vztahem

$$g_N = \gamma_N \frac{\hbar}{\mu_N}. \tag{4.5}$$

Elektrický kvadrupólový moment jádra je veličina, která aproximuje odchylky od kulové symetrie v rozdělení náboje v objemu jádra. Z klasické elektrodynamiky je známo (viz např. [SED93, SED78]), že elektrický kvadrupólový moment je symetrický tenzor druhého řádu s nulovou stopou. K jeho charakteristice v hlavní soustavě souřadnic proto stačí dvě nezávislé složky. Speciální případ osově symetrického rozložení náboje pak může být v libovolné soustavě souřadnic vyjádřen jen jedinou složkou nazývanou *vnitřní kvadrupólový moment*.

Atomové jádro má jako kvantově mechanická soustava v daném stacionárním stavu s kvantovými čísly I, m určitý moment hybnosti. Pro vyšetřování chování v nehomogenním elektrickém poli vlastního elektronového obalu (tzv. elektrické hyperjemné interakce) může být takový stacionární stav jádra charakterizován osově symetrickým rozložením náboje s osou symetrie totožnou se směrem kvantování jaderného spinu (viz např. [KOP56, SED78]) a tedy jedinou vnitřní složkou tenzoru kvadrupólového momentu. Je zvykem ji vztahovat k náboji protonu, a tudíž vyjadřovat ve tvaru

$$eQ. \tag{4.6}$$

Veličina Q má pak rozměr plochy vyjádřené obvykle v jednotkách barn (1 barn=10^{-28} m^2) a nazývá se prostě *kvadrupólovým momentem jádra*. Kvadrupólový moment je nenulový jen pro jádra se spinem $I \geq 1$. Podobně jako v případě jaderného spinu a magnetického momentu je třeba i jeho hodnotu určovat experimentálně. V tabulce 4.1 jsou uvedeny parametry základních stavů vybraných izotopů, důležitých pro experimentální techniku nízkých teplot.

4.1.2. Interakce izolovaného jádra s časově neproměnným elektrickým a magnetickým polem.

Uvažujme jediné jádro s danými momenty $\mathbf{I}$, μ_I, Q, vložené do homogenního stacionárního magnetického pole $\mathbf{B}_0$ a časově neproměnného elektrického pole popsaného potenciálem $\varphi(\mathbf{r})$. Jak známo, v klasické elektrodynamice je potenciální energie magnetického dipólu v homogenním magnetickém poli rovna záporně vzatému skalárnímu součinu dipólového momentu a magnetické indukce. Podle principu korespondence je tudíž možné vyjádřit hamiltonián této interakce jednoduše ve tvaru

$$\hat{\mathrm{H}}_Z = -\mu_I \mathbf{B}_o. \tag{4.7a}$$

Tabulka 4.1

Izotop	Přirozený obsah [%]	Poločas rozpadu	Spin	Magnetický moment [μ_N]	Elektrický kvadrupólový moment [barn]
^{1}H	99,985	stabilní	1/2	+2,79255	-
^{2}H	0,015	stabilní	1	+0,857348	+0,00274
^{3}He	$1,3.10^{-4}$	stabilní	1/2	-2,12755	-
^{4}He	99,9999	stabilní	0	0	-
^{6}Li	7,2	stabilní	1	+0,82010	+0,0005
^{7}Li	92,7	stabilní	3/2	+3,2563	-0,04
^{13}C	1,108	stabilní	1/2	+0,702381	-
^{19}F	100	stabilní	1/2	+2,628353	-
^{27}Al	100	stabilní	5/2	+3,64140	-0,15
^{50}V			6	+3,347	+0,4
^{51}V	100	stabilní	7/2	+5,148	-0,2
^{54}Mn	-	312 dní	3	+3,302	+0,40
^{55}Mn	100	stabilní	5/2	+3,4678	+0,35
^{57}Fe	2,245	stabilní	1/2	+0,090	-
^{57}Co	-	271 dní	7/2	+4,722	+0,52
^{59}Co	100	stabilní	7/2	+4,6388	+0,5
^{60}Co	-	5,27 let	5	+3,790	+0,44
^{63}Cu	69,09	stabilní	3/2	+2,2261	+0,16
^{65}Cu	30,91	stabilní	3/2	+2,3849	+0,15
^{69}Ga		stabilní	3/2	+2,01602	+0,19
^{71}Ga		stabilní	3/2	+2,56161	+0,12
^{113}In		stabilní	9/2	+5,5233	+1,14
^{115}In	95,5	stabilní	9/2	+5,5351	+1,16
^{115}Sn		stabilní	1/2	-0,91781	-
^{117}Sn		stabilní	1/2	-0,99983	-
^{119}Sn		stabilní	1/2	-1,04621	-
^{141}Pr		stabilní	5/2	+4,3	-0,059
^{159}Tb		stabilní	3/2	+1,994	+1,3
^{165}Ho		stabilní	7/2	+4,0	+2,82
^{169}Tm		stabilní	1/2	-0,231	-
^{195}Pt	35,3	stabilní	1/2	+0,60602	-
^{203}Tl	29,5	stabilní	1/2	+1,61169	-
^{205}Tl	70,5	stabilní	1/2	+1,62754	-

Zvolíme-li speciální soustavu souřadnic s osou z ve směru $\mathbf{B}_0$, lze výraz (4.7a) zjednodušit na tvar

$$\hat{H}_Z = -\mu_{I,z}\mathbf{B}_o \qquad (4.7b)$$

a vyjádřit vlastní hodnoty interakční energie pomocí magnetického kvantového čísla m. Dostaneme

$$E_m = -\mu_N \hbar B_o m. \tag{4.8}$$

Tento soubor $2I+1$ vlastních hodnot se nazývá *Zeemanův multiplet*. Jeho jednotlivé energetické hladiny jsou ekvidistantní a vzdálenost sousedních hladin E_z činí

$$\Delta E_z = |\gamma_N| \hbar B_o. \tag{4.9a}$$

Klasickou alternativou pro popis chování magnetického dipólu v magnetickém poli je řešení pohybové rovnice

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}_I}{dt} = \gamma_N \boldsymbol{\mu}_I \times \mathbf{B}, \tag{4.10}$$

plynoucí z 2. impulzové věty. Pro případ časově neproměnného pole je řešením této rovnice známá *Larmorova precese* magnetického momentu kolem směru pole $\mathbf{B}_0$ s *Larmorovou frekvencí* ω_0, pro niž platí (viz např. [SED93] , kap. 6)

$$\omega_o = |\gamma_N| B_o. \tag{4.11}$$

Výše uvedené výsledky jsou pro případ jádra se spinem $I=3/2$ znázorněny na obr. 4.1. Obr. 4.1a znázorňuje Larmorovu precesi. Úhel precese ϑ, který může být libovolný a na jehož hodnotě závisí energie dipólu v magnetickém poli, je určen počátečními podmínkami. Elementární kvantový popis (viz levou část obr. 4.1b) připouští na druhé straně jen diskrétní hodnoty energie odpovídající jednotlivým vlastním hodnotám složky z momentu. Přechod mezi sousedními hladinami, odpovídající změně energie E_z podle (4.9a), může být realizován absorpcí či emisí kvanta elektromagnetického záření o Larmorově frekvenci ω_0, neboť platí podle (4.11)

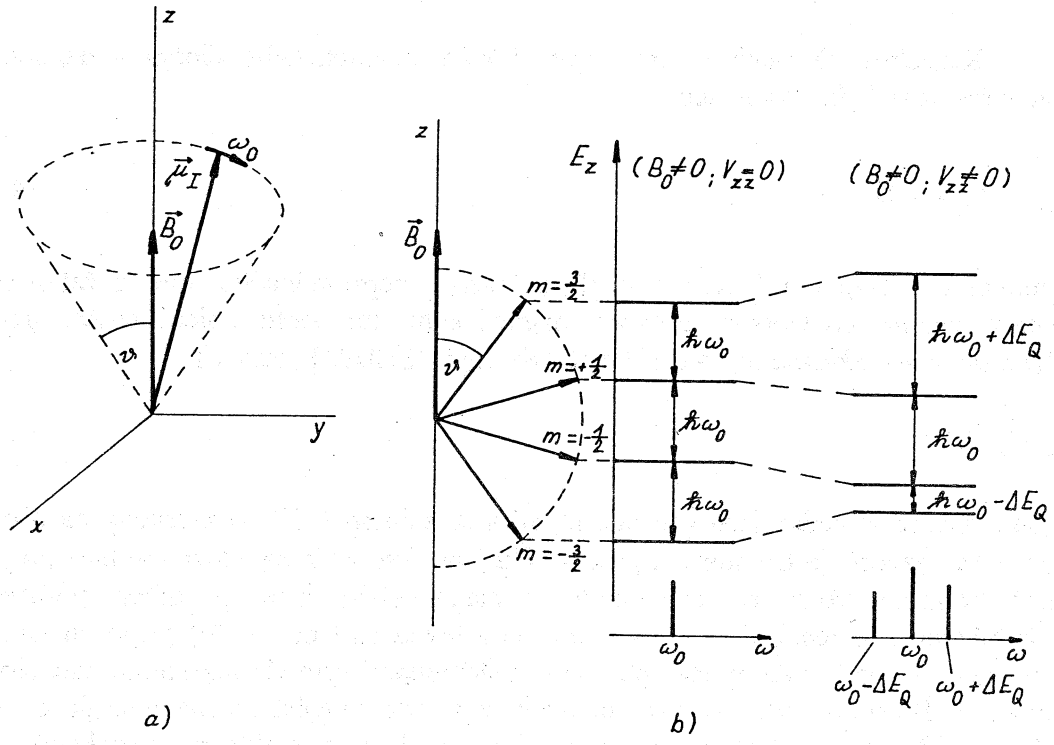
$$\Delta E_z = |\gamma_N| \hbar B_o = \hbar \omega_o. \tag{4.9b}$$

Přejděme nyní k vyšetřování interakční energie s elektrickým polem, která může být v klasické elektrodynamice nejsnáze vyjádřena pomocí multipólového rozvoje (viz např. [SED93], kap 1). Vzhledem k tomu, že elektrický dipólový moment jádra je nulový díky definované paritě stacionárního stavu (viz např. [SED78]) a první (triviální) člen rozvoje je pro nás nezajímavý, lze uvažovanou interakční energii aproximovat dalším, kvadrupólovým členem. V soustavě souřadnic, jejíž osy jsou totožné s hlavními osami tenzoru gradientu elektrického pole, jej lze vyjádřit ve tvaru

$$E_Q = \frac{1}{6}\left[V_{xx}Q_{xx} + V_{yy}Q_{yy} + V_{zz}Q_{zz}\right], \tag{4.12}$$

kde Q_{xx}, Q_{yy}, Q_{zz} jsou hlavní složky kvadrupólového momentu a V_{xx}, V_{zz}, V_{zz} hlavní složky tenzoru gradientu.

Z tvaru vzorce (4.12) je zřejmé, že pro pole kubické symetrie $V_{xx}=V_{yy}=V_{zz}$ je složka E_Q nulová díky nulovosti stopy tenzoru kvadrupólového momentu. Pro detailnější popis chování jádra v elektrickém poli nižší symetrie je však nutné využít kvantově mechanické zákonitosti a přejít tudíž od (4.12) k jeho kvantové analogii.



Obr.4.1. Jádro se spinem 3/2 v stacionárním magnetickém poli

a) Larmorova precese

B_0 - magnetická indukce, ω_0 - Larmorova frekvence, μ_I -magnetický moment jádra, ϑ - úhel precese

b) Možné orientace μ_I v magnetickém poli a odpovídající hodnoty energie

m - projekce spinu do směru B_0, ω_0 - Larmorova precese, V_{xx} - gradient elektrického pole krystalu

Podle toho, co bylo o jaderných momentech řečeno v předchozím, lze očekávat, že lze hledaný hamiltonián $\hat{H}_Q$ vyjádřit pomocí (vlastního) kvadrupólového momentu Q a operátoru jaderného spinu, jehož velikost se pro daný stacionární stav zachovává. Postup vedoucí ke konkrétnímu tvaru $\hat{H}_Q$ je složitější než v případě $\hat{H}_z$. Odkazujeme proto na obšírnější prameny (např. [SLI63, ZEI73,SED78]) a uvedeme jen výsledek. Platí

$$\hat{\mathrm{H}}_Q = \frac{eQ}{4I(2I-1)} V_{zz}\left[\left(3I_z^2 - |\mathbf{I}|^2\right) + \eta\left(I_x^2 - I_y^2\right)\right], \tag{4.13}$$

kde I_x, I_y, I_z jsou složky operátoru jaderného spinu a

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \tag{4.14}$$

je tzv. *parametr asymetrie* gradientu elektrického pole.

Všimněme si ještě situace, kdy na dané jádro působí současně homogenní magnetické pole $\mathbf{B}_0$ a elektrické pole dané symetrie. Pro zjednodušení budeme předpokládat, že elektrické pole je osově symetrické, tj. $V_{xx} = V_{yy}$ a η=0, přičemž jeho osa symetrie z' svírá úhel Θ s osou z ležící ve směru magnetického pole $\mathbf{B}_{0z}$. Celkový hamiltonián má pak tvar

$$\hat{\mathrm{H}} = -\gamma_N \hbar B_{oz} I_z + \frac{eQ}{4I(2I-1)} V_{z'z'}\left(3I_{z'}^2 - |\mathbf{I}|^2\right). \tag{4.15}$$

Nalezení vlastních hodnot této energie je obecně značně komplikované, neboť každý typ interakce má jinou osu kvantování. Problém se výrazně zjednoduší, vezmeme-li v úvahu často platnou skutečnost, že kvadrupólová interakce tvoří jen malou poruchu k magnetické Zeemanově energii. Hamiltonián pak lze velmi snadno transformovat do směru kvantování jaderného spinu a nalézt jeho vlastní hodnoty pomocí poruchového počtu. V přiblížení prvního řádu platí (viz např. [SED78])

$$E_m = -\gamma_N \hbar B_{oz} m + \frac{eQ}{4I(2I-1)} V_{z'z'} \frac{3\cos^2\Theta - 1}{2}\left[3m^2 - I(I+1)\right]. \tag{4.16}$$

Pro případ Θ = 0 platí tento vztah pro libovolný poměr mezi magnetickou a elektrickou kvadrupólovou energií.

Z výsledku je především vidět, že příspěvek kvadrupólové interakce závisí na *čtverci* magnetického kvantového čísla a porušuje ekvidistantnost Zeemanova multipletu. Uplatnění kvadrupólového příspěvku závisí na úhlu Θ a platí-li podmínka $3\cos^2\Theta - 1 = 0$, kvadrupólová interakce se neuplatní. Situace je pro případ I=3/2 znázorněna v pravé části obr. 4.1b.

4.1.3. Statická jaderná magnetizace

V tomto odstavci budeme studovat chování soustavy identických jader s danými parametry **I**, μ_I, Q, jejichž počet připadající na jednotku objemu je roven N_0 a každé z nich je vystaveno působení časově neproměnných magnetických a elektrických polí popsaných veličinami $\mathbf{B}_0$, V_{zz}, η. Budeme dále předpokládat, že jádra jsou kvazivolná, tj. že jen velmi slabě interagují navzájem i s dalšími fyzikálními objekty.

Právě popsaný model dobře odpovídá reálné fyzikální situaci, kdy vyšetřujeme chování látky (obsahující prvek s danými jádry) v homogenním stacionárním magnetickém poli $\mathbf{B}_{ex}$. Polarizací elektronových stavů v látce se v místě jader vytvoří lokální magnetické pole $\mathbf{B}_0$, které se obecně liší od $\mathbf{B}_{ex}$, a rovněž lokální elektrické pole dané symetrie, popsané parametry V_{zz}, η. Výše předpokládaná interakce mezi jádry, tzv. *spin-spinová interakce*, může mít charakter přímé dipól-dipólové interakce, v některých případech však může dominovat i interakce nepřímá, zprostředkovaná elektrony. Soustava jaderných spinů interaguje ovšem přímo s elektrony v látce a může si s nimi vyměňovat energii. Mluvíme zpravidla o (*jaderné*) *spin-mřížkové interakci*, přičemž pojem "mřížka" chápeme obecně: rozumíme jí všechny stupně volnosti elektronových stavů v látce.

Díky spin-spinové interakci můžeme systém jaderných spinů považovat za termodynamickou soustavu a zavést spinovou teplotu T_s, která se za určitých okolností liší od teploty mřížky. V časově neproměnném poli však látka jako celek přejde za dostatečně dlouhou dobu do stavu termodynamické rovnováhy, přičemž se obě teploty vyrovnají.

Budeme se zabývat paramagnetismem soustavy jaderných spinů právě ve stavu termodynamické rovnováhy. Za výše uvedených podmínek je interakce každého jádra s lokálními poli popsána hamiltoniány typu (4.7) a (4.13). Pro zjednodušení budeme předpokládat kvadrupólovou interakci mnohem slabší než magnetickou, s osově symetrickým elektrickým polem ($\eta = 0$) a osou symetrie ve směru $\mathbf{B}_0$, orientovaného ve směru osy z soustavy souřadnic. Vlastní hodnoty energie každého jádra pak budou dány vztahem (4.16) pro $\Theta = 0$. Za dané teploty se každé jádro nachází v jednom z těchto stavů, jemuž přísluší určitá hodnota složky z magnetického momentu $\mu_{I,m} = g_N \mu_N m$. Střední hodnoty zbylých složek jsou nulové, jak vyplývá buď z komutačních relací operátoru momentu hybnosti, či z klasické představy o Larmorově precesi.

Díky uvedeným skutečnostem je možné pro soustavu vyšetřovaných jader zavést obvyklým způsobem magnetizaci $\mathbf{M}_0$ jako magnetický moment jader připadající na jednotku objemu. Její hodnota bude dána rovnovážnou populací jednotlivých hladin kvazizeemanovského multipletu (4.16); vzdálenost jeho sousedních hladin může být charakterizována tzv. *interakční teplotou* T_{int}, definovanou vztahem

$$\Delta E_z = |\gamma_N| \hbar B_o = k_B T_{int} , \tag{4.17}$$

v němž k_B značí Boltzmannovu konstantu. Jelikož jsou uvažovaná jádra kvazivolná, lze pro výpočet hodnoty magnetizace aplikovat Langevinovu-Brillouinovu teorii. Pak platí

$$M_0 = N_0 g_N \mu_N \sum_{m=-I}^{I} m \rho_m , \tag{4.18}$$

kde ρ_m značí pravděpodobnost obsazení dané hladiny multipletu. Za termodynamické rovnováhy je tato pravděpodobnost dána diagonálními členy statistického operátoru ve tvaru Gibbsova kanonického rozdělení. Tedy (viz např. [LEV59, FEY72])

$$\rho_m = \frac{\exp(-E_m/k_B T)}{Z}, \tag{4.19}$$

kde Z je statistická suma soustavy,

$$Z = \sum_{m=-I}^{I} \exp(-E_m/k_B T). \tag{4.20}$$

Statickou susceptibilitu χ_0, definovanou jako $\chi_0 = \mu_0 M_0/B_0$, lze pak vyjádřit v obvyklém tvaru

$$\chi_0 = \mu_0 N_0 \frac{g_N \mu_N I}{B_0} \sum_{m=-I}^{I} \frac{m}{I} \exp(-E_m/k_B T) = \mu\, N_0 \frac{g_N \mu_N I}{B_0} B_I\left(-\frac{E_m}{k_B T}\right), \tag{4.21}$$

kde $B_I(-E_m/k_B T)$ značí Brillouinovu funkci. Pro speciální případ čistě magnetické interakce, kdy jsou hodnoty E_m symetrické vzhledem k $|m|$, je možné Brillouinovu funkci pomocí formálních úprav (viz např. [VON71]) vyjádřit v kompaktnějším tvaru

$$B_I(y) = \left[\frac{2I+1}{2I}\operatorname{cotgh}\left(\frac{2I+1}{2I}y\right) - \frac{1}{2I}\operatorname{cotgh}\left(\frac{y}{2I}\right)\right], \tag{4.22}$$

v němž jsme označili $y = Ig_N\mu_N B_0/k_B T$.

Při dostatečně vysokých teplotách $T >> T_{int}$, kdy se populace jednotlivých hladin E_m velmi málo liší, lze Brillouinovu funkci aproximovat prvními dvěma členy jejího rozvoje v mocninnou řadu; pro susceptibilitu dostaneme

$$\chi_0 = \mu_0 N_0 \frac{g_N^2 \mu_N^2 I(I+1)}{3 k_B T} = \frac{C}{T}, \tag{4.23}$$

což je známý *Curieův zákon*, v němž C značí *Curieovu konstantu*.

K získání konkrétního měřítka "vysokoteplotní aproximace" připomínáme, že pro pole $B_0 \approx 1$ T se interakční teplota T_{int} pro jednotlivá jádra pohybuje v řádech (0,1-10) mK.

Znalost statistické sumy umožňuje určit všechny termodynamické veličiny jaderné spinové soustavy N_0 spinů. Pro *volnou energii* F platí (viz např.[LEV54 , FEY72])

$$F = -k_B T N_0 \ln Z. \tag{4.24}$$

Pro entropii S pak dostáváme užitím (4.20)

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{k_B N_0}{Z} \sum_{m=-I}^{I} \left[\frac{E_m}{k_B T} + \ln Z\right] e^{-\frac{E_m}{k_B T}}. \tag{4.25a}$$

Ve speciálním případě čistě magnetické interakce s ekvidistantními hladinami lze aplikovat podobný postup, který vedl ke vztahu (4.22), a vyjádřit entropii v konkrétnějším tvaru

$$S = N_0 k_B \left\{ \left[\ln \sinh\left(\frac{2I+1}{2I} y\right) - \ln \sinh\left(\frac{y}{2I}\right) \right] + \frac{g_N \mu_N I B_0}{k_B T} \left[\frac{2I+1}{2I} \operatorname{cotgh}\left(\frac{2I+1}{2I} y\right) - \frac{1}{2I} \operatorname{cotgh}\left(\frac{y}{2I}\right) \right] \right\}. \qquad (4.25b)$$

Podobně lze určit i příspěvek jaderných spinů k měrnému teplu při konstantním objemu. Tento příspěvek c_V je dán parciální derivací střední (vnitřní) energie U podle teploty. Výraz pro střední energii je zcela analogický (4.18). Platí tedy celkem

$$c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v, \quad U = \sum_{m=-I}^{I} E_m \rho_m = \frac{\sum_{m=-I}^{I} E_m e^{-E_m/k_B T}}{Z}. \qquad (4.26)$$

Měrné teplo c_V je nemonotónní funkcí teploty s maximem při $T \approx T_{int}$, ležícím obvykle v oboru velmi nízkých teplot. V této oblasti může v celkovém měrném teplu látky dominovat.

4.1.4. Jaderná relaxace

V předchozím článku jsme se zabývali vlastnostmi soustavy jaderných spinů ve stavu termodynamické rovnováhy. Zde se budeme stručně zabývat procesy ustavování této rovnováhy, obvykle nazývanými jadernou relaxací.

Relaxační procesy mohou mít různou povahu a mohou být spojeny jak s výměnou energie mezi jadernými spiny a mřížkou, tak s výměnou energie uvnitř spinového systému. Například při náhlé změně velikosti statického magnetického pole z hodnoty B_0 na novou hodnotu B_0' se původní magnetizace M_0 stane nerovnovážnou a soustava bude postupně přecházet do nového rovnovážného stavu s odpovídající magnetizací $M_0' = \chi_0 B_0'$ podél magnetického pole B_0'. Proces ustavení nové hodnoty podélné magnetizace se nazývá *podélnou relaxací*. Jelikož je změna podélné magnetizace spojena se změnou potenciální energie v magnetickém poli, vede tento proces nutně k výměně energie mezi spiny a mřížkou. Mluvíme proto také o *spin-mřížkové relaxaci*.

V nerovnovážném stavu může jaderný systém i za výše uvedených vnějších podmínek jevit nenulové příčné složky magnetizace. Tyto složky relaxují při přechodu do rovnovážného stavu k nule. Jak uvidíme dále, nemusí být tento proces nutně spojen s výměnou energie s mřížkou. Mluvíme o *příčné relaxaci*. Probereme postupně nejdůležitější rysy obou typů relaxačních procesů.

a. Podélná spin-mřížková relaxace. Nejjednodušeji lze tento proces popsat fenomenologicky pomocí standardní relaxační rovnice, podle níž je rychlost změny podélné složky magnetizace úměrná rozdílu mezi její rovnovážnou hodnotou M_0 a okamžitou hodnotou $M_z(t)$. Rovnice se obvykle zapisuje ve tvaru

$$\frac{dM_z T}{dt} = -\frac{M_z(t) - M_o}{T_1} \,. \tag{4.27}$$

Veličina T_1, popisující relaxační proces, se nazývá podélnou, respektive *spin-mřížkovou relaxační dobou.*

Označíme-li hodnotu magnetizace na počátku relaxačního procesu symbolem $M_z(0)$, lze řešení rovnice (4.27) zapsat ve tvaru

$$M_z(t) = M_o - \left[M_o - M_z(0)\right] e^{-\frac{t}{T_1}} \,. \tag{4.28}$$

Okamžitá hodnota magnetizace jeví tedy exponenciální závislost na čase.

Experimenty prokázaly platnost relaxační rovnice (4.27) jen ve "vysokoteplotním" oboru, kdy platí $T >> T_{int}$, přičemž relaxační doba T_1 jeví teplotní závislost. Při nižších teplotách nelze zpravidla relaxaci podélné složky magnetizace (či jiné ekvivalentní veličiny) popsat jedinou exponenciálou s jedinou relaxační dobou. Jak se však ukazuje, lze i při těchto nižších teplotách popsat relaxační proces jinou, teplotně nezávislou relaxační konstantou, která ve vysokoteplotní aproximaci přechází v tzv. *Korringovu konstantu* (viz část 4.2.3). Obecně řečeno, spin-mřížkový relaxační proces v oboru velmi nízkých teplot představuje velmi obtížnou problematiku z teoretického i experimentálního hlediska. Její podrobnější popis přesahuje rámec tohoto úvodního textu; odkazujeme proto na speciální literaturu [KLE86].

b. Příčná relaxace. Jak bylo již uvedeno, je za daných vnějších podmínek (tj. ve stacionárním magnetickém poli orientovaném v podélném směru) příčná magnetizace $M_\perp$ nenulová jen v nerovnovážném stavu, a relaxuje tedy k nule. Fenomenologicky lze tento proces popsat rovnicí analogickou k (4.27):

$$\frac{dM_\perp(t)}{dt} = -\frac{M_\perp(t)}{T_2} \,. \tag{4.29}$$

Veličina T_2, popisující tento proces, se nazývá *příčná relaxační doba.*

K relaxaci příčné složky magnetizace mohou přispívat dva nejdůležitější procesy:

(i) *Spin-mřížková interakce*, v jejímž důsledku nastávají v nerovnovážném stavu převážně jednosměrné přechody jaderných spinů mezi jednotlivými hladinami Zeemanova multipletu. Tyto přechody vedou nejen ke změnám podélné složky magnetizace, ale i ke změnám složky příčné. V rámci klasického modelu můžeme tuto skutečnost pochopit jako důsledek náhodných změn fáze Larmorovy precese při těchto přechodech, v důsledku čehož nemusí být příčná složka magnetizace plně vystředována.

(ii) *Spin-spinová interakce* může díky tomu, že vytváří fluktuující lokální pole v místě jednotlivých jader, rovněž vyvolávat náhodné změny fáze Larmorovy precese a

tedy i změny příčných složek magnetizace. Jelikož však tyto směry vznikají v důsledku změn stavů uvnitř spinového systému (při zachování jeho celkové energie), zůstává při tomto relaxačním procesu zachována střední hodnota obsazení jednotlivých energetických hladin a tedy i hodnota podélné složky magnetizace.

Vzhledem k uvedeným skutečnostem je zřejmé, že příčná relaxace nemůže být pomalejší než relaxace podélná. Musí tedy vždy platit

$$T_2 \leq T_1. \tag{4.30}$$

V pevných látkách, a to zejména při nízkých teplotách, často platí

$$T_2 << T_1. \tag{4.31}$$

Znamená to, že může nastat rovnovážný stav uvnitř spinového systému, zatímco rovnováha mezi ním a mřížkou ještě není ustavena. Lze tedy mluvit o *teplotě spinového systému* T_s, rozdílné od teploty mřížky.

Pro ilustraci situace uvedeme některé konkrétní údaje o relaxačních dobách. Při $T \approx 10$ mK se podélná relaxační doba v kovech pohybuje v řádech 10-100 s a v nevodičích může dosahovat hodnot až o několik řádů větších, zatímco příčná relaxační doba má řádovou hodnotu milisekund.

4.1.5. Jev jaderné magnetické rezonance

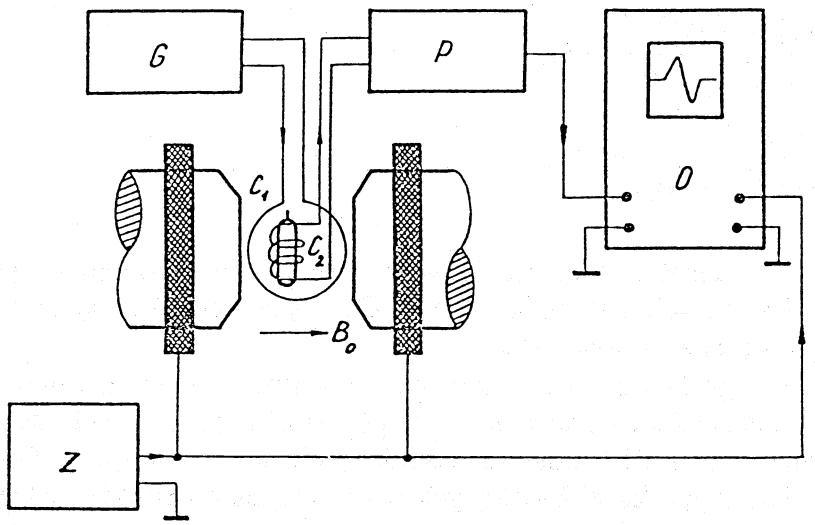
V odstavci 4.1.2 bylo ukázáno, že při vložení jádra se spinem I a gyromagnetickým poměrem γ_N do časově neproměnného pole $\mathbf{B}_0$ $(0,0,B_0)$ se původně degenerovaný stav rozštěpí vzhledem ke kvantovému číslu m a vznikne jaderný Zeemanův multiplet o $2I+1$ ekvidistantních hladinách, jejichž energie jsou dány vztahem (4.8). Jednoduché kvantově mechanické úvahy (viz např. [SED78]) ukazují, že časově proměnné pole B_1 orientované v rovině kolmé k B_0 může indukovat přechody mezi sousedními hladinami Zeemanova multipletu v případě, že jeho frekvence je rovna Larmorově frekvenci

$$\omega_o = |\gamma_N| B_o. \tag{4.11}$$

Tento jev se nazývá *jadernou (nukleární) magnetickou rezonancí* (NMR).

Historicky první experiment s jadernou magnetickou rezonancí na molekulárním svazku je Rabiho metoda pro měření gyromagnetických poměrů jader [RAB39]. V kondenzovaném stavu byla NMR poprvé pozorována na jádrech vodíku v pevném parafinu [PUR46] a na vodíkových jádrech ve vodě [BLO46]. Princip uspořádání pro pozorování NMR Blochovou metodou je uveden na obr. 4.2. Mezi póly magnetu produkujícího magnetické pole B_0 je umístěn měřený vzorek (např. voda), obklopený soustavou dvou zkřížených vysokofrekvenčních cívek C_1, C_2, jejichž navzájem kolmé osy jsou rovněž kolmé ke směru B_0. Cívka C_1 je z generátoru G napájena střídavým napětím frekvence ω_0 a vytváří střídavé magnetické pole schopné při splnění podmínky (4.11) budit rezonanční přechody. Změny příčné složky jaderné magnetizace (v rovině kolmé

k $\mathbf{B}_0$), nastávající při rezonanci, indukují v cívce C_2 vysokofrekvenční napětí, které může být po zesílení přijímačem P registrováno (například pomocí osciloskopu O). Při vlastním měření se sleduje závislost indukovaného rezonančního napětí frekvence ω na statickém magnetickém poli B_0. F. Bloch podal velmi jednoduchý a názorný výklad svého experimentu, založený na klasickém popisu pohybu jaderných magnetických momentů v magnetickém poli, který je vyjádřen fenomenologickými, tzv. *Blochovými rovnicemi*. Vlastnosti jevu jaderné magnetické rezonance jsou v těchto rovnicích popsány pomocí fenomenologických parametrů - příčné a podélné relaxační doby T_2 a T_1, zavedenými v odstavci 4.1.4.



Obr. 4.2. Blochovo schéma pozorování NMR
B_0 - stacionární magnetické pole, C_1, C_2 - zkřížené vf cívky, G - generátor, P - přijímač, O - osciloskop, Z - zdroj elektromagnetu

I když Blochovy rovnice popisují jev jaderné magnetické rezonance kvantitativně s vyhovující přesností především v soustavách se slabými spin-spinovými i spin-mřížkovými interakcemi (například v kapalinách při vyšších teplotách), jsou dobrým prostředkem pro vytvoření obecných kvalitativních představ o vlastnostech jevu NMR. Uvedeme proto stručně jejich tvar a základní - tzv. stacionární - typ řešení.

Předpokládejme, že na uvažovanou soustavu jaderných spinů působí opět stacionární magnetické pole $\mathbf{B}_0(0,0,B_0)$ a vedle něho též libovolně časově proměnné pole $\mathbf{B}_1$, trvale orientované v rovině (x,y) kolmé k $\mathbf{B}_0$. Předpokládejme dále, že pro velikosti obou polí platí trvale podmínka $B_1 << B_0$. Blochovy rovnice předpokládají, že celková rychlost změny jednotlivých složek magnetizace je dána jednak gyromagnetickými vlastnostmi jaderných momentů popsaných rovnicí typu (4.10), jednak relaxačními procesy popsanými vztahy (4.27) a (4.29). Rovnice tedy mají tvar

$$\frac{dM_{x(y)}}{dt} = \gamma_N \left(\mathbf{M} \times \mathbf{B}\right)_{x,(y)} - \frac{M_{x,(y)}}{T_2},$$
$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma_N \left(\mathbf{M} \times \mathbf{B}\right)_z - \frac{M_z - M_o}{T_1}, \tag{4.32}$$

kde **B** značí výsledné magnetické pole $\mathbf{B} = \mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_1$.

Uspořádání experimentu podle obr. 4.2 odpovídá při dostatečně pomalé změně pole B_0 uvažovanému *stacionárnímu řešení* Blochových rovnic. Střídavý signál ve snímací cívce je dán superpozicí dvou složek navzájem fázově posunutých o $\pi/2$, pro jejichž amplitudy u a v z Blochových rovnic plyne

$$u = \frac{\gamma_N B_1 T_2^2 (\omega - \omega_0)}{1 + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2 + \gamma_N{}^2 B_1^2 T_1 T_2} M_0,$$
$$v = \frac{\gamma_N B_1 T_2}{1 + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2 + \gamma_N^2 B_1^2 T_1 T_2} M_0. \tag{4.33}$$

Veličina ω značí okamžitou hodnotu frekvence přiloženého harmonicky proměnného pole amplitudy $2B_1$, vytvořeného budící cívkou C_1, $\mathbf{M}_0$ je statická magnetizace soustavy jaderných spinů, popsaná v odstavci 4.1.3.

Obě složky signálu u a v mají v závislosti na ω tvar známých *Lorentzových křivek* a vyjadřují postupně amplitudy disperzní a absorpční složky spektra NMR. Jak je z (4.33) patrné, jsou obě tyto složky úměrné *statické jaderné magnetizaci*. Podrobněji je stacionární (a i jiné typy) řešení Blochových rovnic popsáno například v [SLI63] nebo v [SED78]. V následující kapitole budou podrobněji diskutovány vlastnosti řešení, které jsou základem pulzních technik NMR spektroskopie.

4.2. APLIKACE METODY NMR VE FYZICE NÍZKÝCH TEPLOT

Soustavu jader atomů vytvářejících látku v kondenzovaném stavu je možno považovat za téměř ideální paramagnetický systém lokalizovaných magnetických momentů (srovnej odst. 4.1.3). Slabé mikroskopické interakce uvnitř jaderného systému a interakce s elektronovým okolím se projeví fluktuujícími lokálními magnetickými a elektrickými poli. Pokud je zdrojem těchto polí interakce jader s lokalizovanými elektrony vlastního atomu nebo s nelokalizovanými elektrony vodivostními, bývají tato pole nazývána poli hyperjemnými. Je-li daná látka ve vnějším magnetickém poli $\mathbf{B}_0$, skládá se střední hodnota lokálních magnetických polí s polem $\mathbf{B}_0$ a mění tak rezonanční podmínku NMR (4.11). Stejným způsobem se uplatní střední hodnota lokálního pole elektrického ve změně hodnoty V_{zz} ve vztahu (4.16). Okamžité hodnoty lokálních magnetických a elektrických polí odrážejí naproti tomu dynamiku elektronového systému a přispívají k procesům spin-mřížkové a spin-spinové relaxace (viz odst. 4.1.4., nebo podrobněji [SED78, ENG82, PRO89]).

Změny střední hodnoty lokálního magnetického nebo elektrického pole, které jsou důsledkem zmíněných mikroskopických interakcí, mohou být ve srovnání s $\mathbf{B}_0$ velmi malé a metoda NMR je díky své vysoké rozlišovací schopnosti v řadě případů jedinou metodou, schopnou je zaznamenat. Obvykle se projeví ve formě posuvu nebo štěpení rezonančních linií. Pulzní technika NMR přinesla navíc metody relativně snadného měření relaxačních dob (viz např. odst. 4.2.1.) a tím i nové možnosti studia již zmíněné dynamiky elektronových stavů.

Ve fyzice a experimentální technice nízkých teplot nalezla metoda NMR velmi široké uplatnění, mimo jiné i proto, že se snížením teploty roste poměr signál/šum, což usnadňuje detekci signálu (viz odst. 4.2.1, [PRO89]). Z mnoha aplikačních možností při studiu mikrostruktury kondenzovaných látek uvedeme v odstavci 4.2.2. příklady výsledků, kterých bylo dosaženo studiem spekter a relaxačních rychlostí NMR v kovech, kde při nízkých teplotách mají některé projevy hyperjemných intrerakcí bezprostřední a názornou interpretaci, neboť odrážejí přímo stav vodivostních elektronů. Pro srovnání jsou zde uvedeny též příklady využití metody NMR ke studiu mechanizmů vodivosti a vzniku supravodivého stavu u tzv. vysokoteplotních supravodičů. Pulzní technika NMR umožňuje podstatné snížení tepelného zatížení měřeného systému. Toho je s výhodou využíváno při konstrukci NMR teploměrů (odst. 4.2.3), které jsou významnou složkou experimentální techniky nízkých a velmi nízkých teplot.

4.2.1 Pulzní technika NMR

Chování souboru jaderných spinů v kondenzované látce umístěné v statickém magnetickém poli $\mathbf{B}_0$ a časově proměnném magnetickém poli $\mathbf{B}_1(t)$, které je orientováno kolmo k poli $\mathbf{B}_0$, lze v plné obecnosti popsat metodami kvantové statistiky s využitím formalizmu matice hustoty. Tento postup, jehož základní představy jsou vyloženy např. v [ABR61, SLI63], však není příliš názorný, a proto se při úvodním výkladu metodiky NMR často využívá klasických pohybových rovnic (4.32) (tzv. Blochovy rovnice). Orientace statického magnetického pole se volí obvykle ve směru osy z laboratorního

souřadného systému. K němu kolmé, harmonicky proměnné pole je například aplikováno ve směru osy y, takže celkové pole $\mathbf{B}$ má potom tvar: $\mathbf{B} = (0, B_{1y}\cos\omega t, B_0)$. Časově proměnné pole $B_{1y}\cos\omega t$ je lineárně polarizované a je ve většině případů realizováno radiofrekvenční cívkou navinutou na vzorku. Osa cívky je kolmá ke statickému poli $\mathbf{B}_0$. Lineárně polarizované pole lze rozložit na dvě kruhově polarizované složky v rovině (x,y) o amplitudách $B_1 = B_{1y}/2$. Za předpokladu, že $B_1 << B_{ex}$, což je podmínka v metodice NMR standardně dodržovaná, se uplatní pouze složka rotující souhlasně se směrem Larmorovy precese, zatímco vliv složky druhé se středuje [SED78, ENG82]. Uvažujme dále pohyb jaderné magnetizace v souřadné soustavě (x',y',z'), která rotuje kolem směru statického magnetického pole tak, že $z \equiv z'$. Úhlová rychlost rotace nechť je ω a její směr nechť odpovídá směru Larmorovy precese v statickém poli $\mathbf{B}_0$. Ztotožníme-li bez újmy na obecnosti směr osy y' se směrem vybrané komponenty kruhově polarizovaného pole, lze snadno ukázat [ENG82], že v rotujícím systému souřadnic mají Blochovy rovnice formálně stejný tvar jako rovnice (4.32) v soustavě laboratorní. Magnetické pole $\mathbf{B}$ je však nahrazeno tzv. efektivním magnetickým polem $\mathbf{B}_{ef}$ ve tvaru: $\mathbf{B}_{ef} = (0, B_1, B_0 - \omega/\gamma)$, které již není časově proměnné. Blochovy rovnice mají potom tvar

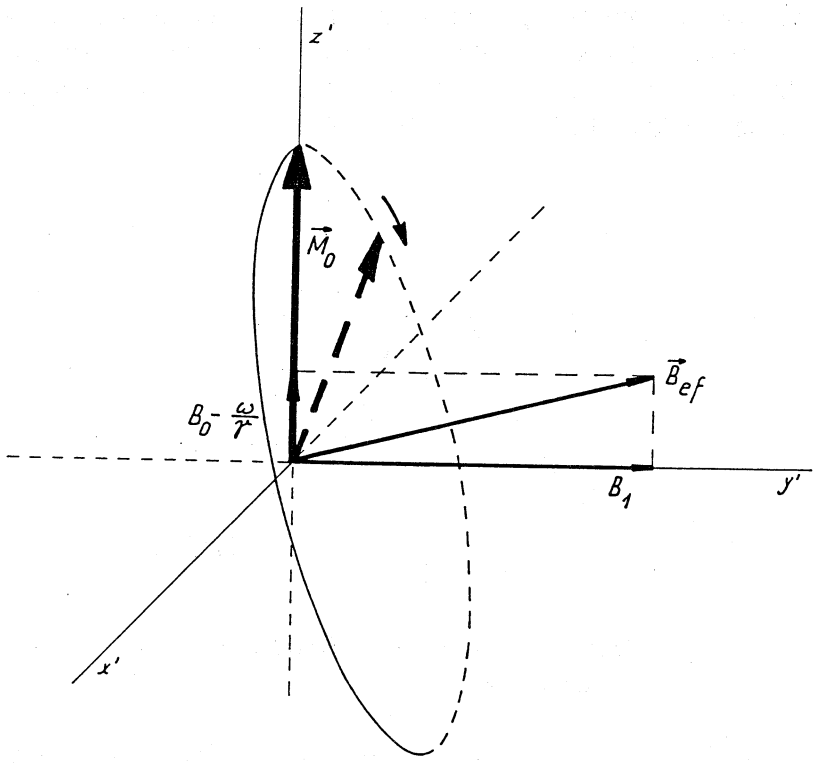
$$\begin{aligned}
\frac{dM_{x'}}{dt} &= M_{y'}(\omega_0 - \omega) - M_{z'}\omega_1 - \frac{M_{x'}}{T_2}, \\
\frac{dM_{y'}}{dt} &= -M_{x'}(\omega_0 - \omega) - \frac{M_{y'}}{T_2}, \\
\frac{dM_{z'}}{dt} &= M_{x'}\omega_1 + \frac{M_0 - M_{z'}}{T_1},
\end{aligned} \tag{4.34}$$

kde jsme zavedli označení $\omega_0 = \gamma B_0$ a $\omega_1 = \gamma B_1$.

Základem pulzní techniky NMR je nestacionární (tzv.pulzní) řešení Blochových rovnic (4.34), kdy je radiofrekvenční pole aplikováno ve formě krátkých impulzů, tedy po omezenou dobu τ, pro kterou platí $\tau << T_1, T_2$. Vzhledem k tomu, že relaxační doba T_2 je v pevných látkách obvykle podstatně kratší než relaxační doba T_1 a nabývá typických hodnot $T_2 \sim 100$ μs, je vidět, že musí být $\tau \sim 10$ μs. Za uvedených podmínek je možno v době působení pole B_1 zanedbat v rovnicích (4.34) relaxační členy. Řešením takto zjednodušených rovnic je prostý precesní pohyb jaderné magnetizace kolem směru efektivního magnetického pole (obr. 4.3.). Ve speciálním případě, který nazýváme *rezonancí*, platí $\omega = \omega_0$ a vektor magnetizace vykonává precesi v rovině (x',z') s úhlovou rychlostí ω_1. Je-li v čase $t=0$ jaderný systém v tepelné rovnováze s mřížkou, takže $\mathbf{M}=(0,0,M_0)$ a délka pulzu taková, že platí $\omega_1 \tau = \pi/2$, hovoříme o $\pi/2$ *pulzu v rezonanci*. Po skončení pulzu je magnetizace otočena do směru osy $-x'$. Je-li $\Delta\omega = \omega - \omega_0 \neq 0$, jde o excitaci signálu NMR mimo rezonanci. I v tomto případě lze však realizovat excitační pulz tak, aby výsledný směr magnetizace byl téměř $-x'$. K tomu je zapotřebí, aby byla dodržena podmínka $\Delta\omega << \omega_1$. Potom je odchylka efektivního pole od osy y' malá a otáčení magnetizace probíhá téměř stejným způsobem jako v rezonanci (srovnej obr. 4.3).

Po vypnutí excitačního pulzu platí $\omega_1 = \gamma B_1 = 0$. Pro řešení Blochových rovnic je v této situaci vhodné zavést veličinu $M_+ = M_{x'} + iM_{y'}$. Po snadné úpravě prvých dvou rovnic v soustavě (4.34) dostáváme pro M_+

$$\frac{dM_+}{dt} = -i\Delta\omega M_+ - \frac{M_+}{T_2}. \tag{4.35}$$



Obr.4.3. Precese jaderné magnetizace v rotujícím systému souřadném

Řešením této rovnice je precese vektoru $\mathbf{M}_+$ v rovině (x',y') s úhlovou rychlostí $\Delta\omega$ a zároveň exponenciální pokles jeho amplitudy s časovou konstantou T_2 podle vztahu

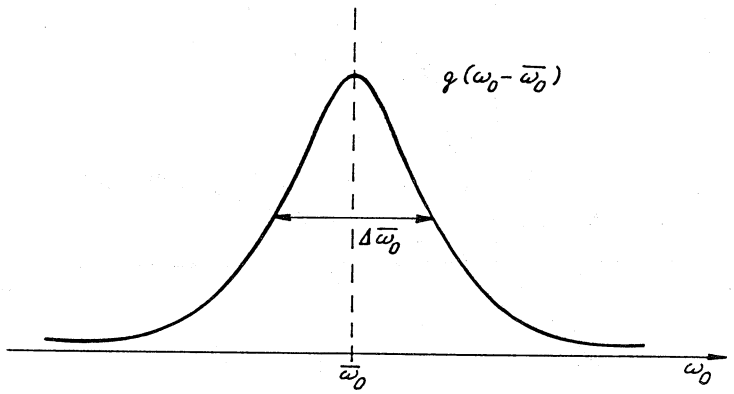
$$M_+ = M_+(0)\exp\left[-i\left(\Delta\omega + 1/T_2\right)t\right]. \tag{4.36}$$

Složka magnetizace $M_{z'}$ se podle třetí z rovnic (4.34) navrací k rovnovážné hodnotě podle

$$M_{z'} = M_{z'}(0)\left[1 - \exp\left(-t/T_1\right)\right]. \tag{4.37}$$

Výše uvedené výsledky byly získány za předpokladu, že se všechny spiny nacházejí ve stejném magnetickém poli. Tato situace je však prakticky nerealizovatelná. Lokální magnetické pole je vždy *nehomogenní*, přičemž základním zdrojem jeho nehomogenity je nehomogenita vnějšího pole B_{ex}. Tu můžeme v současné době do značné míry eliminovat například užitím supravodivých magnetů, kde lze dosáhnout

v objemu řádu cm^3 relativní nehomogenity menší než 10^{-8}. V případě měření krystalických nebo amorfních vzorků však může být významným zdrojem nehomogenity lokálního makroskopického pole nehomogenita tvaru a velikosti částic. Tento vliv je zvláště významný u paramagnetických, eventuálně magneticky uspořádaných látek. Dalším a často nejvýznamnějším principiálním zdrojem nehomogenity lokálního pole jsou vnitřní mikroskopické interakce v látkách. Typickým případem je jaderná dipól-dipólová interakce, která v pevných látkách vytváří relativní nehomogenitu lokálního magnetického pole řádu až 10^{-4} (viz např. [ENG82]).



Obr.4.4. Rozdělení Larmorových frekvencí (schematicky)

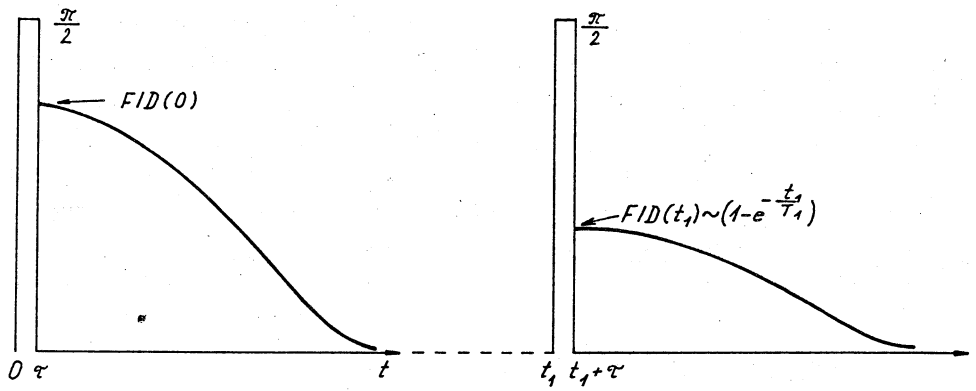
Pro popis distribuce lokálního magnetického pole je možno zavést normovanou funkci $g(\omega_0-\varpi_0)$, která má význam hustoty pravděpodobnosti. Součin $g(\omega_0-\varpi_0)d\omega_0$ udává, s jakou pravděpodobností se v látce vyskytují spiny s Larmorovou frekvencí v intervalu $(\omega_0,\omega_0+d\omega_0)$. V nejjednodušším případě lze předpokládat, že rozdělení je symetrické vzhledem k maximální hodnotě na frekvenci ϖ_0, má tvar zvonovité funkce a jeho šířka je charakterizována veličinou $\Delta\varpi$ (viz obr. 4.4).

Je-li nyní například frekvence radiofrekvenčního pole $\omega=\varpi_0$, jsou v rezonanci pouze spiny v úzké oblasti okolo maxima distribuční funkce $g(\omega_0-\varpi_0)$. Při aplikaci $\pi/2$ pulzu se tato skupina spinů rotací kolem osy y' otočí do směru $-x'$. Ostatní spiny rotují kolem efektivního pole, jehož směr závisí pro každou skupinu na rozdílu $\omega_0-\varpi_0$ (viz obr.4.3.). Po skončení pulzu nebudou tedy obecně orientovány ve směru $-x'$. To způsobí nežádoucí distribuci počátečních podmínek pro další časový vývoj signálu. Jak však bylo ukázáno výše, lze i pro skupiny spinů excitované mimo rezonanci realizovat $\pi/2$-pulz, po jehož skončení mají přibližně směr osy $-x'$. Podmínkou je, aby pro každou skupinu byla splněna podmínka $B_1>>(\omega_0-\varpi_0)/\gamma$. To zřejmě platí, pokud zajistíme, aby $B_1>>\Delta\varpi_0/\gamma$ (tzv. *princip homogenní excitace*).

Po skončení excitačního pulzu je nutno pohyb jednotlivých skupin spinů uvážit odděleně. Výsledný vztah pro M_+ lze získat zřejmým zobecněním rovnice (4.36). Předpokládáme-li homogenní excitaci a $\pi/2$ pulz, je možno psát

$$M_+(t) = M_0 e^{-\frac{t}{T_2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i(\omega_0-\overline{\omega}_0)t} g(\omega_0 - \overline{\omega}_0) d\omega_0 . \qquad (4.38)$$

Integrační meze byly upraveny s ohledem na reálné vlastnosti funkce $g(\omega_0-\varpi_0)$. Magnetizace $M_+(t)$ vyvolá v cívce navinuté na vzorku proměnný magnetický indukční tok. K němu příslušné radiofrekvenční napětí je nazýváno *signálem volné precese* (free induction decay - FID). Jak je vidět ze vztahu (4.38), je signál FID úměrný Fourierovu obrazu funkce $g(\omega_0-\varpi_0)$. Je-li tato funkce například křivkou Lorentzova typu charakterizovanou konstantou T_2' (viz např. [SED78]), je časový útlum popsaný rovnicí (4.38) exponenciální s časovou konstantou T_2^*, pro kterou platí $T_2^{*-1}=T_2^{-1}+T_2'^{-1}$. V pevných látkách popisuje funkce $g(\omega_0-\varpi_0)$ rozdělení rezonančních frekvencí způsobené jadernou dipól-dipólovou interakcí a může být obecně aproximována funkcí Gaussova typu. V této situaci je pak FID neexponenciální. Časový průběh signálu FID nemusí být určen pouze nehomogennitou lokálního magnetického pole. Určitou roli může hrát i šířka pásma rezonančního obvodu, v němž je zapojena cívka se vzorkem, a v některých případech dokonce i šířka pásma přenosu excitační nebo přijímací trasy spektrometru NMR. Pokud je časový průběh amplitudy FID využíván pro měření, je třeba všechny tyto možné vlivy uvážit.



Obr.4.5. Schéma pulzní série ($\pi/2$, $\pi/2$) pro měření relaxační doby T_1

Kromě signálu volné precese, vytvářeného jediným budícím impulzem, je možno kombinací více budících impulzů produkovat řadu dalších nestacionárních signálů, jež lze využít obdobně jako FID a které navíc poskytují principiálně nové možnosti pro měření relaxačních dob. Například aplikací dvojice ($\pi/2$, π) pulzů v časovém odstupu $t_{12} \leq T_1, T_2$ získáme ve stejném čase t_{12} po skončení druhého pulzu nestacionární signál tzv. *spinového echa*. Ze závislosti amplitudy tohoto signálu na časovém intervalu mezi budícími pulzy je možno stanovit relaxační dobu T_2. Přidáním dalších budících pulzů získáme metodu měření T_1, ale i dalších parametrů popisujících dynamiku jaderného systému (blíže viz např. [SED78, PRO89]).

Nestacionární signál FID nám poskytuje v zásadě dvě základní informace o studovaném jaderném systému. Prvou z nich získáme *Fourierovou transformací* časového průběhu signálu, která určí distribuční funkci Larmorových frekvencí (viz 4.38). Studium tvaru této funkce je základem tzv. *NMR spektroskopie*. V důsledku

mikroskopických interakcí v látkách dochází uvnitř jaderného systému k lokálním změnám rezonanční podmínky (4.11). Zajistíme-li dostatečnou homogenitu makroskopických magnetických polí, nemá již funkce $g(\omega_0-\varpi_0)$, tzv. *spektrum NMR*, jednoduchý tvar jako na obr. 4.2, ale je složena z celé řady maxim, jejichž poloha odpovídá příslušné hodnotě lokálního magnetického pole a amplituda počtu jader, na které takové lokálního pole působí. Hlavní předností NMR spektroskopie je její vysoká rozlišovací schopnost a lokální charakter informace. Co do praktické využitelnosti dosáhla spektroskopie NMR vysokého rozlišení vrcholu v kapalinách se standardně dosahovanou relativní rozlišovací schopností řádu 10^{-9}. Tato metoda je dnes jednou z nejdůležitějších analytických a diagnostických metod v organické chemii, biologii a lékařství (viz např. [ENG82, PRO89]). V pevných látkách je dosažitelné rozlišení nižší, řádu 10^{-5}-10^{-6}. Přesto má i zde spektroskopie NMR při studiu mikrostruktury a elektronové struktury své nezastupitelné místo. Některé příklady využití spektroskopie NMR v pevných látkách budou probrány v následujícím odstavci (podrobněji viz [SED78]).

Druhou základní informací, kterou poskytuje FID, je velikost složky z jaderné magnetizace v okamžiku aplikace $\pi/2$ pulzu. Právě této složce jaderné magnetizace je totiž úměrná počáteční amplituda signálu FID (srovnej (4.38) pro t=0). Na této skutečnosti je založeno využití pulzní metody NMR pro měření relaxačních dob T_1 a pro měření nízkých a velmi nízkých teplot (viz odst. 4.2.3.).

Relaxační dobu T_1 je možno měřit například využitím tzv. ($\pi/2$, $\pi/2$) série podle obr. 4.5. Vyjdeme-li ze stavu tepelné rovnováhy, otočí prvý $\pi/2$ pulz magnetizaci M_0 do roviny (x', y') rotující soustavy souřadnic. Následuje signál volné precese, který odezní po čase řádově srovnatelném s T_2*. Tato doba je u látek v kondenzovaném stavu obvykle podstatně kratší než relaxační doba T_1 (srovn. odst. 4.1.4). Po uplynutí doby t_1 aplikujeme $\pi/2$ pulz. Signál volné precese po jeho skončení je úměrný okamžité hodnotě složky z magnetizace $M_z(t_1)$. Opakovanou aplikací pulzní série získáme časovou závislost složky M_z, která je dána vztahem (4.37). Jeho využitím stanovíme snadno relaxační dobu T_1.

4.2.2. NMR v kovech při nízkých teplotách

V tomto odstavci stručně shrneme některé základní představy o hyperjemných interakcích, jejich projevech a možnostech využití pro studium kovů s důrazem na jejich vlastnosti při nízkých teplotách. Výklad bude soustředěn na interakce magnetické. Projevy elektrické kvadrupólové interakce jsou zde méně výrazné, a proto pouze odkazujeme na speciální literaturu [WIN71, ABR61, SLI63]. Protože cílem tohoto textu jsou spíše otázky aplikační, nebudou ani výsledky studia magnetických interakcí diskutovány příliš podrobně. Pro hlubší informaci odkazujeme na výše uvedenou speciální literaturu, případně na úvodní texty [SED78, ENG82, PRO89].

Magnetická interakce jaderného a elektronového spinu pro elektrony ve stavu jiném než stav s má charakter dipól-dipólové interakce, kterou lze popsat spinovým hamiltoniánem ve tvaru

$$\hat{\mathrm{H}}_0^{\,d} = \mathbf{I}\,\hat{a}^d(\mathbf{r}_e)\,\mathbf{s}\ . \qquad (4.39)$$

Veličiny **s** a **I** jsou operátory elektronového a jaderného spinu a $\hat{a}^d(\mathbf{r}_e)$ je symetrický tenzor 2. řádu s nulovou stopou, závislý na vzájemné poloze jádra a elektronu popsané vektorem $\mathbf{r}_e$. Elektrony ve stavu *s* mají nenulovou hustotu pravděpodobnosti výskytu v místě jádra, a proto jejich interakci s jádrem nelze popsat vztahem typu (4.39). S využitím aparátu klasické elektrodynamiky můžeme však pro tutu interakci nalézt vztah

$$\hat{\mathrm{H}}_0^F = a^F \mathbf{I}\,\mathbf{s}\,\delta(\mathbf{r}_e); \tag{4.40}$$

a^F je v tomto případě konstanta. Interakce popsaná takovým hamiltoniánem se nazývá *Fermiho kontaktní interakcí.*

Pro interakci jádra s orbitálním momentem lze odvodit hamiltonián ve tvaru

$$\hat{\mathrm{H}}_0^L = a^L\,\mathbf{I}\,\mathbf{L}, \tag{4.41}$$

kde **L** je celkový orbitální moment dané elektronové slupky. Veličina a^L je v tomto případě úměrná $\langle r_e^{-3}\rangle$, kde r_e je polohový vektor elektronu vůči jádru a naznačené středování se provádí v příslušné slupce.

Z tvaru výše uvedených interakčních hamiltoniánů je zřejmé, že hyperjemnou interakci lze popsat operátorem efektivního magnetického pole $\mathbf{B}_{\mathrm{hf}}$ ve tvaru

$$\hat{\mathrm{H}}_0 = -\gamma\,\hbar\,\mathbf{I}\,\mathbf{B}_{hf}\,. \tag{4.42}$$

Toto pole bývá označováno jako *pole hyperjemné*. Střední hodnotu $\langle\mathbf{B}_{hf}\rangle$ získáme středováním přes všechny elektronové stavy daného systému. Vzhledem k podstatně větším interakčním energiím v systému elektronovém než v systému jaderném je doba života elektronových stavů podstatně kratší než doba života stavů jaderných. Například časové konstanty spin-spinové interakce, které charakterizují dobu života jaderných stavů, se v kovech používaných pro jadernou termometrii při teplotách řádu mK pohybují v oblasti 10^{-4}-10^{-3} s (viz tab. 4.2), zatímco charakteristické doby života stavů elektronových jsou řádu 10^{-12} s [ABR61]. Za těchto okolností lze situaci chápat tak, jakoby se jaderné spiny nacházely v dodatečném efektivním stacionárním poli $\langle\mathbf{B}_{hf}\rangle$, které se skládá s externím polem $\mathbf{B}_0$.

Celkové hyperjemné pole působící na jádra v atomech s více elektrony je dáno součtem řady příspěvků, často s navzájem opačným znaménkem. Například u zaplněných vnitřních *s*-podslupek se příspěvek Fermiho kontaktní interakce (4.40) díky opačné orientaci spinů plně kompenzuje. Tato situace, která je typická pro diamagnetické látky, se však výrazně mění u látek magneticky aktivních. Výměnná interakce elektronů nezaplněných podslupek (např. podslupek 3*d* nebo 4*f* u tranzitivních kovů) s elektrony vnitřních *s*-podslupek se projeví změnou elektronové hustoty *s*-stavů, která závisí na orientaci spinu *s*-elektronů vůči magnetickému momentu magneticky aktivní podslupky. Proto se Fermiho kontaktní interakce jádra s elektrony vnitřních *s*-podslupek dále nekompenzuje. Podrobnějším rozborem lze ukázat, že příspěvek k hyperjemnému poli, vytvářený tímto mechanismem (tzv. výměnné polarizace), je obvykle opačný ke směru celkového magnetického momentu atomu a je v některých případech (např. u kovů 3*d*) příspěvkem dominantním [WAT62].

Pro kovové systémy je charakteristická hyperjemná interakce jader s nelokalizovanými stavy vodivostních elektronů. Uvažujme nejprve interakci s vodivostními elektrony ve stavu *s*. V analogii s výše naznačeným postupem je možno i v případě nelokalizovaných stavů zavést operátor hyperjemného pole, který má podle (4.40) tvar

$$\mathbf{B}_{hf} = -\frac{a^F}{\gamma \hbar}\,\mathbf{s}\,\delta(\mathbf{r}_e). \tag{4.43}$$

Pro stanovení střední hodnoty hyperjemného pole se v tomto případě provádí středování přes všechny stavy vodivostních elektronů; v jednoelektronové aproximaci je popisujeme vlnovou funkcí Blochova typu [KIT76, SED78]. Analyzujeme-li situaci v experimentu NMR, kdy je vzorek umístěn ve vnějším magnetickém poli $\mathbf{B}_0$, a uvážíme-li, že v netransitivních kovech obvykle platí $\mathbf{B}_{hf} << \mathbf{B}_0$, dojdeme ke zřejmému závěru, že podstatnou roli pro změnu rezonanční frekvence NMR (4.11) hraje složka $\mathbf{B}_{hf}$ ve směru pole $\mathbf{B}_{ex}$. Tato složka je zřejmě úměrná magnetické susceptibilitě vodivostních elektronů χ_p .Tato tzv. *Pauliho susceptibilita* je teplotně nezávislou veličinou, což je dáno tím, že ve vodivostním pásu lze excitovat pouze stavy v úzké oblasti $\delta\varepsilon \sim \varepsilon_F T/T_F$ v okolí Fermiho meze. Toto omezení a δ-funkce v operátoru (4.43) se ve výsledku středování

$$\langle B_{hf,z} \rangle = \text{konst.}\,\chi_p \langle\, |u_{\mathbf{k}}(0)|^2 \rangle_F B_0 \tag{4.44}$$

projeví veličinou $\langle\, |u_{\mathbf{k}}(0)|^2 \rangle$, což je hodnota čtverce amplitudy Blochovy funkce v místě jádra, středovaná přes stavy vodivostních elektronů na Fermiho ploše. Popisuje hustotu pravděpodobnosti výskytu vodivostního elektronu v místě jádra. Vztah (4.44) bývá často prezentován ve tvaru:

$$\langle B_{hf,z} \rangle = K B_0, \tag{4.45}$$

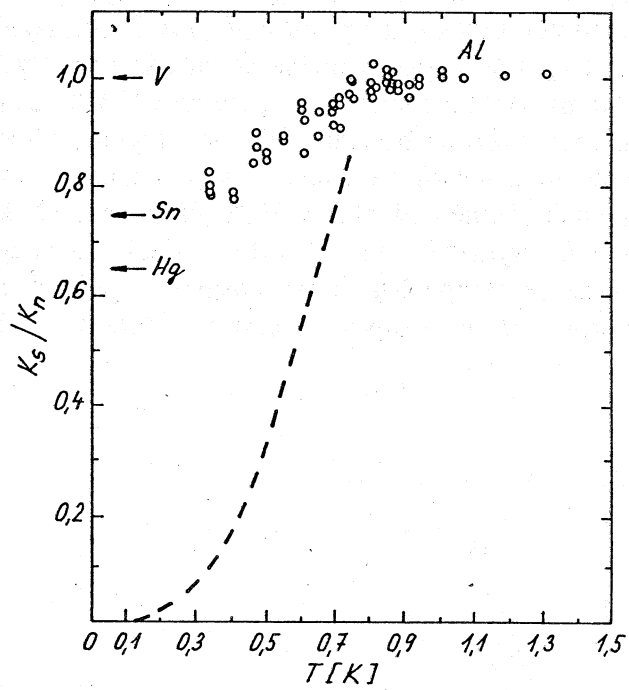
kde se konstanta K nazývá *Knightovým posuvem*. Své jméno získal tento efekt podle W. D. Knighta, který jako prvý zjistil, že se rezonanční frekvence NMR jader ^{63}Cu v kovové mědi liší o 0.23% od rezonanční frekvence jader téhož izotopu v nekovovém CuCl [ABR61]. Podrobnější interpretace Knightova posuvu s cílem stanovit veličinu $\langle\, |u_{\mathbf{k}}(0)|^2 \rangle$ ukazuje, že Knightův posuv v diamagnetických kovech není dán pouze přímou kontaktní interakcí s vodivostními elektrony, ale že určitou nezanedbatelnou roli hraje i polarizace vnitřních zaplněných *s*-podslupek výměnnou interakcí s vodivostními elektrony, tedy efekt obdobný výměnné polarizaci u tranzitivních kovů. Vztah (4.45) potom modifikujeme do tvaru

$$\langle B_{hf,z} \rangle = K(1+R)B_0. \tag{4.46}$$

Hodnota korekční konstanty R roste s rostoucím hmotnostním číslem. Např. pro Na je $R \sim 0.055$ a pro Cu je již $R \sim 0.3$ [ABR61]. Kvantitativní interpretace Knightova posuvu vyžaduje nezávislé měření Pauliho susceptibility, které se dosud podařilo

spolehlivě realizovat pouze v několika málo případech, např. měřením EPR vodivostních elektronů u Li a Na.

Přes tyto potíže se měření Knightova posuvu používá všude, kde je zapotřebí získat informace o stavu vodivostních elektronů nebo obecně volných nositelů náboje. Principiálně důležité poznatky přineslo studium Knightova posuvu i při prověřování představ o mechanismu vzniku supravodivosti jak u klasických kovových supravodičů, tak i v případě vysokoteplotních supravodičů na bázi oxidů. Jako příklad může sloužit měření teplotní závislosti Knightova posuvu jader ^{27}Al v malých částicích hliníku. Ve shodě s teorií je nad teplotou supravodivého přechodu (T_c~0.9 K) Knightův posuv teplotně nezávislý (viz obr. 4.6).

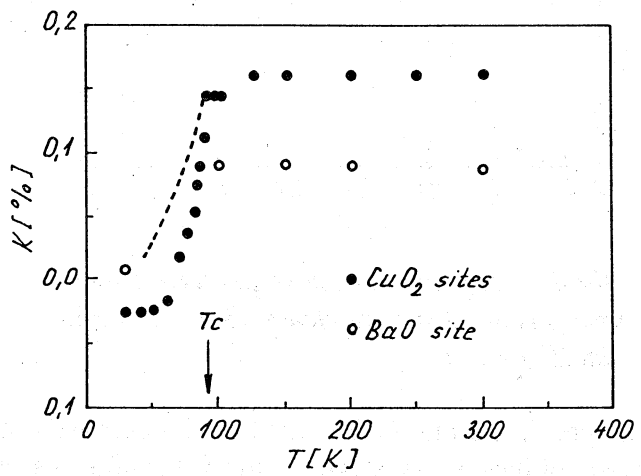


Obr.4.6. Teplotní závislost poměru Knightova posuvu v supravodivém (K_s) a normálním (K_n) stavu

Pokud dochází pod teplotou T_c ke vzniku Cooperových párů a vodivostní elektrony jsou v dobrém přiblížení ve stavu *s*, musí Pauliho susceptibilita, a tedy i Knightův posuv klesat k nule. V obrázku je vynesen poměr velikosti Knightova posuvu pod T_c (K_s) k jeho velikosti nad T_c (K_n) pro zmíněný případ hliníku a mezní hodnoty tohoto poměru pro $T \to 0$ pro vanad, cín a rtuť. Teoretická závislost, odpovídající představě spinového párování podle BCS, je v obrázku vyznačena čárkovaně. Experimentální výsledky, které jsou s teoretickými v jasném rozporu, byly ve své době důvodem pochybností o platnosti BCS teorie, alespoň do doby, než byla pozdějšími měřeními na vzorcích velmi čistého hliníku shoda teorie a experimentu uspokojivě prokázána. V případě vanadu, který patří do skupiny tranzitivních kovů, je slabá teplotní závislost Knightova posuvu pod T_c (viz obr. 4.6) zdůvodněna vysokým orbitálním příspěvkem, který není procesem spinového párování ovlivněn. V případě ostatních kovů,

zvláště hliníku, u nichž se předpokládá orbitální příspěvek velmi malý, se za příčinu poměrně nevýrazného poklesu Knightova posuvu pod T_c považuje rozptyl vodivostních elektronů na nečistotách, eventuálně na povrchu vzorku, neboť u vodivých a supravodivých látek se pro malou hloubku vniku magnetického vf pole používají pro měření NMR vzorky sestávající z velmi malých částic.

Poněkud jiná je současná situace ve velmi aktuální oblasti výzkumu vysokoteplotních supravodičů (VTS). NMR je i zde jednou z často používaných a citovaných experimentálních metod. Ačkoli dosud není mechanismus přenosu náboje a vzniku supravodivého stavu v těchto materiálech ještě plně pochopen, označuje se i zde změna rezonanční frekvence jako Knightův posuv. Typickým představitelem VTS materiálů je nekovová keramická látka $Yba_2Cu_3O_7$ (YBCO). Měření teplotní závislosti Knightova posuvu nad teplotou $T_c \approx 90$ K i pod ní byla provedena jak na jádrech mědi, tak i kyslíku ^{17}O. Zvláště měření na jádrech kyslíku, který má v přirozené izotopové směsi zastoupení pouze asi 4% (viz tab. 4.1), jsou experimentálně velmi náročná. Výsledky měření jsou uvedeny na obr. 4.7. Atomy kyslíku zaujímají ve struktuře YBCO dva typy mřížkových poloh s vazbou buď na měď nebo na barium. Velikost Knightova posuvu nad T_c i jeho průběh pod T_c je v obou polohách různá. Zatímco v polohách vázaných na barium se Knightův posuv chová téměř přesně podle teorie BCS (čárkovaná křivka), je jeho průběh u poloh vázaných na měď výrazně odlišný. Tyto výsledky ukazují spolu s dalšími poznatky (např. výraznou anizotropií Knightova posuvu na jádrech mědi) na značnou složitost teoretické interpretace mechanismu přenosu náboje a vzniku supravodivosti v těchto látkách.

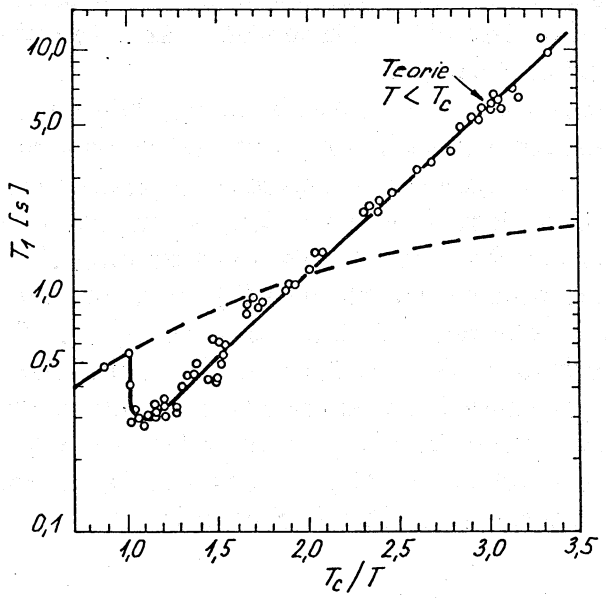


Obr.4.7. Teplotní závislost Knightova posuvu na jádrech mědi ve vysokoteplotním supravodiči YBCO

V paramagnetických kovech se v pozorovaném posuvu resonanční frekvence NMR vůči nekovové diamagnetické látce uplatní navíc již výše zmíněný mechanismus výměnné polarizace vnitřních *s*-podslupek. Jeho příspěvek k hyperjemnému poli je úměrný střední hodnotě magnetického momentu magneticky aktivních atomů, tedy paramagnetické susceptibilitě látky. Ve většině případů je řádově větší než klasický

Knightův posuv a má teplotní závislost odpovídající Curieovu nebo Curieovu-Weissovu zákonu. Podrobněji o těchto otázkách viz [SED78].

Výše uvedená diskuse ukázala, že je Knightův posuv typickou vlastností spekter NMR v kovech a že je jeho hodnota v mnoha případech mírou střední hodnoty hyperjemného pole vytvářeného na jádrech vodivostními elektrony. Fluktuace spinové hustoty vodivostních elektronů v místě jádra (a tedy i fluktuace hyperjemného pole) mohou přispívat k procesům spin-mřížkové a spin-spinové relaxace. V řadě případů, zejména v oblasti nízkých teplot, kde nejsou ve větší míře excitovány fonony, jsou tyto fluktuace dominantním relaxačním mechanismem. Knightův posuv i relaxace jsou pak určeny interakcemi stejného typu a je tedy možno očekávat určitou souvislost.



Obr. 4.8. Teplotní závislost relaxační doby T_1 v hliníku

Z praktického hlediska je zvláště důležité studium spin-mřížkové relaxace. Výpočet relaxační doby T_1 lze opět provést v jednoelektronovém přiblížení za předpokladu, že je stav vodivostních elektronů popsán funkcemi Blochova typu (viz např. [SED78]). V oboru teplot $T \ll E_F/k_B$, avšak za předpokladu vysokoteplotní aproximace v populaci jaderného Zeemanova multipletu $T \gg T_{int}$ (viz odst. 4.1.4), lze mezi Knightovým posuvem K, spin-mřížkovou relaxační dobou T_1 a teplotou odvodit tzv. *Korringův vztah*

$$T_1 K^2 T = \frac{\gamma_e^2}{\gamma_N} \frac{\hbar}{4\pi k_B}, \tag{4.47}$$

v němž jsou γ_e a γ_N elektronový a jaderný gyromagnetický poměr. Vztah (4.47) se často zapisuje ve tvaru

$$T_1 T = \kappa. \tag{4.48}$$

Teplotně nezávislá veličina κ se nazývá Korringovou konstantou.

Protože jsou všechny veličiny ve vztahu (4.47) nezávisle měřitelné, lze jeho platnost snadno experimentálně prověřit. Pokud dochází k nesrovnalostem, je možno uvažovat například o vhodnosti aproximací provedených při odvození vztahu (4.47), o možnostech započtení dalších interakcí a podobně. V tomto smyslu je měření teplotních závislostí spin-mřížkové relaxační doby v oblasti nízkých teplot významným prostředkem studia elektronové struktury látek. V řadě případů bylo experimentálně ověřeno, že teplotní závislost T_1 podle vztahu (4.47) s teplotně nezávislým Knightovým posuvem platí s vysokou přesností v širokém oboru teplot, takže jí lze použít např. pro kalibraci NMR teploměrů (viz odst. 4.2.3). V oblasti velmi nízkých teplot, kdy není splněna podmínka vysokoteplotního přiblížení $T>>T_{int}$,, nelze spin-mřížkovou relaxaci popsat jednoduchou exponenciální závislostí na čase (4.27). Dá se však ukázat, že i zde lze relaxační proces popsat jedinou relaxační konstantou κ.

Pro ilustraci možností, které poskytuje metoda NMR pro studium elektronové struktury látek při nízkých teplotách, lze uvést měření teplotní závislosti T_1 v okolí supravodivého přechodu v klasickém supravodiči, například v hliníku (viz obr. 4.8). Měřené hodnoty relaxační doby T_1 jsou vyneseny v závislosti na teplotě v redukované stupnici T_c/T (T_c je teplota přechodu). V oblasti nad teplotou T_c je teplotní závislost T_1 velmi přesně popsána Korringovým vztahem (4.47). Extrapolace této závislosti pod T_c je v obrázku znázorněna čárkovanou křivkou. Je vidět, že pod T_c se teplotní závislost relaxační doby od Korringova zákona silně odchyluje. Pokles relaxační doby s poklesem teploty se interpretuje jako důsledek divergence hustoty stavů na Fermiho mezi v oblasti supravodivé *energetické mezery* ([KIT76], český překlad str. 368); jde o velmi důležitý experimentální důkaz platnosti teorie BCS. Dá se ukázat, že při teplotě nižší než asi $T_c/2$ je teplotní závislost relaxační doby T_1 dána vztahem [MAS62]

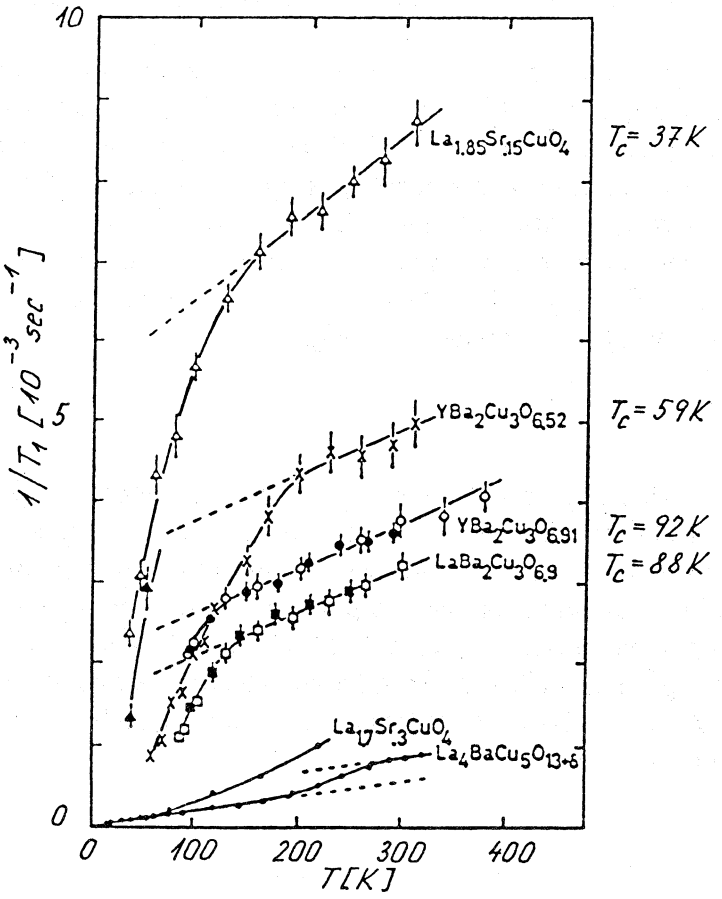
$$T_1 \sim \exp\left(2\Delta/k_B T\right), \tag{4.49}$$

který má charakteristický tvar pro procesy vyžadující aktivační energii [SED78], již v tomto případě představuje energie supravodivé mezery Δ. Jak je vidět z obrázku, je očekávaná lineární závislost $\ln T_1$ na T_c/T velmi pěkně splněna a umožňuje snadné stanovení energie supravodivé mezery. Další příklady užití metody NMR pro studium supravodivého stavu látek je možno najít v práci [WEG71]. V případě vysokoteplotních supravodičů se opět provádějí měření analogická měřením u supravodičů klasických.

Příklad takových výsledků je uveden na obr. 4.9 pro různé materiály, vykazující vysokoteplotní supravodivé přechody. Je vidět, že v oblasti nad T_c se relaxační rychlosti chovají podle Korringova vztahu (4.48), avšak s dodatečným teplotně nezávislým členem.

Dalším důležitým poznatkem je skutečnost, že v porovnání s příbuznými materiály bez supravodivých vlastností (například $La_{17}Sr_{0,3}CuO$, $La_4BaCu_5O_{13,6}$, obr 4.9) je relaxační rychlost v oblasti nad T_c řádově vyšší, přibližně právě o zmíněný teplotně nezávislý příspěvek. Pod T_c je teplotní závislost relaxační rychlosti strmější, než by odpovídalo vztahu (4.49). Je dobře možné, že důvodem je vymizení teplotně nezávislého příspěvku, který byl nalezen nad T_c. Opět je tedy vidět, že výsledky měření relaxačních dob NMR ve vysokoteplotních supravodičích, podobně jako výsledky měření Knightova

posuvu, nastolují problémy a přinášejí výsledky, důležité pro vytvoření modelu vodivosti a supravodivých vlastností těchto moderních materiálů.



Obr.4.9. Teplotní závislost relaxační doby T_1 v některých supravodivých oxidech mědi

4.2.3. Termometrie NMR

V tomto odstavci budou vyloženy základní představy o možnostech, které poskytuje pulzní technika NMR pro měření nízkých a velmi nízkých teplot. Kromě toho budou stručně diskutovány i některé realizační aspekty konkrétních zařízení.

Přestože je *pulzní NMR-teploměr* pouze jedním z možných principů měření teploty v oblasti velmi nízkých teplot (jiné možnosti jsou uvedeny např. v části 5.3), uvidíme v dalším výkladu, že pulzní metoda NMR poskytuje oproti jiným metodám měření řadu výhod, takže v současné době má NMR-teploměr pro měření teplot v milikelvinové a mikrokelvinové oblasti výrazně dominantní postavení.

a) Princip metody

Bezprostředním termometrickým parametrem je jaderná magnetizace M_0. Tu můžeme ve vysokoteplotním přiblížení $T>>T_{int}$ vyjádřit jako $M_0=\chi_0 B_{ex}$, kde χ_0 je statická susceptibilita ve tvaru (4.23). Platnost vysokoteplotního přiblížení v magnetických polích B_0~1 T lze

díky malé hodnotě jaderného magnetického momentu zajistit až do teplot řádu 100 μK (viz odst. 4.1.3). V situaci, kdy je zapotřebí měřit ještě nižší teploty, je nutno použít nižších magnetických polí, což však není pro současnou techniku NMR principiální problém.

Jak již bylo řečeno, signál NMR se projeví na cívce se vzorkem vysokofrekvenčním napětím U. Může se přitom obecně jednat buď o signál stacionární, jehož vlastnosti byly zmíněny v odstavci 4.1.5, nebo o signál nestacionární, diskutovaný v odstavci 4.2.1. V obou případech je amplituda signálu úměrná statické susceptibilitě χ_0. Pro měření v oblasti velmi nízkých teplot se však z důvodů uvedených dále preferuje signál nestacionární. Aplikujeme-li tedy na systém v tepelné rovnováze $\pi/2$-pulz dostatečné amplitudy (homogenní excitace, viz odst. 4.2.1], je maximální hodnota napětí U signálu FID dána vztahem (viz např. [PRO89])

$$U = \overline{\omega}_0 S n \zeta Q \chi_0 B_0, \tag{4.50}$$

kde S je průřez cívky, n je počet závitů, ζ je parametr plnění a Q je činitel jakosti rezonančního obvodu, v němž je cívka se vzorkem obvykle zapojena. Vyjádříme-li susceptibilitu χ_0 ve tvaru (4.23), je vidět, že měření amplitudy signálu volné precese je principiálně absolutní metodou stanovení teploty. V reálném případě je však nepřesnost stanovení některých parametrů ve vztazích (4.50) a (4.23) příliš vysoká, a proto se používá různých způsobů kalibrace. Protože lze všechny parametry v (4.50) a (4.23) považovat za teplotně nezávislé, stačí kalibrace v jediném bodě T_{kal}. Absolutní teplotu potom snadno dostaneme ze vztahu

$$T = T_{kal} \frac{U_{kal}}{U(T)}, \tag{4.51}$$

kde U_{kal} a $U(T)$ jsou velikosti maxima signálu volné precese při kalibrační a měřené teplotě.

Pro kalibraci lze použít buď jiného teploměru (viz část 5.3), nebo využít jinou teplotně závislou veličinu, charakterizující použitý jaderný systém a vzorek. V kovových teploměrných materiálech je všeobecně používanou veličinou jaderná spin-mřížková relaxační doba T_1. Její teplotní závislost lze vyjádřit jednoduchým vztahem (4.48) pomocí Korringovy konstanty κ (viz odst. 4.2.2.), která je v dostatečném teplotním oboru teplotně nezávislá a je stanovena s vyhovující přesností. Problém kalibrace se potom redukuje na problém stanovení relaxační doby T_1; tu lze výhodně měřit pulzními technikami NMR. Z toho vyplývá, že u dané kryogenní aparatury není zapotřebí instalovat další kalibrační teploměr. Tato možnost "vnitřní kalibrace" je významnou předností pulzního NMR-teploměru.

Změříme-li relaxační dobu T_1^{kal}, získáme pomocí (4.48) kalibrační teplotu T_{kal} a vztah (4.51) lze potom přepsat do tvaru

$$T = \frac{U_{kal}}{U(T)} \frac{\kappa}{T_1^{kal}}. \tag{4.52}$$

Přesnost měření teploty je dána přesností hodnoty κ; přesností měření kalibračních veličin T_1^{kal}, U_{kal} a okamžité hodnoty $U(T)$.

b) Konstrukce a parametry NMR teploměru.

Jak je vidět z předcházejícího, je princip měření teplot s využitím pulzní techniky NMR velmi jednoduchý. Vlastní realizace NMR-teploměru je však poměrně složitou úlohou. Poukážeme proto podrobněji na některé problémy a způsob jejich řešení.

V prvé řadě je třeba vybrat optimální teploměrný vzorek. Z hlediska vlastností jaderného systému je vhodné volit jádra s co největším magnetickým momentem a zároveň s nízkou hodnotou spinu a kvadrupólového momentu. Prvý z těchto požadavků vede k vysoké hodnotě statické jaderné susceptibility a tím také k vysoké amplitudě signálu (viz 4.50). Splnění druhého požadavku znamená potlačení kvadrupólových efektů. To se projeví zúžením spektra a prodloužením relaxačních dob, což vede stejně jako v prvém případě ke zlepšení podmínek pro detekci signálu [PRO89]. Optimální je zřejmě systém jader se spinem I=1/2. Dalším kritériem, které se vztahuje k teploměrnému materiálu, je požadavek na co nejdelší a pokud možno teplotně nezávislou spin-spinovou relaxační dobu T_2. Ta určuje (spolu s nehomogenitou statického pole B_0) časový průběh signálu volné precese (viz odstavec 4.2.1). Čím delší je relaxační doba T_2, tím delší signál volné precese lze získat zlepšením homogenity vnějšího pole (to znamená zúžením šířky funkce $g(\omega_0-\varpi_0)$). To je důležité pro dosažení potřebné přesnosti a reprodukovatelnosti měření. Amplitudu signálu volné precese nelze principiálně měřit okamžitě po skončení $\pi/2$-pulzu. V té době je vstup přijímače měřící aparatury zablokován ochranou proti přetížení budícím pulzem (jeho velikost může dosahovat až 100V na vstupní impedanci přijímače 50 Ω). Doba, kterou potřebuje přijímač k dosažení provozní citlivosti řádu 1 μV (tzv. *mrtvá doba*), je běžně (10-100) μs. Za tuto dobu se nesmí amplituda signálu FID příliš snížit, nebo alespoň musí být snížení amplitudy teplotně nezávislé. Pokud je splněna podmínka $T_2>>\Delta\varpi^{-1}$, relaxační doba T_2 průběh signálu FID příliš neovlivňuje, a pak se také v konečném výsledku neprojeví její eventuální teplotní závislost, která je v řadě případů nepříliš prověřená a závisí kromě jiného i na technologických parametrech přípravy termometrického vzorku. Dalším důležitým parametrem je spin-mřížková relaxační doba T_1. Každé měření teploty pomocí amplitudy signálu FID musí vycházet ze stavu tepelné rovnováhy jaderné magnetizace s mřížkou. Ten je dosažen po uplynutí přibližně pětinásobku relaxační doby T_1 od poslední excitace. Uvažujeme-li tedy o NMR-teploměru pro mikrokelvinovou oblast, může být tato doba pro některé teploměrné materiály neúnosně dlouhá. Například u platiny je Korringova konstanta κ=0.03 sK (viz tab.4.2). Při teplotě 100 μK je tedy relaxační doba T_1=300 s a její pětinásobek 1500 s je na hranicích únosnosti. U mědi, kde je Korringova konstanta mnohem větší, je pětinásobek relaxační doby při stejné teplotě $5.5.10^4$ s. Proto je také měď jako teploměrný materiál v této oblasti teplot prakticky nepoužitelná. Kromě vhodné hodnoty Korringovy konstanty musí být teploměrný materiál dosažitelný ve vysoce čisté formě, neboť již slabé znečištění, například paramagnetickými ionty vzácných zemin, může ovlivnit mechanismus spin-mřížkové relaxace. Není-li dominantním relaxačním mechanismem interakce s vodivostními elektrony, je porušena platnost kalibračního vztahu (4.49) a tím také ohrožena přesnost měření. Díky skin-efektu je dále nutné realizovat vodivé vzorky ve formě prášku nebo svazků tenkých drátků. Nemají-li v teploměrném materiálu vznikat nadbytečné poruchy a mechanická pnutí, která vedou k rozšíření čáry NMR, je třeba

věnovat patřičnou pozornost technologii přípravy vzorku. Na druhé straně se však takovéto provedení teploměrného vzorku projeví pozitivně ve zvětšení povrchu vzorku a tím zlepšení tepelného kontaktu s měřenou lázní (obvykle ^{3}He) a ve snížení ohřevu vzorku vířivými proudy. V neposlední řadě by termometrický vzorek neměl v měřené oblasti vykazovat supravodivý přechod. S uvážením výše uvedených kritérií se jako optimální teploměrné materiály používají měď nebo platina. Některé důležité parametry obou materiálů jsou uvedeny v tab.4.2.

Tabulka 4.2

Izotop	^{63}Cu	^{65}Cu	^{195}Pt
Spin	3/2	3/2	1/2
Jaderný moment (μ_N)	2.23	2.38	0.61
Larmorova frekvence v poli 10^{-2} T (kHz)	113	121	92
Korringova konstanta κ(sK)	1.1	1,1	0.03
Spin-spinová relaxační doba T_2 (μs)	77	79	1100
Obsah v přirozené izotopové směsi (%)	69	31	34

Výhodou mědi je větší jaderný magnetický moment a snazší komerční dosažitelnost v potřebné kvalitě. Nevýhodou jsou dva izotopy s blízkým γ-faktorem a s vysokým zastoupením v přirozené izotopové směsi. Protože v daném poli $\mathbf{B}_0$ mají signály FID obou isotopů blízké frekvence, pozorujeme na časovém průběhu výsledného FID zázněje s frekvencí odpovídající rozdílu Larmorových frekvencí obou izotopů. To poněkud komplikuje proceduru měření. Navíc je třeba uvážit, že relaxační doba T_1 závisí na velikosti γ-faktoru [ABR61]. Při známých hodnotách γ-faktorů však lze provést potřebné korekce a získat reálnou hodnotu T_1 pro každý izotop. Přes řadu uvedených nevýhod se měď jako teploměrný materiál někdy používá, v neposlední řadě i proto, že procedura jaderného chlazení se nejčastěji realizuje právě s mědí (viz část 4.3).

Platina jako teploměrný materiál nemá výše uvedené nevýhody mědi a navíc má některé další výhody, které lze nahlédnout z tab. 4.2. Je to především delší relaxační doba T_2 a vhodnější velikost Korringovy konstanty. Její nevýhodou je menší jaderný magnetický moment a vyšší pořizovací cena. Uvedené výhody však jednoznačně převažují, a proto se v poslední době komerční NMR-teploměry orientují výhradně na použití platiny.

Dalším vážným problémem měření velmi nízkých teplot je požadavek, aby vlastní měření nezatěžovalo nadměrně chladící systém dodatečně přiváděným teplem. V případě NMR-teploměru přicházejí principiálně v úvahu dva tepelné zdroje. Prvým z nich, v praxi obyčejně významnějším, je vlastní jaderný systém. Otočíme-li jadernou magnetizaci radiofrekvenčním pulzem o úhel ϑ z rovnovážné polohy ve směru statického pole $\mathbf{B}_0$, zvýšíme entropii soustavy jaderných spinů a zvýšíme tak její teplotu o ΔT (viz odst. 4.1.3)

$$\Delta T = \frac{T_0}{\cos\vartheta}; \qquad (4.53)$$

$\pi/2$-pulz tedy ohřeje jaderný systém teoreticky na nekonečnou teplotu. Dodané teplo závisí na tepelné kapacitě jaderného systému (viz odst. 4.1.3) a předává se postupně procesem spin-mřížkové relaxace do mřížky vzorku a posléze do chladicí lázně. Přestože není tepelná kapacita jaderného systému příliš vysoká, může být teplo jím dodané pro tepelnou bilanci chladicího zařízení za velmi nízkých teplot velmi nepříjemné. V této situaci dovoluje pulzní technika měření významné snížení dodaného výkonu. Kolmá složka jaderné magnetizace, jíž je úměrný signál volné precese, je při otočení o úhel ϑ dána vztahem $M_+=M_0\sin\vartheta$. Je-li úhel otočení malý, je možno psát

$$M_+ = M_0 \sin\vartheta \sim M_0\vartheta = M_0\gamma B_1\tau \tag{4.54}$$

a zároveň pro dodané teplo (srovnej (4.53))

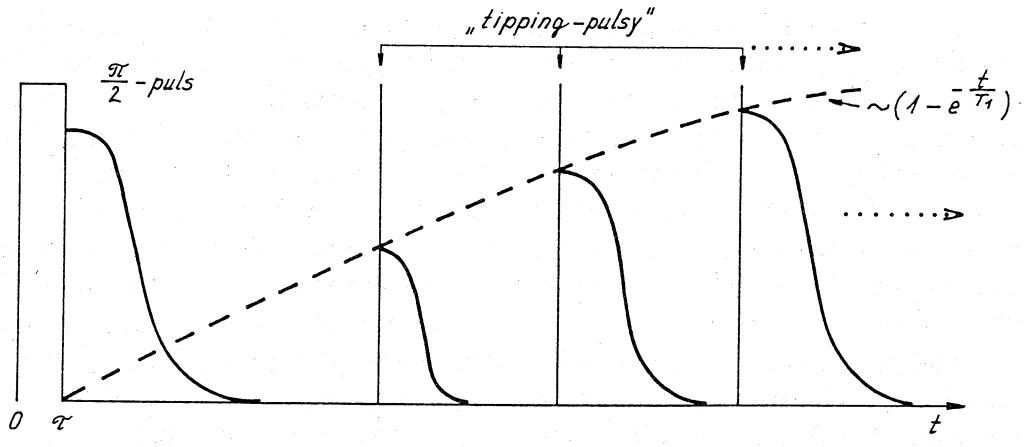
$$\Delta Q \sim (\cos\vartheta)^{-1} \sim \vartheta^2. \tag{4.55}$$

Je tedy zřejmé, že užitím malých úhlů otočení jaderné magnetizace lze teplo dodávané jaderným systémem významně redukovat. Malé úhly otočení se obvykle realisují krátkými, tzv. *tipping-pulzy*. Možnost zkrácení pulzu je však omezena přijatelným poměrem signál/šum pro detekci signálu volné precese, protože i kolmá složka magnetizace se při zkrácení pulzu podle (4.54) významně zmenší. Tuto nevýhodu však v oblasti nízkých teplot obvykle dostatečně kompenzuje vzrůst magnetizace s klesající teplotou podle vztahu (4.23). Další výhodou použití tipping-pulzů je možnost podstatného zkrácení doby potřebné pro měření relaxační konstanty T_1. Při použití metod měření popsaných výše je vždy nutno vycházet z ustáleného stavu. Pulzní sekvenci, např. ($\pi/2$, $\pi/2$) nelze tedy opakovat rychleji, než po uplynutí doby $5T_1$. Proměření závislosti (4.37) bod po bodu je potom, i při kalibračním měření při vyšších teplotách, časově velmi náročné a přináší další nároky na stabilitu chladicího zařízení. Užití tipping-pulzů principiálně umožňuje (při příznivém poměru signál/šum) proměření celé relaxační závislosti během jediné $\pi/2$-excitace.

Časové schéma metody je uvedeno na obr. 4.10. Po úvodním excitačním $\pi/2$-pulzu následuje FID, jehož maximální amplituda je úměrná M_0. Tento signál odezní po době několika T_2 (viz diskuzi k rovnici (4.38)).

Vzhledem k tomu, že podle předpokladu platí $T_2^* << T_1$, je možno vzájemnou orientaci jaderných momentů v čase t_1 znázornit klasickou představou uvedenou v pravé části obr. 4.10. Krátký pulz v tomto okamžiku pootočí spinový "kužel" o malý úhel, například kolem osy y', a vytvoří kolmou složku M_+, která je úměrná okamžité hodnotě složky magnetizace $M_z(t_1)$; té je uměrná i maximální hodnota signálu FID, který potom následuje (viz obr.4.10). Využitím dostatečného množství tipping-pulzů je možno proměřit celou relaxační závislost. Měřící pulzy ovšem nesmí příliš narušit okamžitý stav jaderné magnetizace tak, aby stále platila relaxační rovnice (4.37). Musí tedy být řádově kratší než délka excitačního $\pi/2$-pulsu. V komerčních zařízeních se měření s tipping-pulzy často využívá, přičemž úhly otočení jaderné magnetizace dosahují pouze několika stupňů. Celkově je možnost využití tipping-pulsů považována za jednu z podstatných výhod, které v oblasti měření velmi nízkých teplot pulzní metodu NMR významně preferují.

Procesy přenosu tepla mezi spinovým systémem a chladicí lázní probíhají s určitou časovou konstantou, která je dána tepelnou kapacitou jaderného systému, mřížky a chladicí lázně a jejich tepelnou vodivostí. Pokud je přenos tepla mezi mřížkou teploměrného vzorku a chladicí lázní s velkou tepelnou kapacitou podstatně rychlejší než přenos tepla mezi jaderným systémem a mřížkou, je možno bez obav aplikovat postupy pro měření jaderné spin-mřížkové relaxace vyložené výše a výsledek měření využít pro kalibraci teploměru. Pokud je však časová konstanta přenosu tepla z mřížky teploměrného vzorku do chladicí lázně srovnatelná se spin-mřížkovou relaxační dobou, jeví pozorovaný proces spin-mřížkové relaxace složitější teplotní závislost, než udává vzorec (4.48). Výsledky měření je potom třeba korigovat. Vzhledem k tomu, že všechny časové konstanty přicházející v úvahu jsou nepřímo úměrné alespoň první mocnině teploty, je obvykle možné při "vyšších" teplotách (10-100) mK provést bez problémů potřebnou kalibraci a při měření nižších teplot použít měření amplitudy signálu volné precese. Při tomto měření, pokud vycházíme ze stavu rovnováhy, není třeba z hlediska přesnosti měření teploty výše zmíněné efekty uvažovat.



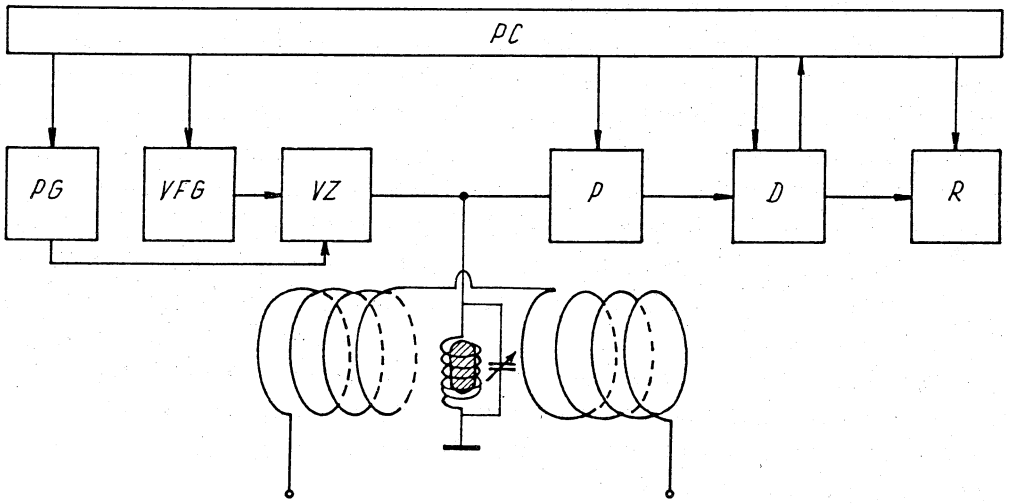
Obr.4.10. Schéma metody měření relaxační doby T_1 při velmi nízkých teplotách

Druhým z principiálních zdrojů dodatečného ohřevu chladicího systému při měření teploty je ohřev použitého kovového vzorku, eventuálně i dalších kovových částí aparatury v okolí měřicí cívky vířivými proudy. Množství dodaného tepla lze v tomto případě odhadnout podle vztahu

$$Q \approx 7.5\sigma\omega^2 R^2 B_1^2 \tau V. \qquad (4.56)$$

Vzorec (4.56) byl odvozen za předpokladu, že práškový vzorek tvoří vzájemně izolované kuličky o poloměru R, menším než hloubka vniku vysokofrekvenčního magnetického pole, objem celého vzorku je V, vodivost částic je σ, radiofrekvenční magnetické pole má amplitudu B_1 a frekvenci ω. Teplo Q dodané do vzorku vířivými proudy je úměrné čtverci pole B_1 a z toho důvodu je výhodné používat co možná

nejmenší amplitudy vf pole. To je ovšem v protikladu k požadavku homogenní excitace a může vést i k ohrožení podmínky řádného formování signálu FID, $\tau << T_2^*$. V praxi je zapotřebí vzít v úvahu konkrétní podmínky a zvolit kompromis. Vliv vířivých proudů v kovových částech aparatury v okolí budící cívky je třeba uvážit již při konstrukci chladicího zařízení a použít zde pokud možno nevodivé materiály. Také tepelné ztráty v samotném materiálu budicí cívky lze optimalizovat výběrem vhodného materiálu (supravodivého drátu).



Obr.4.11. Blokové schéma uspořádání pulzního NMR-teploměru

Blokové schema uspořádání NMR-teploměru je uvedeno na obr. 4.11. Blok VFG je vysokofrekvenční generátor, který produkuje napětí, potřebné pro vytvoření budícího radiofrekvenčního magnetického pole v cívce se vzorkem. Generátor je v kontinuálním provozu s výstupním napětím řádu 1V. PG je pulzní generátor, který vytváří stejnosměrné pulzy na úrovni TTL pro klíčování výkonového zesilovače VZ, který produkuje vlastní budicí pulzy na úrovni okolo 100 W. Symbolem P je označen přijímač signálu NMR se vstupní citlivostí přibližně 1 V a šířkou pásma řádu 100 kHz. Zisk přijímače je obvykle asi (50-60) dB. D značí detektor s A/D převodníkem pro účely digitálního zpracování signálu. R je výstupní registrační zařízení, například zapisovač nebo tiskárna. Celá aparatura je obvykle řízena počítačem, který zajišťuje koherentnost provozu a produkuje potřebné synchronizační pulzy, zpracovává signál a poskytuje výsledky měření v požadované formě. Vzorek je obvykle umístěn v cívce jednocívkového spinového detektoru [SED78] (někdy se však též používá uspořádání se zkříženými cívkami). Jako zdroj vnějšího statického magnetického pole $\mathbf{B}_0$ je ve schematu naznačena cívka na zdůraznění rozdílu mezi NMR-teploměrem a spektrometrem NMR, kde je statické pole realizováno supravodivým solenoidem se snahou o maximální hodnotu a homogenitu $\mathbf{B}_0$.

Měření nízkých teplot se naopak z principiálních důvodů realizuje v nízkých magnetických polích s nepříliš vysokými požadavky na homogenitu. Často se užívá cívky Helmholtzova typu umístěné vně vlastní chladicí lázně (ve speciálním uspořádání s ohledem na omezený prostor). Návrhu cívky je třeba v konkrétním zařízení věnovat dostatečnou pozornost, protože její parametry mohou významně ovlivnit kvalitu celého NMR-teploměru.

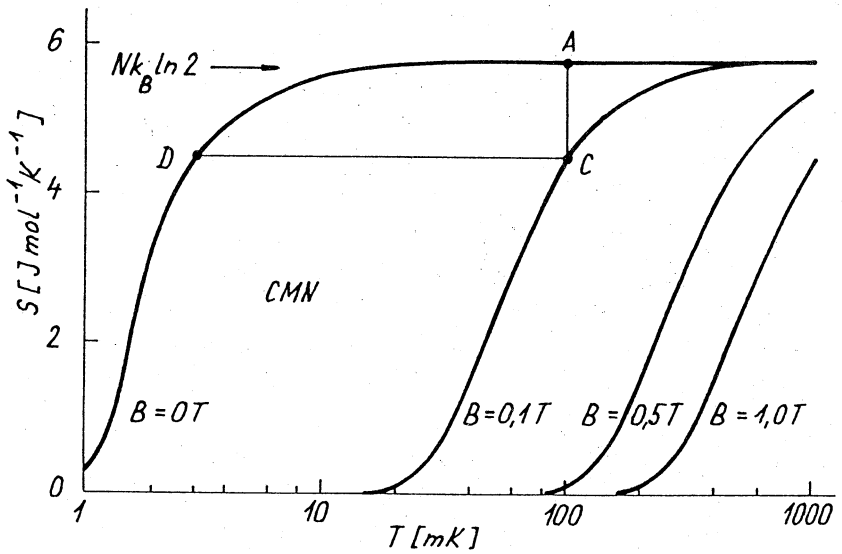
4.3. ADIABATICKÁ DEMAGNETIZACE

4.3.1. Princip a historie metody

Je velmi dobře známo, že při adiabatické expanzi plynu dochází k jeho ochlazení a že je tento jev jednoduchým důsledkem obecných termodynamických zákonů. Díky jejich univerzalitě lze očekávat, že i jiné adiabatické procesy povedou ke snížení teploty; adiabatická demagnetizace paramagnetických soustav je příkladem takového procesu.

Termínem *adiabatická demagnetizace* v užším smyslu se dnes zpravidla rozumí demagnetizace soustavy elektronových momentů paramagnetických solí. Tato metoda byla zavedena v třicátých letech a dlouhou dobu to byla jediná metoda získávání teplot pod 1 K. V současné době se již adiabatická demagnetizace paramagnetických solí užívá málo a nová zařízení se nestavějí. V dnešních rozpouštěcích refrigerátorech ^{3}He-^{4}He se totiž běžně dosahuje teplot do 5 mK, nejnižší dosažená teplota činí 1,9 mK [VER87].

Proces adiabatické demagnetizace se nyní spíše aplikuje na systémy jader v kovových materiálech, kdy hovoříme o *jaderné demagnetizaci*. Tato metoda, užitá ve spojení s rozpouštěním ^{3}He v ^{4}He jako prvním chladicím stupněm, je klíčovým prostředkem k získání teplot v blízkosti 1 mK a nižších. Problematiky adiabatické demagnetizace paramagnetických solí se v našem výkladu dotkneme jen okrajově, použijeme ji zejména k výkladu principu metody; pro podrobnější studium doporučujeme přehledné stati v [LOU74] a [BET76].



Obr. 4.12. Teplotní závislost entropie CMN v různých magnetických polích
T - teplota, S - entropie, B - magnetická indukce

Princip chlazení adiabatickou demagnetizací paramagnetického systému magnetických momentů se dobře ilustruje na grafu závislosti entropie na teplotě a působícím magnetickém poli. Na obr. 4.12 je ukázána teplotní závislost entropie klasického materiálu pro adiabatickou demagnetizaci - monokrystalického vzorku

dusičnanu ceritohořečnatého (CMN) magnetovaného ve směru osy a - při různých hodnotách působícího magnetického pole **B**. Úsečkou CD je znázorněna demagnetizace z počáteční hodnoty magnetické indukce B_i = 0,1 T k úplnému odmagnetování. Počáteční teplota byla v uvedeném případě T_i =100 mK. Z grafu vyplývá, že lze principiálně dosáhnout konečné teploty T_f= 3 mK. K dosažení výchozího stavu v bodě C je třeba vzorek z bodu A izotermicky zmagnetovat v přiloženém poli, rostoucím až do B_i=0,1 T. Magnetizační teplo

$$Q_{mag} = T_i\left[S(0,T_i) - S(B_iT_i)\right], \tag{4.57}$$

které přitom vzniká, musí být absorbováno předchlazovacím stupněm, např. kryostatem s čerpaným heliem nebo rozpouštěcím refrigerátorem, pomocí "sepnutého" tepelného kontaktu.

Entropie S ideálního paramagnetika, tvořeného souborem N_0 kvazivolných magnetických momentů, je dána vztahem (4.25a). Plyne z něho, že proces demagnetizace probíhá izentropicky tehdy a jen tehdy, zachovává-li se poměr B/T. Pro počáteční pole B_i a teplotu T_i, konečné pole B_f a teplotu T_f bude tedy zřejmě platit

$$T_f = \frac{B_f}{B_i} T_i \ . \tag{4.58}$$

Tento vztah selhává pro úplné odmagnetování, tj. pro B_f=0, poněvadž v rozporu s třetí větou termodynamickou připouští dosažení absolutní nuly. Příčinou rozporu je zanedbání interakcí mezi magnetickými momenty. Na magnetické momenty působí ve skutečnosti efektivní pole $\mathbf{B}_{ef}$, které je výsledkem vektorového součtu přiloženého vnějšího pole **B** a vnitřního pole $\mathbf{B}_{int}$, vyvolaného působením ostatních magnetických momentů na uvažovaný moment. Pro jeho kvadratickou střední hodnotu platí

$$\overline{B_{ef}^2} = B^2 + B_{int}^2 \ . \tag{4.59}$$

Vztah (4.58) pak nahradí přesnější rovnice

$$T_f = \left(\frac{B_f^2 + B_{int}^2}{B_i^2 + B_{int}^2}\right)^{1/2} T_i \tag{4.60}$$

- pro dané počáteční podmínky (B_i,T_i) je nejnižší dosažitelná teplota limitována právě velikostí vnitřního pole $\mathbf{B}_{int}$,

$$T_{f,min} = \frac{B_{int}}{\left(B_i^2 + B^2{}_{int}\right)^{1/2}} T_i \ . \tag{4.61}$$

Velikost $\mathbf{B}_{int}$ je dána především dipól-dipólovou interakcí mezi jednotlivými magnetickými momenty. Tato interakce může vést při určité kritické teplotě θ k jejich

magnetickému uspořádání. $\mathbf{B}_{int}$, respektive θ jsou tedy ekvivalentní parametry, charakterizující dolní mez použitelnosti daného materiálu k magnetickému chlazení.

Hodnota $\mathbf{B}_{int}$ je přímo úměrná velikosti magnetických momentů a nepřímo úměrná třetí mocnině jejich vzdálenosti. V případě zmíněného CMN je $\mathbf{B}_{int}$ = 3,7 mT, čemuž odpovídá nejnižší dosažitelná teplota T_f~2 mK. Snížení $\mathbf{B}_{int}$ lze dosáhnout nahrazením části paramagnetických iontů Ce^{3+} chemicky ekvivalentními, avšak nemagnetickými ionty La^{3+}, neboť zvětšení průměrné vzdálenosti mezi magnetickými ionty oslabí jejich vzájemnou interakci. Vzhledem k tomu, že k hodnotě $\mathbf{B}_{int}$ přispívají i jaderné magnetické momenty vodíku v přítomné krystalové vodě, lze dalšího snížení dosáhnout náhradou vodíku deuteriem s menším magnetickým momentem. Takové experimenty byly provedeny na akademickém nízkoteplotním pracovišti v Řeži u Prahy [SAF80]. Při náhradě 95 % ceru lanthanem a (91-95) % vodíku deuteriem bylo dosaženo konečné teploty T_f menší než 0,4 mK.

Vedle klasického CMN bylo pro adiabatickou demagnetizaci používáno mnoha dalších paramagnetických solí; v tabulce 4.3 jsou uvedeny parametry solí používaných nejčastěji.

Tabulka 4.3.

	Paramagnetická sůl	B_{int} [mT]	θ [mK]
CMN	dusičnan ceritohořečnatý $2Ce(NO_3)_3.2Mg(NO_3)_2.24H_2O$	3,7	1,9
CPA	kamenec chromitodraselný $Cr_2(SO_4).K_2SO_4.24H_2O$	10	11,5
FAA	kamenec železitoamonný $Fe_2(SO_4)_3.(NH_4)_2SO_4.24H_2O$	50	50
MAS	síran manganatoamonný $MnSO_4.(NH_4)_2SO_4.6H2O$	80	100

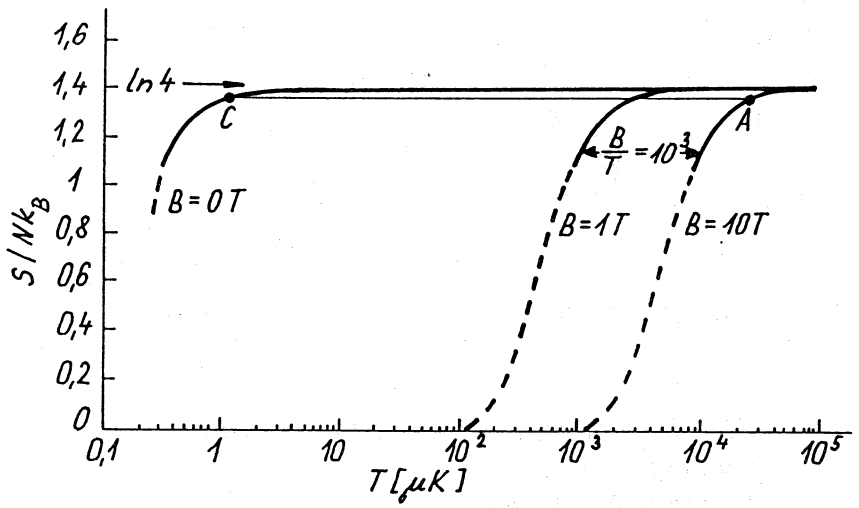
Při teplotách dosahovaných touto metodou (limitovaných B_{int}) se zpravidla tepelné rovnováhy mezi soustavou spinů a krystalovou mřížkou dosahuje bez potíží. Větším problémem může být přenos tepla od vzorku, který potřebujeme ochladit, k chladicí paramagnetické soli.

4.3.2. Jaderná demagnetizace

Jak bylo uvedeno v předchozí stati, je hodnota vnitřního pole B_{int} úměrná velikosti demagnetizovaných momentů. Lze tedy očekávat, že při přechodu od elektronových momentů paramagnetických iontů, jejichž typická velikost činí několik Bohrových magnetonů μ_B, k demagnetizaci jaderných momentů o typické velikosti několika jaderných magnetonů μ_N~μ_B/2000 (viz odstavec 4.1.1), se hodnota vnitřního pole (a tedy i mezní teplota dosažitelná při demagnetizaci) výrazně sníží.

Jednou z nejvhodnějších soustav pro jadernou demagnetizaci je kovová měď, která má dva stabilní izotopy, ^{63}Cu (70 % v přírodní mědi) a ^{65}Cu (30 % v přírodní mědi), s málo odlišnými magnetickými momenty (viz tab. 4.1). Podrobný rozbor ukazuje, že je hodnota B_{int} při známé nejmenší vzdálenosti jader v mědi d=0,256 nm dána přímou dipól-dipólovou interakcí a rovna asi 0,3 mT (podle nejnovějších studií dokonce 0,072 mT [HUI86]), oproti B_{int}=3,7 mT v CMN, kde je nejmenší vzdálenost iontů Ce^{3+} d=0,856 nm.

Skutečná hodnota B_{int}, uplatňující se při demagnetizačním experimentu, však není obecně určena jen přímou dipól-dipólovou interakcí jader. Především je zřejmé, že i malé množství příměsí paramagnetických atomů ve vzorku mědi může značně zvětšit efektivní hodnotu B_{int} a tím ovšem zvýšit i konečnou teplotu T_f v demagnetizačním procesu; na čistotu použitého vzorku mědi jsou tudíž kladeny extrémní požadavky. K efektivní hodnotě B_{int} může dále přispívat i elektrická kvadrupólová interakce (viz odst. 4.1.2), která rovněž ovlivňuje energii jádra v lokálním poli a tím i entropii soustavy jaderných spinů. Při výběru vhodného systému je proto třeba brát ohled i na tuto okolnost.

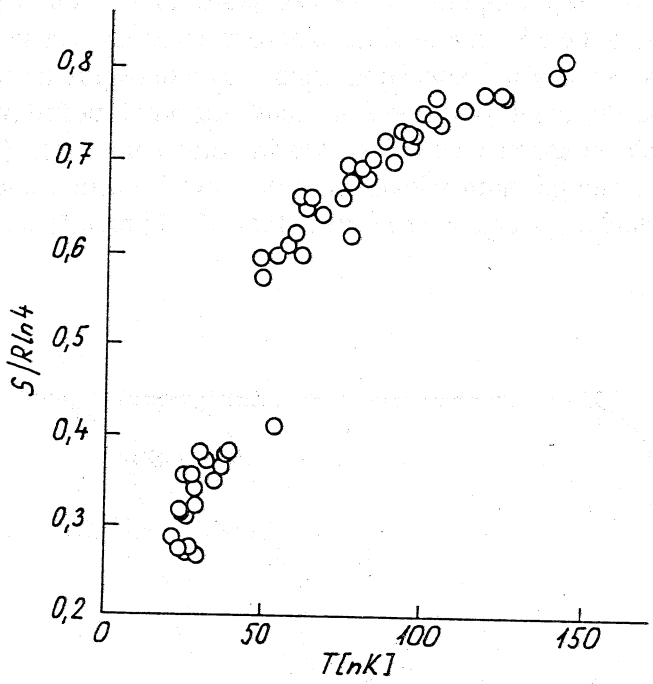


Obr. 4.13. Proces demagnetizace jaderných momentů v mědi
T - teplota, S - entropie, B - magnetická indukce

Na obr. 4.13 je znázorněn proces demagnetizace jaderných momentů v kovové mědi. Jaderný systém dosáhne z počátečního stavu v bodě A (B_i=10 T, T_i=35 mK, tj. $B_i/T_i \approx$300 T/K) adiabatickým procesem bodu C při nulovém vnějším poli, což odpovídá teplotě $T_f \approx$1 μK. Soudobé rozpouštěcí refrigerátory a supravodivé solenoidy umožňují dosáhnout i vyšších hodnot poměru B_i/T_i. Praktickou horní hranicí je patrně $B_i/T_i \approx$2000 T/K, odpovídající B_i=10 T a T_i=5 mK. I za těchto extrémních podmínek dojde při izotermickém magnetování jen k malému snížení entropie z maximální hodnoty S=Nk_Bln4. Tím je omezena chladicí schopnost jaderného demagnetizačního refrigerátoru.

Jak ukazují měření entropie mědi v nulovém vnějším poli, uskutečněná v Helsinkách (obr. 4.14) [HUI86], bylo by možné při vyšších hodnotách B_i/T_i dosáhnout teploty jader T_f až v oblasti nanokelvinů. K tomuto účelu se stavějí vícestupňové refrigerátory, o nichž se zmíníme později (viz odstavec 4.3.3).

V dosavadních úvahách jsme se zabývali pouze teplotou soustavy jader mědi, zanedbávali jsme některé experimentální efekty a procesy přenosu tepla mezi magnetickým jaderným systémem a mřížkou. K těmto jevům patří parazitní přítoky tepla (vedením konstrukčními díly refrigerátoru, zbytkovými plyny a tepelným či radioaktivním zářením), dále ohřev jaderného stupně vířivými proudy a nakonec obtíže přenosu tepla mezi objektem, který chceme chladit, a ochlazenými spiny jader, což je problém spin-mřížkové relaxace (viz odstavec 4.1.4).



Obr. 4.14. Entropie mědi v nulovém vnějším poli (experiment)
T - teplota, S - entropie

Odhlédneme zprvu od procesu relaxace a pro jednoduchost zanedbáme B_{int}. Známe-li parazitní přítok tepla $\dot{Q}$, můžeme odvodit optimální časový interval Δt_{opt} lineární demagnetizace mezi B_i a B_f. Ohřev vířivými proudy je úměrný druhé mocnině časové derivace magnetické indukce $\dot{B}$ s konstantou úměrnosti ζ, která je funkcí elektrického odporu materiálu demagnetizačního stupně a jeho geometrie. Pak lze odvodit rovnici [GYL71]

$$\left(\frac{B_i}{T_i}-\frac{B_f}{T_f}\right)=\frac{\mu_0}{CV}\left(\frac{\dot{Q}\Delta t}{\left(B_i-B_f\right)}+\frac{\zeta\left(B_i-B_f\right)}{\Delta t}\right)\ln\left(\frac{B_i}{B_f}\right), \tag{4.62}$$

kde μ_0 označuje permeabilitu vakua a C Curieovu konstantu podle (4.23), V je objem vzorku. Výraz na levé straně (4.62) lze minimalizovat volbou

$$\Delta t_{opt} = \left(B_i - B_f\right)\left(\zeta/\dot{Q}\right)^{1/2}, \tag{4.63}$$

již odpovídá minimální pokles poměru B/T v průběhu demagnetizace

$$\left(\frac{B_i}{T_i} - \frac{B_f}{T_f}\right)_{min} = \frac{\mu_0\left(\zeta\dot{Q}\right)^{1/2}}{2CV}\ln\left(\frac{B_i}{B_f}\right). \tag{4.64}$$

Konstruktéři demagnetizačních refrigerátorů se snaží omezit $\dot{Q}$ na úroveň nanowattů a ke snížení vlivu vířivých proudů volí co nejmenší příčný (vzhledem k **B**) průřez materiálu jaderného stupně (svazek tenkých izolovaných drátků, prášek, podélně profrézované válce). Snižovat elektrickou vodivost materiálu stupně není vhodné, poněvadž v důsledku Wiedemannova-Franzova zákona by klesla také tepelná vodivost stupně.

V citované optimalizaci rychlosti demagnetizace se neuvažovala dynamika procesu přenosu tepla mezi mřížkou materiálu jaderného stupně, představovanou v kovových materiálech vodivostními elektrony s teplotou T_e, a demagnetizovanými jádry, jejichž souboru připisujeme jadernou spinovou teplotu T_N. Předpokládáme, že ustavení rovnováhy mezi spiny uvnitř souboru (spin-spinová relaxace) probíhá podstatně rychleji než spin-mřížková relaxace (viz odstavec 4.1.4). Význam procesu spin-mřížkové relaxace prokázaly už první experimenty jaderné demagnetizace, při nichž byla jádra mědi ochlazena na submilikelvinovou úroveň, zatímco mřížka a elektrony si zachovaly teplotu desítek milikelvinů.

V kovech je při nízkých teplotách výměna energie mezi jadernými spiny a mřížkou zprostředkována především interakcí s vodivostními elektrony. Tento proces je popsán Korringovým vztahem, charakterizovaným spin-mřížkovou relaxační dobou T_1, respektive teplotně nezávislou Korringovou konstantou κ (viz odstavec 4.2.2),

$$T_l.T_e = \kappa. \tag{4.65}$$

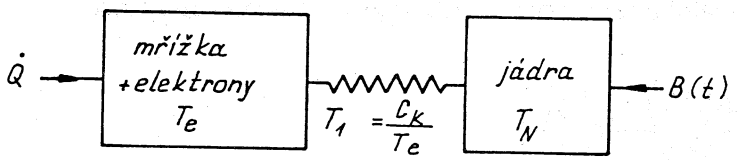
V mědi byla naměřena hodnota κ=0,4 sK v nulovém poli a κ=1,1 sK v magnetickém poli vyšším než B=0,1 mT.

Časová změna jaderné spinové teploty T_N se řídí vztahem (porovnej s (4.27))

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{1}{T_n}\right) = -\frac{\left(\frac{1}{T_n}\right) - \left(\frac{1}{T_e}\right)}{T_1}. \tag{4.66}$$

K reálnému hodnocení demagnetizačního experimentu z hlediska konečného efektu, tj. nejnižší dosažitelné teploty mřížky chladicího media, je třeba vedle spin-mřížkové relaxace uvážit i parazitní přítok tepla $\dot{Q}$, který do chladicího stupně proniká prostřednictvím mřížky, jejíž tepelná kapacita je v uvažované teplotní oblasti

reprezentována výhradně tepelnou kapacitou vodivostních elektronů $C_e=Nk_B\gamma T_e$ (viz obr. 4.15) a je malá. Jejich teplota T_e je tedy velmi citlivá i na malé přítoky tepla.



4.15. Přenos tepla mezi jadernými spiny a mřížkou
$\dot{Q}$ - parazitní přítok tepla, B(t) - časově závislé vnější pole

Tepelná kapacita C_V systému N_0 jaderných spinů v objemu V se v přiblížení "vysokých" teplot ($k_BT>g_N\mu_NB_{int}$) dá vyjádřit ve tvaru (viz (4.26))

$$\frac{C_V}{k_BN_0}=\frac{C}{\mu_0k_B}\frac{B^2+B_{int}^{\ 2}}{T^2} \tag{4.67}$$

a časové změny elektronové a jaderné spinové teploty T_e a T_N jsou popsány soustavou dvou vázaných rovnic, v nichž pro jednoduchost položíme $B_{int}=0$ [BET89]:

$$\frac{\dot{Q}}{N_0k_B}=\gamma T_e\frac{dT_e}{dt}+\frac{C}{\mu_0k_B\kappa}\frac{V}{N_0}B^2\frac{\left(T_e-T_N\right)}{T_N}, \tag{4.68}$$

$$\frac{dT_N}{dT}=-\frac{T_N\left(T_e-T_N\right)}{\kappa}+\frac{T_N}{B}\frac{dB}{dt}. \tag{4.69}$$

Tyto rovnice se řeší numericky. Na obr. 4.16 je znázorněn vypočtený průběh teplot T_e a T_N v mědi pro vzorek s objemem $V=10^{-5}$ m^3 ($N_0=1{,}4$ mol). Pro počáteční a konečné podmínky byly zvoleny hodnoty $T_i=16$ mK, $B_i=2{,}5$ T a $B_f=0{,}05$ T. Magnetická indukce klesala lineárně po dobu $\Delta t=490$ s, stálý parazitní přítok tepla činil $\dot{Q}=10$ nW.

Počáteční hodnotu magnetické indukce B_i volí konstruktér demagnetizačního refrigerátoru podle svých technických a finančních možností a též s ohledem na nutnost magnetického odstínění experimentálního prostoru. Demagnetizaci je třeba zpravidla ukončit v poli $B_f>0$, poněvadž tepelná kapacita jaderného systému (4.67) silně klesá s klesajícím polem, takže i malý parazitní přítok tepla způsobí rychlý nárůst entropie, což se projeví ohřátím jaderného spinového systému. Volíme-li naopak B_f příliš velké, je i teplota T_f vysoká. Existuje tedy optimální hodnota B_f(opt), kterou lze určit z rovnice (4.68). Položíme-li pro jednoduchost $\gamma=0$, dostaneme

$$\frac{T_e}{T_N}=1+\frac{\mu_0\kappa}{CB_f^2}\frac{\dot{Q}}{V} \tag{4.70}$$

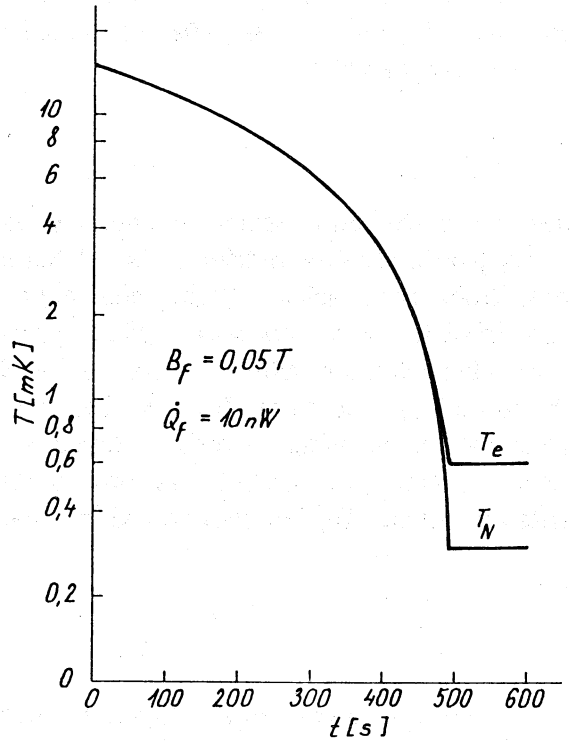
a tedy po dosazení $T_N=T_iB_f/B_i$ a minimalizaci T_e

$$B_f(\mathrm{opt}) = \left(\frac{\mu_0 \kappa \dot{Q}}{CV}\right)^{1/2}. \tag{4.71}$$

Pro minimální teplotu mřížky pak platí

$$T_e(\min) = 2\frac{T_i}{B_i} B_f(\mathrm{opt}) = 2T_N(\min), \tag{4.72}$$

což odpovídá i obr. 4.16. Zjednodušené řešení, které jsme zde prezentovali, bývá v soudobých experimentech nahrazeno kompletním výpočtem na počítači, který zpravidla předepíše proměnnou klesající rychlost demagnetizace.



Obr. 4.16. Průběh teploty jader a mřížky 10 cm³ mědi po skončení demagnetizace z 16 mK a 0,6 T (výpočet)
t - čas, T- teplota, $\dot{Q}$ - parazitní přítok tepla

V tabulce 4.2 jsou shrnuty vlastnosti některých kovů z hlediska jejich užití pro jadernou demagnetizaci. Velké hodnoty B_{int} u In a Ga jsou důsledkem kvadrupólové interakce, B_c je kritické pole supravodivého přechodu, hodnota Curieovy konstanty C určuje chladicí výkon. K dosažení nízké elektronové teploty T_e a získání dostatečného chladicího výkonu $\dot{Q}$ by také Korringova konstanta κ měla být co nejmenší - viz vztahy (4.68) a (4.70).

Tabulka 4.2

	Cu	Al	V	Nb	In	Ga	Pt	Tl	Sn
B_{int} [mT]	0,3				310	140			
B_c [mT]		10,5	142	198	29,3	5,1		17,1	30
C [μK]	0,57	0,87	1,91	1,99	1,11	0,59	0,019	0,21	0,015
κ [sK]	1,1	1,8	0,8	0,19	0,09	1,01	0,03	0,006	0,03

4.3.3. Van Vleckova paramagnetika

V roce 1966 navrhl S. A. Altšuler [ALT66] užít pro jadernou demagnetizaci paramagnetika s prvky vzácných zemin, v nichž se díky hyperjemné interakci s elektrony velmi silně projevuje efektivní zesílení magnetických momentů jader. Tato idea vychází ze skutečnosti (zmíněné již v odstavci 4.1.3 a pro případ kovů podrobněji diskutované v odstavci 4.2.2), že se lokální *mikroskopické* pole $\mathbf{B}_0$, působící na jádro v kondenzované látce, liší od pole vnějšího $\mathbf{B}_{ex}$. Obecně lze psát

$$\mathbf{B}_0 = \mathbf{B}_{ex} + \mathbf{B}_{en}, \tag{4.73}$$

kde $\mathbf{B}_{en}$ značí pole vytvořené v místě jádra všemi magneticky aktivními částicemi přítomnými v látce, jejichž stavy jsou ovlivněny vnějším polem. Charakter $\mathbf{B}_{en}$ může být rozmanitý a závisí na konkrétním typu látky. (Podrobněji např. [SED78].) Jeho dominantní součástí však často bývá tzv. *hyperjemné pole* $\mathbf{B}_{hf}$, vytvořené v místě jádra elektrony vlastního atomu, případně lokalizovanými vodivostními elektrony. Například v magneticky uspořádaných látkách je hodnota $\mathbf{B}_{hf}$ obvykle v přímé korelaci se spontánním momentem lokalizovaným na daném atomu, zatímco v paramagnetických systémech je $\mathbf{B}_{hf}$ (v přiblížení, v němž platí Curieův zákon) úměrné magnetickému momentu indukovanému vnějším polem. $\mathbf{B}_{hf}$ lze tedy obvykle vyjádřit vztahem (viz odstavec 4.2.2)

$$B_{hf} = KB_{ex}, \tag{4.74}$$

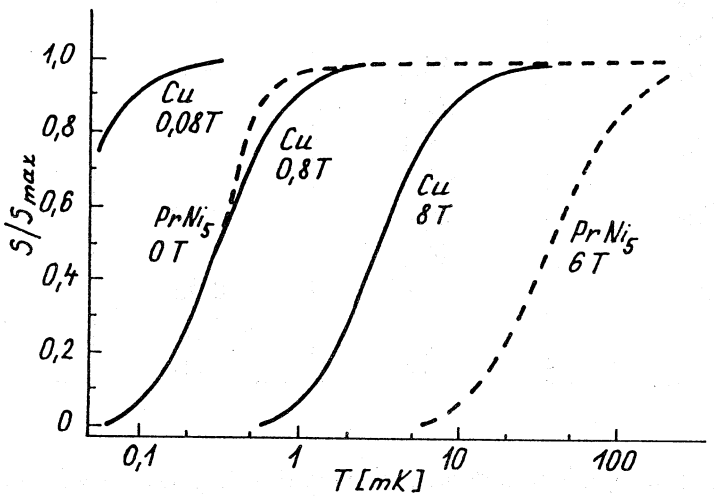
v němž K je bezrozměrná veličina charakterizující "polarizovatelnost" příslušných elektronových stavů vnějším polem. Vztah (4.8) pro energii jádra v magnetickém poli $\mathbf{B}_0$ může být pak pro danou situaci konkretizován na tvar (viz (4.45))

$$E_m = -\gamma\, \hbar m(1+K)B_{ex}. \tag{4.75}$$

Je z něho vidět, že se jádro s gyromagnetickým poměrem γ_N chová jako jádro o gyromagnetickém poměru $\gamma(1+K)$ v přímém působení vnějšího pole $\mathbf{B}_{ex}$. Často se proto v literatuře mluví o (*hyperjemném*) *zesílení jaderného magnetismu*.

V odstavci 4.2.2 byla popsána situace v lehkých diamagnetických kovech, v nichž dominuje interakce jader s vodivostními elektrony vykazujícími Pauliho paramagnetismus. Veličina K, v tomto případě nazývaná *Knightův posuv*, nabývá hodnot řádu 10^{-3}-10^{-2}.

Zcela jiná (a extrémní) situace nastává u paramagnetik obsahujících prvky vzácných zemin se sudým počtem elektronů v částečně zaplněné podslupce 4f. Jak známo (viz např. [KRU69], [VON71]), je podslupka 4f díky stínícímu účinku periferních elektronů v krystalu podrobena jen slabému působení krystalového pole, které nerozrušuje atomové multiplety, a kvantové číslo úhrnného momentu hybnosti J zůstává dobrým kvantovým číslem. Krystalové pole však snímá degeneraci vůči magnetickému kvantovému číslu m_J. V případě sudého počtu 4f elektronů, kdy se neuplatňuje tzv. *Kramersova věta* (viz např. [VON71], může být tato degenerace úplně sejmuta krystalovým polem dostatečně nízké symetrie a základním stavem iontu může být singlet. Vnější magnetické pole (a hyperjemné interakce) však obecně snižují symetrii soustavy; příslušné nediagonální prvky operátoru energie jsou pak nenulové. Zejména při existenci excitovaných stavů o nízké energii může u takových soustav vznikat silný paramagnetismus van Vleckova typu [KRU69], [VON71], někdy silně anizotropní a teplotně nezávislý v nízkoteplotním oboru.



Obr. 4.17. Entropie mědi a $PrNi_5$ v různých magnetických polích
T - teplota, S - entropie

Soustavy uvedených vlastností se nazývají *van Vleckova paramagnetika*. Pro magnetické chlazení se užívají intermetalické sloučeniny těch prvků vzácných zemin se sudým počtem 4f elektronů, u nichž navíc existují ve vysoké koncentraci stabilní jádra s nenulovým magnetickým momentem. Jde o prazeodym, terbium, holmium a thulium. Tyto látky umožňují spojit výhody paramagnetických solí vzácných zemin s jejich vysokou chladicí kapacitou a jaderných kovových chladicích systémů se snadným přenosem tepla mezi jádry a mřížkou. Jejich pomocí se dají dosáhnout teploty T_f blízké ke kritické teplotě T_c přechodu do magneticky uspořádaného stavu. V následující tabulce jsou uvedeny některé studované intermetalické sloučeniny prvků vzácných zemin [ŠEB87]. Dvě extrémní hodnoty zesilovacího faktoru K u slitin s hexagonální strukturou odpovídají dvěma různým směrům vnějšího magnetického pole. Symbolem F, respektive AF je označen typ feromagnetického či antiferomagnetického uspořádání.

Nejčastěji je užívána intermetalická sloučenina $PrNi_5$ s T_f(min)=0,19 mK, a to zejména jako předchlazovací stupeň pro jadernou demagnetizaci mědi [MUE80]. Porovnání teplotní závislosti jaderné entropie mědi a $PrNi_5$ v obr. 4.17 nejlépe ilustruje výhody předchlazovacího stupně s $PrNi_5$ (pro B_i=6 T, T_i=25 mK se dosáhne snížení entropie asi o 78 % v porovnání asi s 3 % dosahovanými v mědi za stejné teploty T_i a v silnějším poli B_i=8 T).

Tabulka 4.4

Sloučenina	Typ krystalové struktury	K	T_f[mK]	T_c [mK]
PrBi	NaCl	9,95	10	10 F
$PrTl_3$	Cu_3Au	17,5	1,5	1 F
$PrCu_6$	$CeCu_6$	14,3	2,7	2,4 AF
$PrCu_2$	$CeCu_2$			54 AF
$PrCu_5$	$CaCu_5$	19,8	4,5	40 AF
		29,1		
$PrPt_5$	$CaCu_5$	14,1	3	
		41,3		
$PrNi_5$	$CaCu_5$	8,1	0,19	0,4 F
		16,4		
$PrBe_{13}$	CsCl	7,7	0,85	0,06 F
$HoVO_4$			2,7	4,5
$TmVO_4$		773	0,1	

V dvoustupňovém jaderném demagnetizačním refrigerátoru v Jülichu [MUE80] se rozpouštěcím refrigerátorem ^{3}He-^{4}He ochlazuje 4,29 molů $PrNi_5$ v poli 6 T. Po demagnetizaci $PrNi_5$ ochladí tento stupeň 10 molů mědi druhého stupně v poli 8 T. Po demagnetizaci mědi druhého stupně byla v experimentálním prostoru dosažena minimální teplota 48 μK, přičemž jádra mědi byla ochlazena na $T_f \approx 5$ μK a mřížka mědi na $T_e \approx 9$ μK. V experimentálním prostoru obdobného dvoustupňového refrigerátoru v Tokiu byla získána minimální teplota 27 μK [ISH84]. Dvoustupňový refrigerátor v Lancasteru [PIC88] má oba stupně z mědi a je užíván k chlazení ^{3}He až do 13 μK. Jaderný demagnetizační refrigerátor v Helsinkách [HUI86, HAK91] obsahuje v prvním stupni 10 molů mědi, v druhém stupni, podstatně menším, se v experimentálním prostoru studovalo jaderné uspořádání v mědi a ve stříbře až do oblasti pikokelvinů.

4.4. ORIENTOVANÁ JÁDRA

4.4.1. Statická orientace radioaktivních jader (NO).

a. Principy metody.

Jak bylo ukázáno v článku 4.1.3, lze na soubor jaderných magnetických momentů v látce aplikovat Langevinovu-Brillouinovu teorii paramagnetismu, přičemž statická magnetizace tohoto souboru je výrazem rovnovážné populace jednotlivých hladin E_m kvazi-Zeemanova multipletu při dané teplotě. S klesající teplotou magnetizace roste, tj. rostou rozdíly v populaci jednotlivých hladin a dochází k postupnému magnetickému uspořádání (orientaci) jaderných momentů. Toto uspořádání je výraznější obvykle až při velmi nízkých teplotách (řádu 10 mK), kdy je daná teplota T srovnatelná s interakční teplotou T_{int}, zavedenou vztahem (4.17). Jestliže jsou uspořádaná jádra radioaktivní, emitují záření, které může být obecně prostorově anizotropní. Studium této anizotropie pak může přinést informace jak o elektromagnetických polích, jež uspořádání jader způsobují, tak o struktuře jader, která dané záření emitují. Uvedená metoda nízkoteplotní jaderné (nukleární) orientace (NO) tak může sloužit jak pro potřeby jaderné fyziky, tak pro studium hyperjemných interakcí a magnetické struktury pevných látek. V posledním případě je radioaktivní jádro využito jako mikroskopická sonda v látce podobně jako v příbuzných metodách - Mössbauerově spektroskopii (viz např.[GON75]) a metodě porušených úhlových korelací (PAC) (viz např.[STE75]). NO je využívána také pro termometrii v oblasti 1-100 mK.

Z jaderné fyziky je známo, že rozpad nestabilních jader je doprovázen emisí záření o určitých energiích. Na obr. 4.18 jsou jako příklad uvedena zjednodušená rozpadová schémata a parametry dvou jader, často užívaných v NO experimentech - ^{54}Mn a ^{60}Co. Je vidět, že jádro ^{54}Mn emituje jedno γ-kvantum o energii 835 keV, kdežto rozpad jádra ^{60}Co je doprovázen emisí dvou γ-kvant o energiích 1173 keV a 1333 keV. Obr. 4.19 pak ukazuje energetické spektrum záření těchto dvou jader při použití detektoru Ge(Li) a běžné spektroskopické elektroniky (viz např. [GOP80]). Intenzita záření o dané energii je pak přímo úměrná ploše příslušné spektrální čáry.

Anizotropie prostorového rozložení intenzity radioaktivního záření orientovaných jader se obvykle popisuje bezrozměrnou veličinou $W(\varphi)$, definovanou vztahem

$$W(\varphi) = I(\varphi, T) / I_{\infty}, \tag{4.76}$$

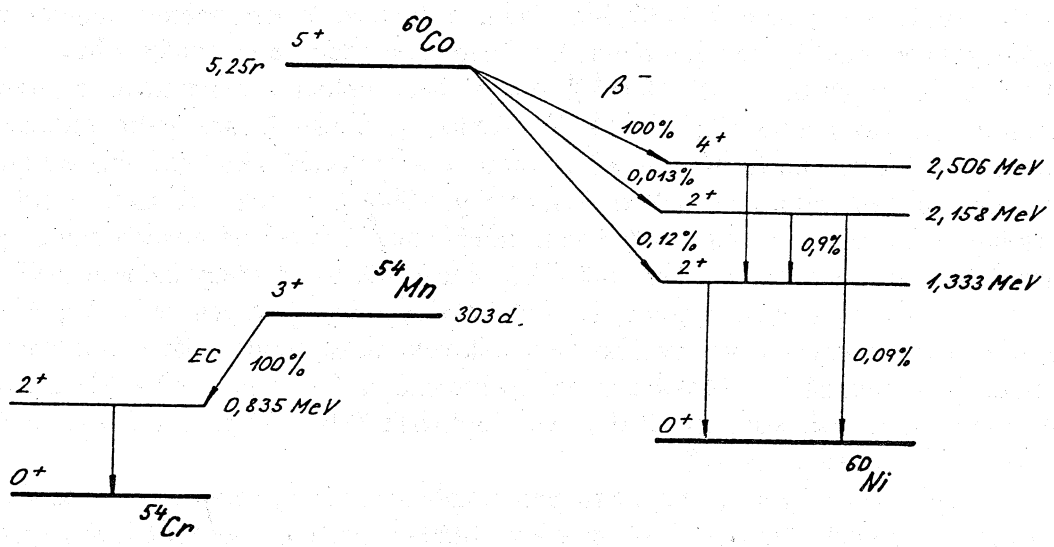
v němž $I(\varphi,T)$ značí intenzitu dané spektrální čáry orientovaných jader při dostatečně nízké teplotě T, měřenou ve směru určeném úhlem φ, a I_{∞} je intenzita této čáry při dostatečně vysoké teplotě, kdy je již záření izotropní.

Odvození prostorového rozložení intenzity záření pro konkrétní soubor orientovaných jader je poměrně komplikované a lze je nalézt například v [KRA86]. I když je v řadě experimentů detekováno i záření α a β [VAN86], zde se omezíme jen na kvantitativní popis záření γ. Připomeňme, že podstata existence anizotropie spočívá v tom, že vyzářením γ-kvanta dochází ke změně spinu I jádra a v důsledku zákona zachování momentu hybnosti má pak vyzářený foton určenou multipolaritu a tím (při dané prostorové orientaci spinu) dánu i prostorovou anizotropii pravděpodobnosti emise.

V případě, že na jádro působí jen magnetické pole $\mathbf{B}_0$, orientované ve směru osy z, je anizotropie $W(\varphi)$ dána vztahem

$$W(\varphi) = 1 + \sum_{\lambda} B_\lambda U_\lambda A_\lambda P_\lambda(\cos\varphi), \tag{4.77}$$

v němž φ je úhel mezi směrem detekce a osou z a sčítací index λ=2, 4,...; ve většině případů jsou členy nenulové jen pro $\lambda \leq 4$.



Obr. 4.18. Rozpadová schémata radioaktivních jader ^{54}Mn a ^{60}Co. Jednotlivé energetické hladiny jsou označeny spinem a paritou (např. 5^+) a odpovídající energií, počáteční stav též poločasem rozpadu. EC - rozpad záchytem elektronu (elektronová konverze), β⁻ - rozpad vyzářením elektronu.

Parametr B_λ popisuje stupeň orientace jader a je dán vztahem

$$B_\lambda = [(2\lambda+1)(2I+1)]^{1/2} \sum (-1)^{(I-m)} \begin{pmatrix} I & I & \lambda \\ -m & m & 0 \end{pmatrix} \rho_m, \tag{4.78}$$

kde $\begin{pmatrix} I & I & \lambda \\ -m & m & 0 \end{pmatrix}$ je Wignerův 3j-symbol, zavedený v algebře skládání momentů hybnosti (viz např. [DAV78]). Snadno lze odvodit, že pro neorientovaná jádra ($\rho_m = \rho_n$ pro všechna m, n) je $B_\lambda = 0$.

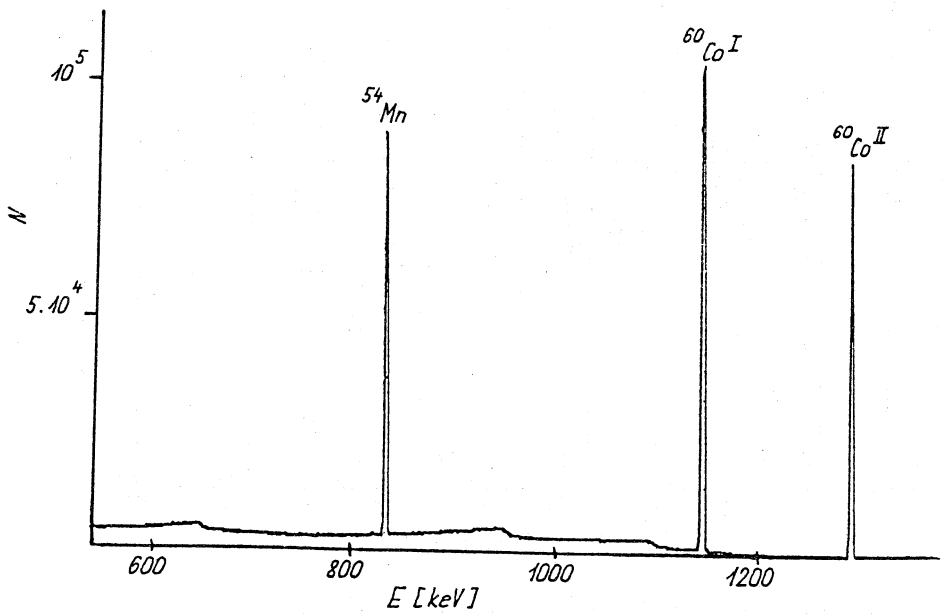
U_λ, A_λ jsou koeficienty, závislé na hodnotách spinu jádra před vyzářením γ-kvanta a po něm, na charakteru emitovaného záření a na parametrech mezistavů, které danému přechodu předcházely. Jejich matematické vyjádření je komplikovanější a lze je nalézt například v [KRA86], kde jsou hodnoty těchto koeficientů pro různé varianty rozpadu jádra a multipolarity záření γ rovněž tabelovány; příklady hodnot U_λ , A_λ jsou pro vybraná jádra uvedeny v tabulce 4.5.

Poznamenejme jen, že U_λ , A_λ jsou také závislé na poměru pravděpodobnosti multipolarit uvažovaného přechodu i přechodů, které mu předcházejí [MAY79].

Tabulka 4.5. Jaderné parametry vybraných radioaktivních izotopů.

Izotop	^{54}Mn	$^{60}Co^{I}$	$^{60}Co^{II}$	^{57}Co
Energie [keV]	834,8	1173,2	1332,5	136,5
U_2	0,828079	0,939374	0,703731	0,874818
U_4	0,417856	0,797724	0,227128	0,580289
A_2	-0,597615	-0,445855	-0,597614	-0,534523
A_4	-1,069046	-0,305820	-1,069046	-0,617214

P_λ jsou Legendrovy polynomy. V případě, kdy jsou λ sudá, W obsahuje jen sudé mocniny $\cos\varphi$. Anizotropie W má tedy kromě rotační symetrie kolem osy z ještě zrcadlovou symetrii vzhledem k rovině kolmé na z. Platí tudíž $W(\mathbf{B})=W(-\mathbf{B})$.*

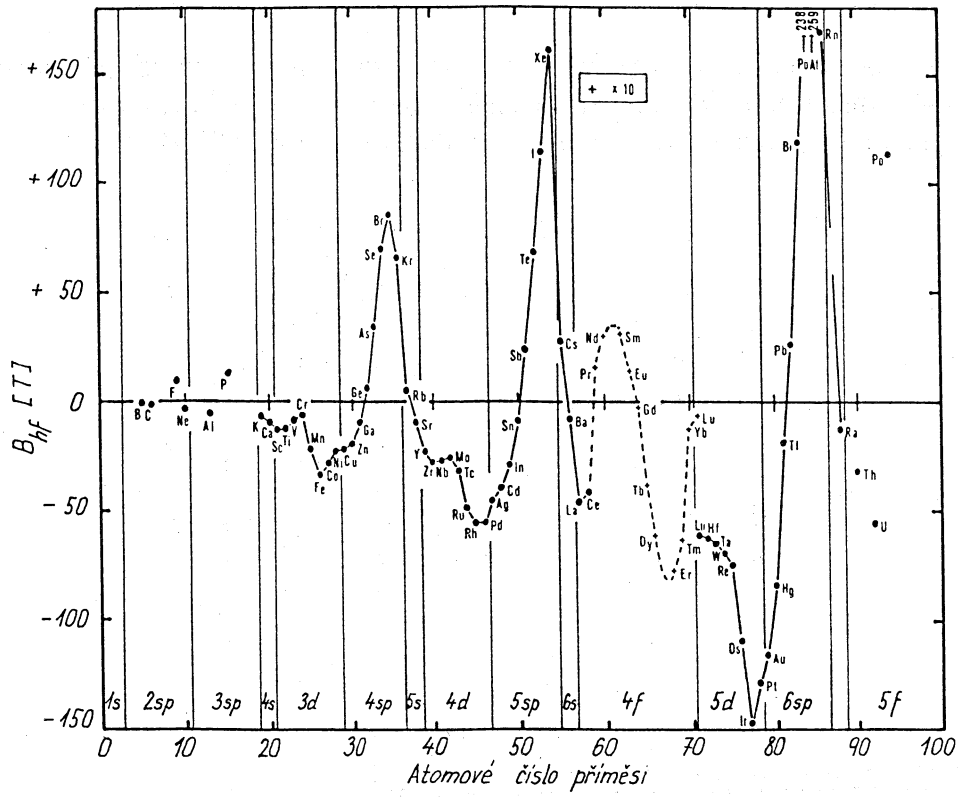


Obr. 4.19. Energetické spektrum záření jader ^{54}Mn a ^{60}Co.
N - počet impulzů v analyzátoru. Položířka čáry je dána energetickým rozlišením spektroskopické trasy. Vlastní položířka záření je o několik řádů menší.

Řádový odhad interakční teploty T_{int} ukazuje, že je při standardních hodnotách jaderných momentů (viz tabulka 4.1) a teplotách řádu 10 mK (dobře dosažitelných rozpouštěcími refrigerátory) pole $\mathbf{B}_0$, potřebné pro znatelnou orientaci, řádu 10 T.

* Tato skutečnost je důsledkem zachování parity v rozpadu γ a neplatí například při rozpadu β.

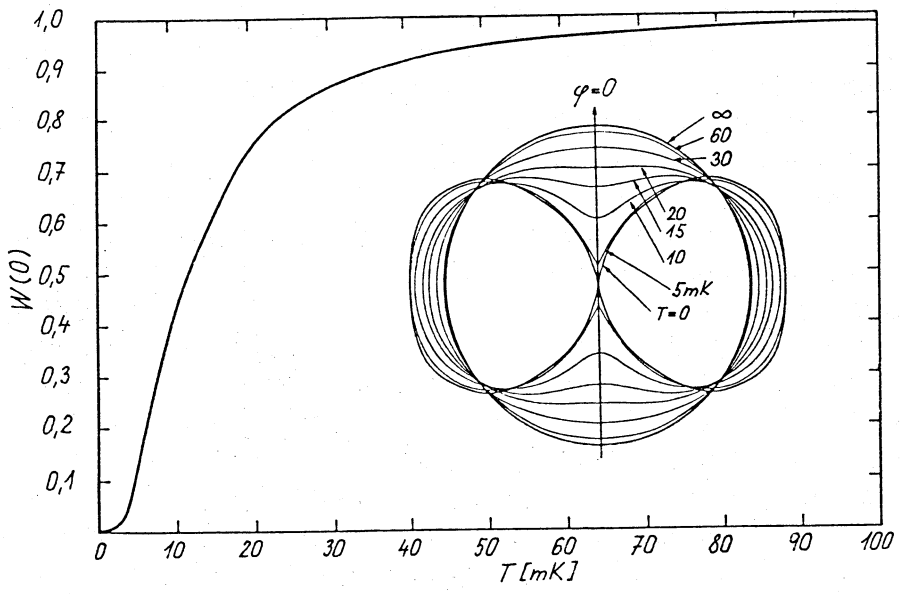
V reálných experimentech lze uvedený požadavek splnit v zásadě dvěma způsoby, přičemž oba berou v úvahu skutečnost, zmíněnou již v odstavci 4.1.3 a podrobněji vyšetřovanou v části 4.2.2, že se totiž v kondenzované látce lokální magnetické pole $\mathbf{B}_0$, působící na jádro uvnitř zkoumaného materiálu, liší od makroskopického pole $\mathbf{B}_{ex}$. V diamagnetických látkách (srovnej odstavec 4.2.2) se veličiny $\mathbf{B}_0$ a $\mathbf{B}_{ex}$ liší velmi málo. V těchto případech, kdy je nutné vytvořit potřebné magnetické pole dostatečně silnými (zpravidla supravodivými) magnety, mluvíme o jaderné orientaci *hrubou silou*. Do současné doby byla realizována řada takových experimentů, především pro potřeby jaderné fyziky [BRE86].



Obr. 4.20. Hyperjemné pole na příměsích v Fe (dle [STO86]).

Mnohem častěji se využívá skutečnosti, že v magneticky uspořádaných látkách nebo v paramagnetikách působí na jádra magneticky aktivních i neaktivních atomů zpravidla velmi silné lokální magnetické pole, dané polarizací elektronových stavů v látce. Jeho hlavní složkou často bývá tzv. *hyperjemné pole* $\mathbf{B}_{hf}$, pocházející od elektronů vlastního atomu, případně od vodivostních elektronů (podrobněji viz např. [SED78]). Měření jaderné orientace se pak realizuje tak, že se atomy studovaných jader substituují do magneticky uspořádané, nejčastěji feromagnetické matrice. Při magnetickém nasycení této matrice působí na jádra výsledné pole, dané vektorovým součtem hyperjemného a vnějšího pole. Toto pole bývá i řádově intenzivnější než pole vnější a jadernou orientaci lze tak studovat i při poměrně slabých $\mathbf{B}_{ex}$. Obr. 4.20 přináší pro ilustraci situace přehled hodnot hyperjemného pole, působícího na jádra různých příměsí v železe při velmi

nízkých teplotách. Obr. 4.21 uvádí dále konkrétní příklad směrových diagramů intenzity záření γ izotopu ^{54}Mn, řídce rozptýleného v niklu, měřených při různých teplotách; pro Mn v niklu je B_{hf}=-32,56 T. Jak je patrné, k největší změně anizotropie W s teplotou nastává ve směru vektoru $\mathbf{B}_0$, tj. pro φ=0. V tomto směru se proto obvykle umísťuje detektor. Na tomtéž obrázku je uvedena i teplotní závislost $W(0)$ pro tento systém.



Obr. 4.21. Závislost anizotropie W záření γ na teplotě pro ^{54}Mn v Ni (B_{hf}=-32,56 T)
Měřeno ve směru vnějšího magnetického pole (φ=0).
Vloženo: úhlové rozložení záření při různých teplotách pro ^{54}Mn v Ni .

Jak bylo uvedeno v odstavci 4.1.2, je pro jádra s nenulovým elektrickým kvadrupólovým momentem energie jednotlivých hladin E_m závislá též na interakci jádra s gradientem elektrického pole a je v případě osově symetrického gradientu dána vztahem (4.16). Příspěvek kvadrupólové interakce, který ovlivňuje energii E_m jednotlivých hladin a tedy i jejich rovnovážnou populaci při dané teplotě, evidentně ovlivňuje i hodnotu anizotropie záření W při dané teplotě. Díky tomu, že kvadrupólová interakce porušuje ekvidistantnost Zeemanova multipletu, má anizotropie záření W za přítomnosti kvadrupólové interakce jinou teplotní závislost než v případě čistě magnetické interakce. Fitací změřené teplotní závislosti W pomocí vzorce (4.77) s odpovídajícím tvarem parametrů B lze charakteristiky obou typů hyperjemné interakce s určitou přesností určit.

V monokrystalech magneticky neaktivních (diamagnetických) látek může dojít (při nulovém vnějším magnetickém poli) ke statické orientaci jader jen díky elektrické kvadrupólové interakci. Je vhodné si povšimnout, že v tomto případě platí E_m=E_{-m} a tudíž ρ_m=ρ_{-m}. Střední hodnota magnetického momentu souboru jader je tedy nulová. Nicméně obecně může být B_2, $B_4 \neq 0$, odkud plyne i $W \neq 1$.

b. Experimentální uspořádání a užití

Jak je již patrné z výše uvedeného, experimenty s orientovanými jádry vyžadují laboratoře, které mají jak kvalitní zařízení pro získávání velmi nízkých teplot, tak aparaturu umožňující detekovat a zpracovávat radioaktivní záření. Navíc je nutné, aby byla laboratoř vybavena pro manipulaci s radioaktivními prvky, případně pro jejich přípravu.

Vzorky obsahující radioaktivní jádra vhodná pro jadernou orientaci lze připravovat několika způsoby. Do kovové matrice je možno radioaktivní atomy vpravit difúzí nebo přetavením. Často se vzorek, který již obsahuje vhodné stabilní izotopy, ozařuje tokem tepelných neutronů v reaktoru a záchytem neutronů vhodnými jádry se tak vytvářejí jádra radioaktivní. Poněkud náročnější je implantace iontů s radioaktivními jádry, urychlených na energie 40-100 keV, do příslušné matrice. V matrici však mohou při tom vzniknout poruchy soustředěné kolem implantovaného iontu, které se nemusí podařit odstranit tepelným zpracováním. Na radioaktivní jádra v sousedství poruchy pak budou působit poněkud jiné elektromagnetické interakce než na jádra v matrici bez poruch, což ztěžuje vyhodnocení experimentu. O problémech přípravy vhodného vzorku je možno se poučit v [BRE86].

K ochlazení vzorku je užito zařízení pro získání teplot nižších než 10 mK. V současné době je prakticky výhradně užíván refrigerátor na principu rozpouštění ^{3}He v ^{4}He [ROT86], jímž je možno dosáhnout teplot až 3-5 mK a který je dostupný i komerčně. Proti ostatním variantám poskytuje možnost kontinuálního režimu práce při konstantní teplotě (kumulace dat o radioaktivním záření může trvat i několik dní) a celkem snadnou možnost aplikace vnějšího magnetického pole bez ovlivnění chladicího režimu (oproti např. adiabatické demagnetizaci). Důležitým předpokladem úspěšného experimentu je zajištění dokonalého tepelného kontaktu mezi vzorkem, teploměrem a chladicí částí refrigerátoru, protože přenos tepla je při nízkých teplotách díky Kapicově odporu značně ztížen (viz 5.2.4). Vzorek není navíc nutno jen ochladit na počátku experimentu, ale i stále odvádět teplo, uvolňované při rozpadu radioaktivních izotopů. V případě kovových vzorků je nejjistější přímé připájení vzorku k tzv. studenému palci (podložce), spojenému přímo s rozpouštěcí lázní refrigerátoru.

Jak již bylo poznamenáno v předchozím odstavci, vnější magnetické pole je často podstatně menší než hyperjemné pole působící na jádra. I v tomto případě je však $\mathbf{B}_{ex}$ pro většinu experimentů nezbytné, protože je nutno elektronové magnetické momenty, jejichž směr obvykle definuje i směr $\mathbf{B}_{hf}$, uspořádat a tak vytvořit magnetizaci makroskopickou. V praxi to znamená magneticky nasytit feromagnetikum nebo paramagnetikum. $\mathbf{B}_{ex}$ je ovšem nepostradatelné pro NO hrubou silou. K vytvoření $\mathbf{B}_{ex}$ slouží obvykle supravodivý solenoid, umístěný v heliové lázni refrigerátoru. V tom případě lze studovat NO jen ve směru osy solenoidu (tj. ve směru $\mathbf{B}_e$), protože masivní vinutí solenoidu brání průniku záření γ, zvláště nízkoenergetického. Tato nevýhoda je odstraněna užitím dvojice supravodivých cívek Helmholtzova typu, umožňujícím detekovat záření γ i ve směru příčném na $\mathbf{B}_{ex}$, ovšem za cenu značné redukce intenzity $\mathbf{B}_{ex}$.

Záření se v daném směru detekuje buď polovodičovými detektory, např. Ge(Li) (energetické rozlišení 1,5 keV při energii 1000 keV, účinnost však jen několik procent), nebo detektory scintilačními, např. NaI(Tl) (energetické rozlišení 5-20 % pro energie do 3 MeV, účinnost přes 50 %). Signál způsobený záchytem kvanta γ v detektoru se dále zpracovává standardní jaderně spektroskopickou elektronikou (předzesilovač, zesilovač,

mnohokanálový analyzátor). Podrobněji je možno se o těchto otázkách poučit např. v [GOP80].

Z takto získaných hodnot anizotropie W lze nalézt s větší či menší vzájemnou vazbou veličiny vystupující v (4.77):

(i) Koeficienty U_λ, A_λ. Jak již bylo poznamenáno, tyto koeficienty bezprostředně souvisí s charakterem jaderných přechodů, které předcházejí a doprovázejí emisi sledovaného kvanta γ. Z jejich experimentálních hodnot pro jednotlivé spektrální čáry měřeného jádra lze tedy ověřit nebo doplnit jeho rozpadové schéma a především v komplikovaných případech přiřadit jednotlivým jaderným hladinám hodnoty spinů a parit a získat informaci o poměru multipolarit záření γ odpovídajících jednotlivým jaderným přechodům. Srovnání těchto veličin s teoretickými výpočty slouží jako významný test správnosti jednotlivých modelů atomového jádra [MAY79].

NO byla také užita pro ověření platnosti základních fyzikálních zákonů. Měřením anizotropie záření β orientovaných jader ^{60}Co bylo prokázáno porušení zákona o zachování parity při rozpadu způsobeném slabou interakcí [WU57].

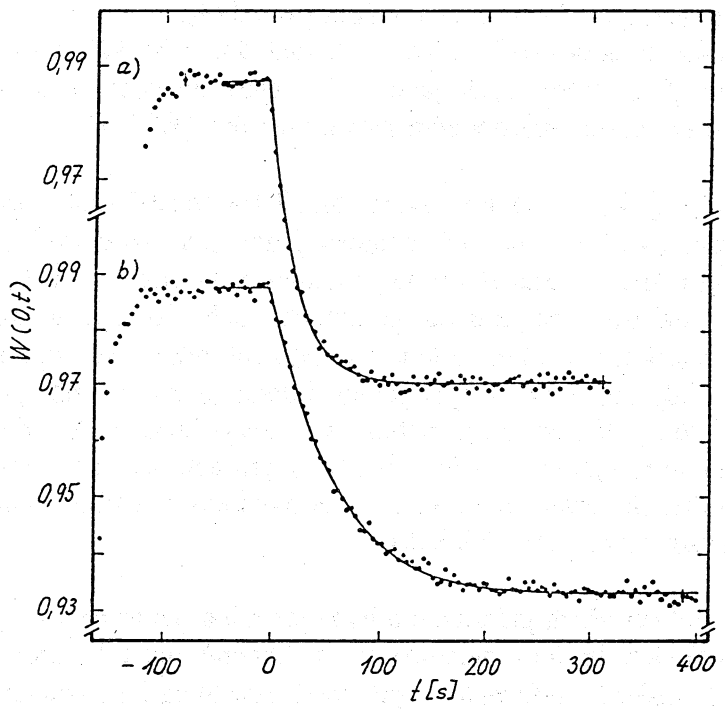
(ii) Veličiny $\mu_{I,z}$, B_{hf}, Q, V_{zz}. Z teplotních závislostí W lze obecně vzato získat součiny $\mu_{I,z}B$ a eQV_{zz} (viz vztah (4.16)) a tak při znalosti jaderných parametrů $\mu_{I,z}$, Q z jiných experimentů získat údaje o parametrech hyperjemných interakcí B_{hf} a V_{zz} v dané matrici. A naopak lze při znalosti hyperjemných parametrů jiného izotopu v dané matrici získat hodnoty $\mu_{I,m}$ a Q například pro krátkodobá radioaktivní jádra. Tyto výsledky jsou zvláště cenné v případě, kdy se jedná o hyperjemné interakce na jádrech příměsí s malými koncentracemi v různých matricích, neboť tyto údaje jsou těžko dosažitelné jinými metodami. Příkladem je systematika hodnot B_{hf} na jádrech příměsí v železe (obr. 4.20), z nichž mnohé poskytla právě metoda NO. Srovnáním s těmito výsledky je možno testovat modely pásové struktury [AKA85].

(iii) Úhel φ. Při znalosti všech jaderných a hyperjemných parametrů v (4.77) a (4.78) se dají z experimentálních hodnot anizotropie W obecně určit hodnoty Legendrových polynomů P_λ, což poskytne informaci o případné nekolinearitě lokálního magnetického pole na studovaném jádře, které obvykle koreluje se směrem magnetického momentu daného atomu vzhledem k vnějšímu magnetickému poli, v jehož směru je umístěn detektor. Například v [TRH90] bylo studováno chování magnetického momentu Mn ve slabém feromagnetiku $Pt_{99}Fe_1$, jehož makroskopická magnetizace je při nízkých teplotách plně nasycena pro vnější magnetická pole ≥1 T. Experiment NO nicméně ukázal, že magnetické momenty Mn jsou nekolineární vzhledem k magnetizaci matrice až do vnějších magnetických polí ≈9 T, pravděpodobně jako důsledek antiferomagnetických vazeb Mn-Fe. Klasická metoda měření makroskopické magnetizace není v tomto případě použitelná, neboť magnetizace příměsi Mn v koncentraci několik ppm by byla zcela překryta magnetizací vlastní matrice.

(iv) Teplota. Jsou-li pro dané radioaktivní jádro v matrici známy všechny jaderné i hyperjemné parametry, lze jaderně orientačního experimentu použít pro absolutní měření teploty. Podrobněji o tom bude pojednáno v odst. 4.4.3.

4.4.2. Jaderná magnetická rezonance a relaxace orientovaných jader.

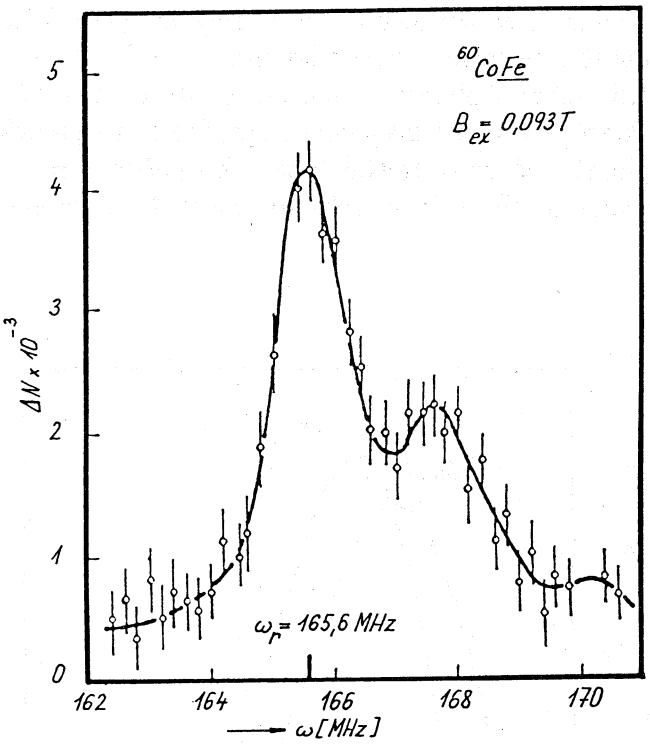
Až dosud jsme popisovali orientovaná jádra v termodynamické rovnováze s mřížkou. Změníme-li náhle teplotu mřížky, bude jaderný systém tuto změnu sledovat s jistým časovým zpožděním, tj. bude docházet k jaderné spin-mřížkové relaxaci (JSMR) k nové termodynamické rovnováze mezi jádry a mřížkou (srov. odst. 4.1.4). Tento jev bývá většinou studován metodou jaderné magnetické rezonance (NMR) (viz odst. 4.1.5 a 4.2.1) a podává informaci o dynamických vlastnostech hyperjemných interakcí, které jsou dány poněkud jinými parametry pevné látky než vlastnosti statické.



Obr. 4.22. Jaderná spin-mřížková relaxace ^{60}Co v železe studovaná metodou termického cyklování.
a. B_{ext}=0,1 T, vyšší rovnovážná teplota=92 mK, nižší rovnovážná teplota=37,8 mK.
b. B_{ext}=1 T, vyšší rovnovážná teplota=90 mK, nižší rovnovážná teplota=36,4 mK (dle [KLE77]).

Metoda NO umožňuje JSMR velmi dobře studovat. Při relaxaci dochází totiž k přeobsazování Zeemanových hladin, což se projevuje také jako časová závislost anizotropie W. Existuje několik variant studie JSMR pomocí NO. Nejspolehlivější se zdá být termické cyklování krystalové mřížky vzorku mezi dvěma teplotami, obvykle zapínáním a vypínáním vysokofrekvenčního ohřevu pomocí vířivých proudů. Je ovšem potřeba zajistit, aby doba, za kterou se nová teplota mřížky ustálí, byla podstatně kratší než následná JSMR, a perioda cyklování byla naopak podstatně delší než JSMR.

Anizotropie záření v daném směru se pak měří v závislosti na čase, synchronně s termickým cyklováním mřížky. Na obr. 4.22 je příklad takového experimentu pro ^{60}CoFe při dvou různých hodnotách vnějšího pole.



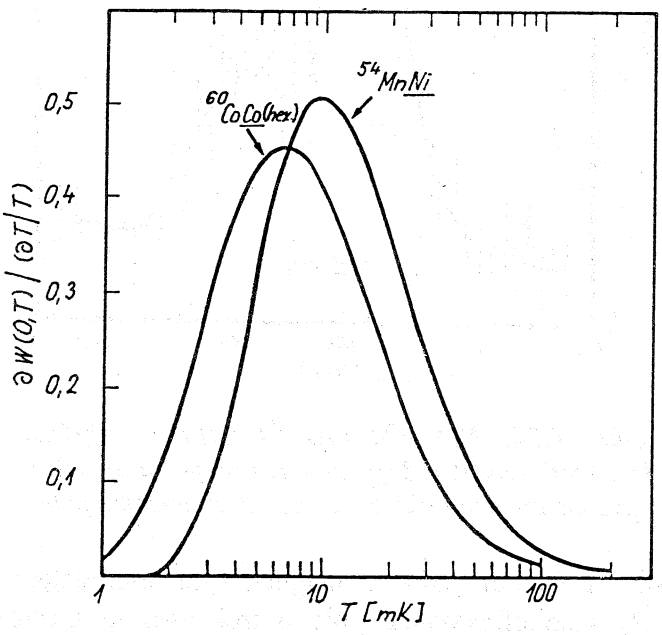
Obr. 4.23. NMR/OJ pro ^{60}Co:(Fe+1 at.%Co) T=10 mK (dle[ROT86]). N - rozdíl počtu impulzů s působením a bez působení vysokofrekvenčního pole

Aplikujeme-li na soubor jader s magnetickým momentem $\mu_{I,z}$ v statickém magnetickém poli $\mathbf{B}_0$ vysokofrekvenční pole o frekvenci ω a intenzitě B_1, dochází k jaderné magnetické rezonanci (NMR) tehdy, jestliže je splněna podmínka Larmorovy precese (4.11). Při NMR dochází k přerozdělování jader na Zeemanových hladinách, k narušení termodynamické rovnováhy jader, a jedná-li se o soubor orientovaných radioaktivních jader, i ke změně původní hodnoty anizotropie W. Měříme-li tedy závislost anizotropie W na frekvenci ω vysokofrekvenčního pole, můžeme jev NMR díky změně W detekovat. Mluvíme o metodě jaderné magnetické rezonance orientovaných jader (NMR/ON). Tato metoda patří k metodám dvojné rezonance a spojuje přednosti metody NMR (viz část 4.2), tj. vysokou přesnost v určení rezonanční frekvence a tím i součinu $\mu_{I,z}B_0$, a vysokou citlivost metody NO s možností studia i velmi zředěných systémů. Podrobnější poučení o metodě NMR/ON lze nalézt v [STO86].

Na obr. 4.23 je příklad výsledku experimentu NMR/ON pro ^{60}CoFe [ROT86]. Je patrné, že z polohy rezonanční křivky je možno určit poměrně přesně součin $\mu_{I,z}B_0$. Satelity v rezonančním spektru, které jsou napravo od hlavní rezonanční křivky, odpovídají těm rezonujícím jádrům, jež mají ve svém nejbližším okolí další atom kobaltu, což poněkud ovlivňuje hodnotu hyperjemného pole na jádře ^{60}Co.

4.4.3. Jaderná orientační termometrie.

Jak již bylo předesláno v odst. 4.4.1, lze vzorek s radioaktivními orientovanými jádry, pro nějž jsou dobře známy jaderné a hyperjemné parametry, použít jako absolutní teploměr. Často bývá užíván systém ^{54}Mn:Ni (T_{int}=13,11 mK - definice T_{int} viz vztah (4.17)), jehož charakteristiky anizotropie W záření byly již uvedeny na obr. 4.21. Dalšími běžně užívanými jaderně orientačními teploměry jsou ^{57}Co:Fe (T_{int}=14,18 mK) a ^{60}Co:Fe (T_{int}=7,97 mK). Užití těchto teploměrů vyžaduje existenci alespoň takového vnějšího magnetického pole, které je schopno magneticky nasytit feromagnetickou matrici Fe nebo Ni (B_{ex}>0,1 T). Teploměr má obvykle tvar fólie nebo plíšku a B_{ex} je aplikováno podél největšího rozměru vzorku, aby nebylo třeba uvažovat demagnetizační pole (viz např. [SED93]).



Obr. 4.24. Závislost citlivosti jaderně orientačních teploměrů ^{54}Mn:Ni a ^{60}Co:hex.Co na teplotě

V případě, že je aplikace B_{ex} obtížná, lze použít ^{60}Co v hexagonálním monokrystalu kobaltu (T_{int}= 6,07 mK). Hexagonální kobalt je totiž výrazně magneticky anizotropní s osou snadné magnetizace ve směru krystalové osy c, podél níž jsou tudíž při nízkých teplotách orientovány elektronové magnetické momenty, určující směr B_{hf}. Tento teploměr lze připravit tak, že se jehlička hexagonálního monokrystalu Co (osa c podél nejdelšího rozměru) nechá ozářit tepelnými neutrony (reakce ^{59}Co+n=^{60}Co).

Na obr. 4.24. je uvedena závislost citlivosti teploměrů ^{54}Mn:Ni a ^{60}Co:hex. Co na teplotě. Je patrné, že největší citlivost je v okolí T_{int}. Bližší informace o jaderně orientační termometrii a charakteristiky dalších užívaných teploměrů lze nalézt v [MAR86].

4.4.4. Dynamická polarizace jader v dielektrikách

Až doposud jsme se zabývali orientovanými jádry, která byla v termodynamické rovnováze s mřížkou (kromě případů JSMR a NMR/ON). Avšak je-li jaderná spin-mřížková relaxace velmi pomalá a jsou-li splněny ještě některé další podmínky, existuje možnost, jak jádra zorientovat i při podstatně vyšší teplotě a jak jejich spinovou teplotu udržet po relativně dlouhou dobu podstatně nižší než je teplota mřížky.

Uvažujme tento modelový případ: Mějme v dielektrické matrici, vložené do vnějšího magnetického pole $\mathbf{B}_{ex}$, paramagnetický ion se spinem S=1/2 a elektronovým faktorem g_e a v jeho blízkosti jádro se spinem I=1/2 a magnetickým momentem $\mu_{I,z}$. Je-li pole $\mathbf{B}_{ex}$ orientováno ve směru osy z, má hamiltonián tohoto systému tvar

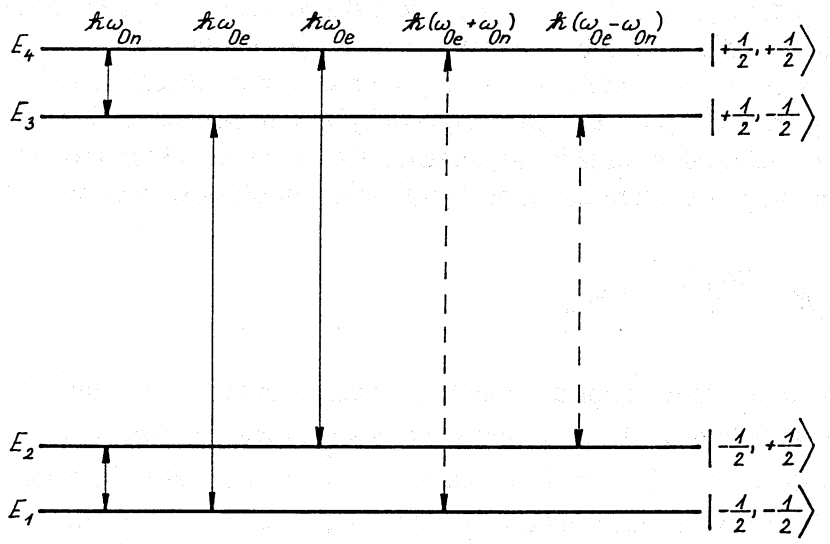
$$\hat{\mathrm{H}} = -g_e \mu_B \hat{S}_z B_0 - \frac{\mu_{I,z}\hat{I}_z}{I} B_0 + \hat{\mathrm{H}}_{dip}. \qquad (4.79)$$

První dva členy popisují interakci magnetických momentů jádra a iontu s magnetickým polem a $\hat{\mathrm{H}}_{dip}$ je dipól-dipólová interakce mezi jádrem a iontem. Neuvažujeme-li zatím $\hat{\mathrm{H}}_{dip}$, mají operátory $\hat{S}_z$ i $\hat{I}_z$ ostré hodnoty a příslušné stacionární stavy lze označit symboly $|S_z,I_z\rangle = |-1/2,-1/2\rangle$, $|-1/2,+1/2\rangle$, $|+1/2,-1/2\rangle$ a $|+1/2,+1/2\rangle$ s vlastními energiemi E_1, E_2, E_3 a E_4 (viz obr. 4.25.). Harmonicky proměnné vysokofrekvenční pole o frekvencích ω_{0e} a ω_{0n} může budit přechody mezi hladinami (1) - (3), (2) - (4) ($\hbar\omega_{0e} = g_e\mu_B B_0$) a (1) - (2), (3) - (4) ($\hbar\omega_{0n} = \mu_{I,z}B_0/I$) (tzv. dovolené přechody). Kromě malé změny vlastních energií způsobí dipól-dipólová interakce smíšení výše uvedených neporušených vlastních funkcí, takže může docházet i k přechodům mezi hladinami (1)-(4) ($\hbar\omega_1 = g_e\mu_B B_0 + \mu_{I,z}B_0/I$) a (2) - (3) ($\hbar\omega_2 = g_e\mu_B B_0 - \mu_{I,z}B_0/I$) (tzv. zakázané přechody), i když s daleko menší pravděpodobností. (Podrobnější rozbor lze nalézt např. v [ABR82].)

Předpokládejme dále, že jsou paramagnetické ionty výrazně orientovány podél $\mathbf{B}_0$ a jsou tedy obsazeny jen hladiny s energiemi E_1 a E_2. Toho lze díky velikosti elektronových magnetických momentů snadno dosáhnout ochlazením vzorku na teplotu $T \leq 1$ K v magnetickém poli $B_{ex} \approx 1$ T, neboť za daných podmínek odpovídá jejich téměř úplná orientace rovnovážné paramagnetické magnetizaci (srovnej vztah (4.21)). U dielektrických látek s paramagnetickými příměsemi bývá navíc obvyklé, že je spin-mřížková relaxace elektronových magnetických momentů paramagnetických iontů podstatně rychlejší než jaderná spin-mřížková relaxace uvažovaných jader. Aplikované vysokofrekvenční pole o frekvenci $\omega = (g_e\mu_B B_0 \pm \mu_{I,z}B_0/I)/\hbar$ nemůže ani při dost vysoké intenzitě (díky rychlé elektronové spin-mřížkové relaxaci) znatelně ovlivnit rovnovážnou elektronovou magnetizaci. Jelikož však při přechodech indukovaných tímto polem dochází současně ke změně orientace jaderných momentů, které relaxují podstatně pomaleji, dochází k přenosu polarizace z elektronových momentů na jaderné a tato polarizace zůstává po dlouhou dobu zachována i po vypnutí vysokofrekvenčního pole.

V reálné situaci je problém obvykle komplikovanější. Dané jádro může mít ve svém okolí několik paramagnetických iontů, navíc je třeba uvažovat i interakce mezi paramagnetickými příměsemi i mezi jadernými spiny. Teorie i experiment však ukazují, že i v případě, kdy je nutné přejít na mnohačásticový popis úlohy, dochází při působení vf-pole o vhodné frekvenci a intenzitě k přenosu polarizace ze systému paramagnetických

momentů na systém jaderných spinů. Blíže se lze o této mnohačásticové teorii poučit např. v [ABR82].



Obr.4.25. Energetické hladiny páru iontový magnetický moment - jaderný magnetický moment a přechody indukované vf-polem
Plná čára - dovolený přechod, přerušovaná čára - zakázaný přechod. Relaxační přechody nejsou vyznačeny.

Nejčastěji se dynamickou polarizací orientují jádra lehkých prvků, zvláště vodíku. Jako dielektrické matrice s paramagnetickými příměsemi jsou užívány krystalické hydráty, např. $La_2Mg_3(NO_3)_{12}.24H_2O$ (LMN) s příměsí Nd^{3+}, nebo alkoholy a polymery, například 1,2-propandiol s příměsí Cr^{5+}. Takovéto polarizované protonové terče je pak možno ostřelovat částicemi a tak studovat například silné interakce mezi hadrony. Při teplotách $T\approx 50$ mK a vnějším magnetickém poli $B_{ex}\approx 2$ T lze dosáhnout polarizace protonů až 99% s relaxační dobou řádu 100 hodin.

LITERATURA

[AAL73] M. I. Aalto, H. K. Collan, R. G. Gylling, K. O. Nores, A pulsed NMR system for nuclear thermometry below 2 K, Rew. Sci. Instr. **44** (1973) 1075

[ABR61] A. Abragam, The Principles of Nuclear Magnetism, Clarendon Press, Oxford 1961; ruský překlad: Jaděrnyj magnetizm, Mir, Moskva 1963

[ABR82] A. Abragam, M. Goldman, Nuclear Magnetism: Order and Disorder, Clarendon Press, Oxford 1982; ruský překlad: Jaděrnyj magnetizm, Mir, Moskva 1984

[ACA80] V. A. Acarkin, Dinamičeskaja poljarizacija jaděr v tverdych dielektrikach, Nauka, Moskva 1980

[AKA85] H. Akai, N. Akai a J. Kanamori, J. Phys. Soc. Jap. **54** (1985) 4257

[ALT66] S. A. Altšuler, Pisma v ŽETF **3** (1966) 112

[BET76] D. S. Betts, Refrigeration and Thermometry Below One Kelvin, University Press, Cambridge 1980

[BET89] D. S. Betts, An Introduction to Millikelvin Technology, Cambridge University Press, Cambridge 1980

[BLO46] F. Bloch, W. W. Hansen, M. E. Packard, Phys. Rev **70** (1946) 474

[BRE86] W. D. Brewer v Low Temperature Nuclear Orientation, red. N. J. Stone and H. Postma, North-Holland, Amsterdam 1986

[DAV78] A. S. Davydov, Kvantová mechanika, SPN, Praha 1978

[ENG82] J. Englich, J. Pilař, B. Sedlák, Experimentální metody biofyziky II, skriptum, MFF UK 1982

[FEY72] R. P. Feynman, Statistical Mechanics, W. A. Benjamin, New York 1972; ruský překlad Statističeskaja mechanika, Mir, Moskva 1978

[GON75] U. Gonser, Mössbauer Spectroscopy, Springer-Verlag, Berlin 1975

[GOP80] P. M. Gopyč, I. I. Zaljubovskij, Jaděrnaja spektroskopija, Višča škola, Charkov 1980

[GYL71] R. G. Gylling, Acta Polytechnica Scandinavica, **P481** (1971)

[HAM67] R. H. Hammond, G. M. Kelly, Phys. Rev. Lett. **18** (1967) 156

[HAK91] P. J. Hakonen, S. Yin, J. Low Temp. Phys. **85** (1991) 25

[HEC63] R. Hecht, Phys. Rev. **132** (1963) 966

[HEN74] P. Hensel, D. T. Smith, Cryogenics **14** (1974) 121

[HOR89] M. Horvatic, P. Berthier, P. Butund, Y. Kitaoka, P. Segransan, C. Bertier, Physica **C159** (1989) 689

[HUI86] M. T. Huiku, T. A. Jyrkiö, J. M. Kyyäräinen, M. T. Loponen, O. V. Lounasmaaa, A. S. Oja, J. Low Temp. Phys. **62** (1986) 433

[IMA89] T. Imai, T. Shimizu, H. Yasuoka, Y. Ueda, K. Yoshimura, K. Kosuge, ISSP Tech. Report No. 2145 (1989)

[ISH84] H. Ishimoto, N. Nishida, T. Furubayashi, M. Shinohara, T. Takano, Y. Miura, K. Ôno, J. Low Temp. Phys. **55** (1984) 17

[JON66] E. D. Jones, Phys. Rev. **151** (1966) 315

[KIT76] Ch. Kittel, Introduction to solid state physics, John Wiley and Sons, Inc., New York 1976; český překlad: Úvod do fyziky pevných látek, Academia, Praha 1985

[KLE77] E. Klein, Hyperfine Interactions **3** (1977) 389
[KLE85] E. Klein, Hyperfine Interactions **22** (1985) 111
[KLE86] E. Klein v Low Temperature Nuclear Orientation, red. N. J. Stone a H. Postma, North-Holland, Amsterdam 1986
[KOP56] H. Kopfermann, Kernmomente, Akad. Verlagsgesellschaft, Frankfurt/Main 1956 ruský překlad: Jaděrnyje momenty, IIL, Moskva 1960
[KRA86] K. S. Krane v Low Temperature Nuclear Orientation, red. N. J. Stone a H. Postma, North-Holland, Amsterdam 1986
[KRU69] S. Krupička, Fysika ferritů a příbuzných magnetických kysličníků, Academia, Praha 1969
[KUB80] M. Kubota, Nuclear Magnetic Ordering in $PrNi_5$, disertace KFA Jülich 1980
[LOU74] O. V. Lounasmaa, Experimental Principles and Methods Below 1K, Academic Press, London 1974
[LEV59] V. G. Levič, Úvod do statistické fysiky, NČSAV, Praha 1954
[LUT89] H. Luetgemeier, NMR and NQR of HT_c Superconductors, NATO Advanced Study Institute on Physics and Material Science of HT_c, Bad Windsheim, FRG, 13.-26.8.1989, Hyperfine Interactions **59** (1990)
[MAR86] H. Marshak v Low Temperature Nuclear Orientation, red. N. J. Stone and H. Postma, North-Holland, Amsterdam 1986
[MAS62] Y. Masuda, A. G. Redfield, Phys. Rev. **125** (1962) 159
[MAY79] T. Mayer-Kuckuk, Fyzika atomového jádra, SNTL, Praha 1979
[MUE80] R. M. Mueller, C. Buchal, H. R. Folle, M. Kubota, F. Pobell, Cryogenics **20** (1980) 395
[PIC88] G. R. Pickett, Rep. Prog. Phys. **51** (1988) 1295
[PRO89] V. Prosser a kol., Experimentální metody biofyziky, Academia, Praha 1989, kap.7
[PUR46] E. M. Purcell, H. C. Torrey, R. V. Pound, Phys. Rev. **69** (1946) 37
[RAB39] I. I. Rabi, J. R. Zacharias, S. Mällmann, P. Kusch, Phys. Rev. **55** (1939) 526
[ROT86] M. Rotter, B. Sedlák, J. Englich, P. Čížek, M. Finger a P. Malinský, Czech. J. Phys. **B36** (1986) 1331
[SAF80] R. S. Safrata, M. Koláč, J. Matas, M. Odehnal, K. Svec, J. Low Temp. Phys. **41** (1980) 405
[SCH57] R. T. Schumacher, C. P. Slichter, Phys. Rev. 101 (1957) 58
[SCH63] R. T. Schumacher, W. E. Wehse, Phys. Chem. Solids, **24** (1963) 297
[SED78] B. Sedlák, R. N. Kuzmin, Jaderné resonanční metody ve fyzice pevných látek, skriptum MFF UK, SPN, Praha 1978
[SED93] B. Sedlák, I. Štoll, Elektřina a magnetismus, Academia-Karolinum, Praha 1993
[SLI63] Ch. P. Slichter, Principles of Magnetic Resonance, Harper and Row, New York 1963; ruský překlad: Osnovy těorii magnitnogo rezonansa, Moskva 1967
[STE75] R. M. Steffen, K. Alder v The Electromagnetic Interaction in Nuclear Spectroscopy, red. W. D. Hamilton, North-Holland, Amsterdam 1975

[STO86] N. J. Stone v Low Temperature Nuclear Orientation, red. N. J. Stone and H. Postma, North-Holland, Amsterdam 1986

[ŠEB87] J. Šebek, Použití van Vleckových paramagnetických látek na jaderné chlazení, Zpráva FZÚ ČSAV, Řež 1987

[TRH90] M. Trhlík, J. Dupák, B. Sedlák, N. Severijns, W. Vanderpoorten, J. Vanhaverbeke, L. Vanneste a J. Wouters, Hyperfine Interactions **59** (1990) 505

[VAN86] L. Vanneste v Low Temperature Nuclear Orientation, red. N. J. Stone and H. Postma, North-Holland, Amsterdam 1986

[VER87] G. A. Vermeulen, G. Frossati, Cryogenics **27** (1987) 139

[VON71] C. V. Vonsovskij, Magnetizm, Nauka, Moskva 1971

[WAL65] R. E. Walsted, E. L. Hahn, C. Froidewaux, G. Geissler, Proc. Roy. Soc. **A 284** (1965) 499

[WAT67] R. E. Watson, A. J. Freeman, Theory of Electric and Magnetic Hyperfine Interactions in Atoms and Magnetic Compounds, Hyperfine Interactions, ed. A. J. Freeman and R. B. Frankel, Acad. Press, New York 1967

[WEG71] M. Weger, Magnetic Resonance, IVth Int. Symp. on Magnetic Resonance, Rehovoth/Jerusalem, Israel, August 1971, Butterworth and Co., London 1971, s.325

[WIN71] J. Winter, Magnetic Resonance in Metals, Clarendon Press, Oxford 1971

[WU57] C. S. Wu, E. Ambler, R. Hayward, D. Hoppes a R. Hudson, Phys. Rev. **105** (1957) 1413

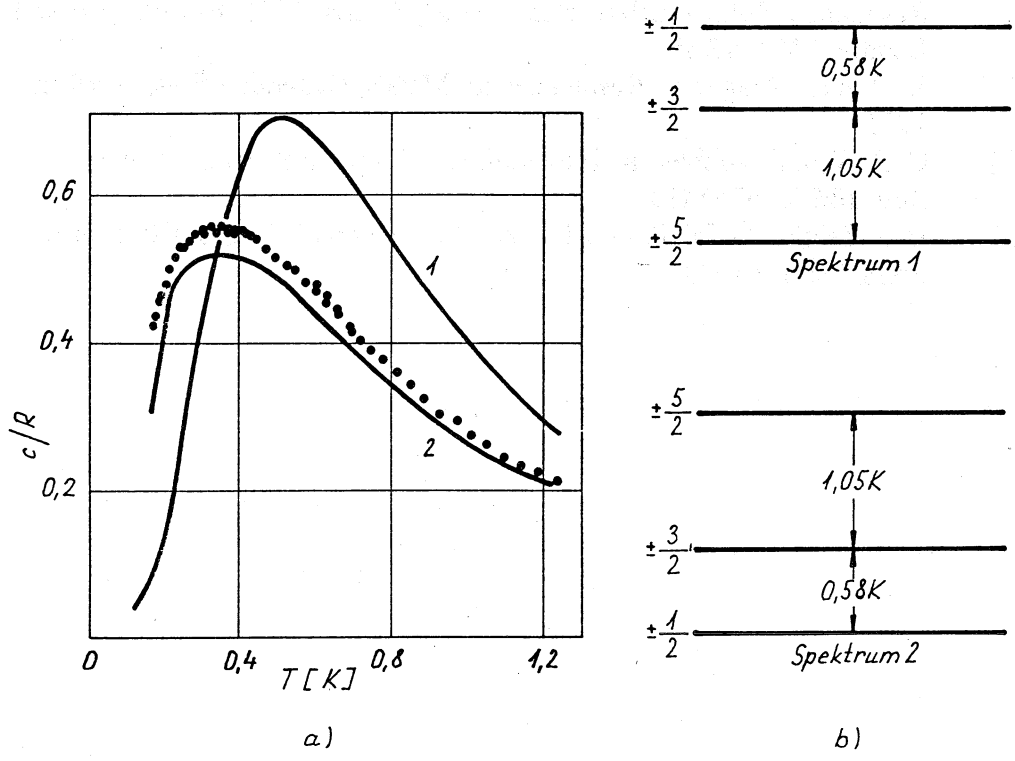
[ZEI73] H. J. Zeigler, G. W. Pratt, Magnetic Interactions in Solids, Clarendon Press, Oxford 1973

5. VYBRANÉ PROBLÉMY FYZIKY PEVNÝCH LÁTEK ZA NÍZKÝCH TEPLOT

5.1. MĚRNÁ TEPLA

Určení teplotní závislosti měrného tepla je základním problémem studia nejrůznějších systémů za nízkých teplot. Tato závislost zpravidla poskytuje i první globální informaci o zkoumaném objektu pro případné další studium speciálními metodami v okolí některé charakteristické teploty. Měrné teplo reaguje na vnitřní změny, na fázové přechody. Z hlediska kvantové teorie charakterizuje teplotní průběh měrného tepla energetické spektrum systému.

Podle Nernstova teorému o nedosažitelnosti absolutní nuly teplot se s přibližováním k absolutní nule měrné teplo soustavy blíží k nule. Ukazuje se, že tento pokles zdaleka nemusí být monotónní a že i při nejnižších dosud dosažených teplotách probíhají v látkách zajímavé procesy, odrážející se také na měrném teple.



Obr. 5.1. Měrné teplo síranu železitomethylamonného
Experimentální údaje o teplotní závislosti jsou znázorněny v (a) body; křivky 1 a 2 jsou vyčísleny z energetických spekter 1 a 2, znázorněných v (b) [ROS65]

Souvislost měrného tepla s energetickým spektrem lze demonstrovat na příkladu síranu železitomethylamonného. Metodou paramagnetické rezonance bylo zjištěno, že základní stav iontu Fe^{3+} sestává ze tří dubletů o energetických vzdálenostech

1,05 a 0,58 K. Jak je patrno z obr. 5.1, teplotní průběh měrného tepla c umožňuje rozhodnout mezi dvěma možnými energetickými spektry [ROS65].

Tepelnou kapacitou C systému nazveme poměr infinitezimálního množství tepla, potřebného ke zvýšení teploty o určitou infinitezimální teplotu, k této teplotě. Tepelná kapacita 1g látky je její *měrné teplo* c:

$$c_x = \frac{1}{m} \lim_{\Delta T \to 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_x \tag{5.1}$$

kde m je hmotnost systému, ΔQ množství dodaného tepla a ΔT odpovídající zvýšení teploty. Index x odráží skutečnost, že měrné teplo závisí na podmínkách ohřevu. Zpravidla jde buď o ohřev při stálém objemu V ($x=V$) nebo při stálém tlaku ($x=P$). Při nízkých teplotách je však rozdíl mezi c_P a c_V velmi malý [JAN80]. Budeme ho v dalším zpravidla zanedbávat a psát

$$c_P \approx c_V = c. \tag{5.2}$$

Tepelnou kapacitu, vztaženou k 1 molu studované látky, nazveme *molárním teplem* c_{mol},

$$c_{mol} = \frac{m}{N_{mol}} c, \tag{5.3}$$

kde N_{mol} je počet molů.

Měrné teplo je jednoduše svázáno s vnitřní energií soustavy a tedy i s dalšími termodynamickými veličinami:

$$c_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_V ; \tag{5.4}$$

u je vnitřní energie a s entropie 1g látky.

Je zřejmé, že z teplotní závislosti měrného tepla lze integrací určit také teplotní průběh vnitřní energie a principiálně i stanovit energetické spektrum kvantového systému.

Při ohřevu látky se teplo rozdělí mezi jednotlivé tepelné excitace souboru částic tvořících celý systém. Tyto tepelné excitace jsou různých typů: mohou být spojeny s kmity atomů v krystalové mřížce, s pohybem volných elektronů, s orientací magnetických či elektrických momentů, s polohou jednotlivých částic v amorfních strukturách. Vnitřní energii lze pak odpovídajícím způsobem rozdělit na jednotlivé složky a totéž platí podle (5.4) i o měrném teple. Rozlišujeme pak mřížkové (c_L), elektronové (c_{el}), magnetické (c_m) a případně jaderné měrné teplo (c_N), měrné teplo typické pro skla (c_t) atd.

V následujících řádcích probereme postupně základní charakteristiky některých z nich; zčásti jde ovšem o opakování a shrnutí poznatků z předchozích kurzů fyziky pevných látek. *Přitom se nebudeme zabývat zajímavým problémem změn měrného tepla při fázových přechodech.*

5.1.1. Mřížkové měrné teplo (c_L)

Teplotní závislost mřížkového měrného tepla se zpravidla popisuje Debyeovým vzorcem (viz např. [KIT85])

$$c_L = 3Nk_B D\left(\Theta/T\right), \tag{5.5}$$

kde N je počet atomů systému (každý se třemi stupni volnosti); Debyeova funkce

$$D\left(\Theta/T\right) = 3\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int_0^{\Theta/T} \frac{x^4 e^x}{\left(e^x - 1\right)^2} dx \tag{5.6}$$

a Debyeova teplota

$$\Theta = \frac{\hbar\omega_D}{k_B} = \frac{\hbar v}{k_B}\sqrt[3]{\frac{6\pi^2 N}{V}}; \tag{5.7}$$

ω_D je maximální uvažovaná frekvence kmitů mřížky, v rychlost zvuku a V objem krystalu.

Debye vychází z představy o mřížce jako o systému kvantových oscilátorů a ze skutečnosti, že podle experimentálních údajů o velkém počtu krystalických dielektrik se dá mřížkové měrné teplo zapsat v dobrém přiblížení jako univerzální funkce

$$c_L \approx f\left(T/\Theta\right) \tag{5.8}$$

s charakteristickou (Debyeovou) teplotou Θ, nabývající pro různé látky hodnot zpravidla od několika desítek do několika tisíc kelvinů (viz např. [KIT85]). Přitom pro $T>>\Theta$

$$\left(c_L\right)_{mol} = 3Nk_B \approx 25\ \mathrm{J\,mol^{-1}K^{-1}}, \tag{5.9}$$

pro $T<<\Theta$

$$\left(c_L\right)_{mol} = \frac{12}{5}\pi^2 R\left(T/\Theta\right)^3\ \mathrm{J\,mol^{-1}K^{-1}}. \tag{5.10}$$

(Vysokoteplotní přiblížení (5.9) je známo vlastně už od r. 1819 jako ekvipartiční Dulongův-Petitův teorém: Na každý stupeň volnosti má částice energii $k_BT/2$ [ROS65] a příspěvek k měrnému teplu je tedy $k_B/2$.)

Střední hodnota energie jednorozměrného harmonického oscilátoru s frekvencí ω při teplotě T je [KIT85]

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_BT} - 1} . \qquad (5.11)$$

Označíme-li $\hbar\omega/k_BT = x$, pak pro malá x (tj. pro vysoké teploty $k_BT >> \hbar\omega$) $\bar{\varepsilon} = k_BT$ (což odpovídá dvěma stupňům volnosti), pro velká x (nízké teploty: $\hbar\omega >> k_BT$

$\bar{\varepsilon} = xe^{-x}\, k_BT << k_BT.$

Příspěvek oscilátoru k měrnému teplu

$$c_i = d\bar{\varepsilon}/dT = k_B f(x), \qquad (5.12)$$

kde

$$f(x) = \frac{xe^x}{(e^x - 1)^2} . \qquad (5.13)$$

Pro teploty vysoké $f(x) \approx 1$ a $c_i \approx k_B$, pro nízké $c_i \approx k_B(\hbar\omega/k_BT)^2 \exp(-\hbar\omega/k_BT) << k_B$.

Kdyby byly vlastní frekvence všech oscilátorů stejné (Einsteinův model), bylo by měrné teplo

$$c_{Einstein} = \sum_1^{3N} c_i(\omega) = 3Nk_B f\left(\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right). \qquad (5.14)$$

Tento Einsteinův výraz vede pro malá T k exponenciální závislosti měrného tepla na teplotě, což se neshoduje s experimentálními údaji. Debye proto hledá nějakou funkci rozdělení $\rho(\omega)$, přičemž $\rho(\omega)d\omega$ je počet oscilátorů s vlastní frekvencí v intervalu $(\omega, \omega+d\omega)$; přitom předpokládá, že se v krystalu mohou šířit jen kmity s vlnovou délkou λ mnohem větší než je mřížková konstanta a, tj. existuje jisté ω_D takové, že všechny vlastní frekvence $\omega \leq \omega_D$. V takovém případě

$$c_L = k_B \int_0^{\omega_D} \rho(\omega) f\left(\hbar\omega/k_BT\right) d\omega , \qquad (5.15)$$

$$\int_0^{\omega_D} \rho(\omega) d\omega = 3N . \qquad (5.16)$$

Pro vysoké teploty ($T >> \Theta = \hbar\omega_D/k_B$) platí ekvipartiční teorém nezávisle na tvaru $\rho(\omega)$, neboť přitom $f(\hbar\omega/k_BT) \approx 1$.

Tepelné kmity mřížky jsme nahradili soustavou harmonických oscilátorů. Excitační energii $n\hbar\omega$ oscilátoru v kvantovém stavu n můžeme chápat jako energii n kvazičástic, *fononů*, z nichž každá má energii $\hbar\omega$. Energie ε a hybnost **p** fononu, kvanta zvuku, mají tvar analogický energii a hybnosti fotonu:

$$\varepsilon = \hbar\omega, \tag{5.17}$$

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} + \hbar\mathbf{G}, \tag{5.18}$$

kde **k** je vlnový vektor. U fononu (kvazičástice) není hybnost **p** (vlnový vektor **k**) definována na rozdíl od fotonu (částice) jednoznačně, ale s přesností do aditivního členu $\hbar\mathbf{G}$, kde **G** je vektor reciproké mřížky: *fonon má smysl jen v krystalové mřížce.*

Fonon je *boson*, může vznikat samostatně; počet bosonů je proměnný, chemický potenciál μ soustavy fononů je tedy roven nule a soustava se řídí Planckovým rozdělovacím zákonem

$$n(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\varepsilon/k_B T} - 1}. \tag{5.19}$$

Pro dlouhovlnné akustické kmity ($\lambda >> a$), které právě Debye uvažuje, platí

$$\varepsilon = vp, \tag{5.20}$$

a tedy

$$p = \frac{\hbar\omega}{v}. \tag{5.21}$$

Počet kvantových stavů částice v objemu V a intervalu hybnosti $(p, p+\mathrm{d}p)$ je

$$n(p)dp = \frac{Vp^2 dp}{2\pi^2\hbar^3}, \tag{5.22}$$

což lze v případě fononu přepsat jako

$$n(\omega)d\omega = \frac{V\omega^2 d\omega}{2\pi^2 v^3}. \tag{5.23}$$

Protože v krystalu existují tři nezávislé zvukové vlny (podélná a dvě příčné), můžeme vzhledem k předchozímu napsat pro hledanou funkci $\rho(\omega)$

$$\rho(\omega)d\omega = \frac{3V\omega^2 d\omega}{2\pi^2 v^3} \tag{5.24}$$

a vzhledem k normě (5.16)

$$\frac{3V}{2\pi^2 v^3} = \frac{9N}{\omega_D^3}, \tag{5.25}$$

takže

$$\rho(\omega)d\omega = \frac{9N\omega^2}{\omega_D^3}d\omega \ . \tag{5.26}$$

Tato rozdělovací funkce pak po dosazení do (5.15) poskytuje závislosti (5.5) a (5.6).

Debyeovy úvahy ve skutečnosti vycházejí z předpokladu, že vyhovuje-li jeho vzorec pro teploty nízké i pro teploty vysoké, bude dostatečně přesně popisovat i chování mřížkového měrného tepla v mezilehlé oblasti teplot.

Řada experimentů ukazuje, že v oblasti $T \leq \Theta/50$ platí úměrnost c_L třetí mocnině teploty s dostatečnou přesností; heliové a nižší teploty spadají zpravidla do této oblasti. Při teplotách vyšších se obyčejně experimentální údaje zpracovávají tak, že se Θ považuje za parametr závislý na teplotě.

5.1.2. Elektronové měrné teplo (c_{el})

V kovech existuje vedle fononového ještě "plyn" vodivostních elektronů. Jde o silně degenerovaný ($T_F \approx 10^4$ K: T_F(Al) = 4.10^4 K, T_F(Cu) = 7.10^4 K, T_F(Ag) = 6.10^4 K) plyn fermionů. Rozdělení podle energií je pro něj dáno [LEV54] závislostí

$$n(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{m^{3/2}\sqrt{2}}{\pi^2\hbar^3}\frac{\sqrt{\varepsilon}\,d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/k_BT}+1} \tag{5.27}$$

(m - hmotnost elektronu), přičemž chemický potenciál μ se dá určit z normy

$$\int_0^\infty n(\varepsilon)\,d\varepsilon = \frac{N}{V} \ . \tag{5.28}$$

Energie soustavy

$$U = \frac{m^{3/2}\sqrt{2}}{\pi^2\hbar^3}\int_0^\infty \frac{\varepsilon\sqrt{\varepsilon}\,d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/k_BT}+1} \ . \tag{5.29}$$

Integrál v (5.29) lze vyčíslit, a zanedbáme-li vyšší mocniny $k_BT/E_F = T/T_F << 1$, dostaneme

$$U = \frac{3}{5}NE_F\left[1+\frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{k_BT}{E_F}\right)^2\right]. \tag{5.30}$$

Odtud měrné teplo

$$c_{el} = \frac{1}{M}\frac{\partial U}{\partial T} = \gamma T \ , \tag{5.31}$$

kde M je hmotnost vzorku a

$$\gamma = \frac{N\pi^2 k_B^2}{ZME_F} . \qquad (5.32)$$

Lineární teplotní závislost elektronového měrného tepla se nedala vyložit v rámci klasické statistické teorie, podle níž by měl každý vodivostní, tj. volný elektron přispívat k měrnému teplu nezávisle na teplotě veličinou 3/2 k_B.

Uvedený model ideálního plynu neuvažuje interakce mezi elektrony; ty by mohly být typu Coulombových sil s potenciálem nepřímo úměrným vzdálenosti mezi nimi ($\propto e^2/r$) a působit tedy na značnou vzdálenost. K "ideálnosti" elektronového plynu však přispívá skutečnost, že korelační a výměnné efekty vedou k stínění každého elektronu. Stíněný potenciál tvaru e^2/r . exp($-\lambda r$) účinkuje nablízko.

Kromě toho náš model předpokládá, že konstanta E_F je izotropní, tj. považuje Fermiho povrch za kulovou plochu.

Taková zjednodušení vedou k tomu, že model sice poskytuje správnou teplotní závislost měrného tepla c_{el}, ale nepřesné hodnoty konstanty γ.

5.1.3. Měrné teplo kovů

V kovech se uplatňuje jak mřížkové měrné teplo, tak i měrné teplo elektronové. Pro názornost se často teplotní závislost úhrnného měrného tepla zapisuje ve tvaru

$$c(kov)/T = \gamma + AT^2 , \qquad (5.33)$$

takže závislost c/T na T^2 je lineární a příspěvky se snadno oddělí.

Typický experimentální výsledek Lienův a Phillipsův (W. H. Lien, N. E. Phillips, Phys. Rev. **A133** (1964) 1310) pro draslík je uveden na str. 125 v [KIT85] (s kouzelným výrazem "adiabatická demagnetizace kryostatu" v textu místo "refrigerátor využívající adiabatické demagnetizace"). Hodnota konstanty γ je v tomto případě asi o čtvrtinu větší než hodnota vypočítaná pro ideální plyn volných elektronů. To je běžný výsledek. Někdy se poměr γ(experimentální)/γ(ideální) interpretuje zavedením takzvané *tepelné efektivní hmotnosti elektronu* $m_{th}=m\gamma$(experimentální)/γ(ideální); to je přirozené, neboť E_F v (5.32) je nepřímo úměrné hmotnosti a γ je hmotnosti úměrné přímo.

Lepší shody teorie s experimentem se dá například u jednomocné mědi, stříbra, zlata dosáhnout více méně komplikovaným uvážením tvaru Fermiho povrchu. Taková informace není příliš detailní, protože elektronové teplo je závislé jen na střední hustotě stavů při Fermiho povrchu, takže kalorimetrická data mohou sloužit spíše jen jako prověrka údajů o Fermiho povrchu, získaných v jiných experimentech.

Ve výrazu (5.33) pro měrné teplo kovu se implicite předpokládá, že je pohyb elektronů nezávislý na vibracích krystalové mřížky. Ve skutečnosti fonony a elektrony vzájemně interagují. Ve většině případů je tento efekt malý, ale například v supravodiči vede fonon-elektronová interakce k přechodu do supravodivého stavu, což se také - jak bylo diskutováno ve 2. kapitole - projeví v měrném teple.

5.1.4. Feromagnetická anomálie (c_m)

I energie feromagnetika v magnetickém poli závisí na teplotě a soustava magnonů je tedy charakterizována nenulovým měrným teplem. V magnetickém poli $\mathbf{B}_0$ jsou při absolutní nule všechny momenty μ_i feromagnetika ideálně seřazeny. Z klasického hlediska jde o soustavu spinů, které všechny precedují ve fázi, a to s Larmorovou frekvencí $\omega_0=\gamma\mathbf{B}_0$, $\gamma=g_e/2mc$, $g=\mu_i/\beta_i$. Při zvyšování teploty se objevují tepelné excitace, tj. spinové vlny (magnony), a pohyb jednotlivých momentů je rozfázován. Podle Blocha (viz např. [KIT85] je energie spinové vlny

$$\hbar\omega = \alpha\left(2JSa^2\right)k_B^2 , \tag{5.34}$$

kde J je výměnný integrál Heisenbergovy interakce, S spin, a mřížková konstanta, $k=2\pi/\lambda$ (λ je vlnová délka magnonu); konstanta α je přibližně rovna 1 a závisí na detailech krystalové struktury.

Protože střední energie harmonického oscilátoru je $\hbar\omega(\exp(\hbar\omega/k_BT)-1)^{-1}$ a počet energetických stavů v intervalu $(k,k+\mathrm{d}k)$ je $4\pi Vk^2\mathrm{d}k$, platí pro energii a feromagnetický příspěvek k měrnému teplu

$$\begin{aligned} E &= 4\pi V\int_0^\infty \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_BT}-1}k^2dk = \\ &= 4\pi V\left(2\alpha JSa^2\right)^{-3/2}\left(k_BT\right)^{5/2}\int_0^\infty \frac{x^4dx}{e^{x^2}-1} \end{aligned} \tag{5.35}$$

$$C_M = \partial E/\partial T = \delta T^{3/2} , \tag{5.36}$$

$$\delta = \frac{10\pi}{\rho}\sqrt{\frac{k_B^5}{\left(2\alpha JSa^2\right)^3}}\int_0^\infty \frac{x^4dx}{e^{x^2}-1} , \tag{5.37}$$

kde ρ je hustota látky.

5.1.5. Schottkyho příspěvek (c_{Sch})

Schottkyho příspěvek je vlastně měrné teplo kvantové soustavy, charakterizované diskrétním konečným spektrem energetických hladin. S příkladem jsme se už setkali v úvodu kapitoly (viz obr. 5.1).

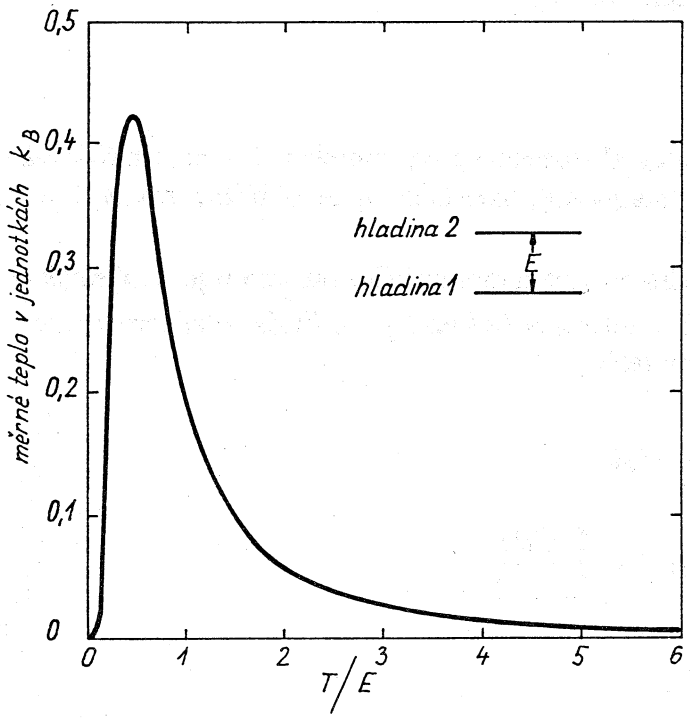
Je-li systém N částic charakterizovám spektrem s energiemi ε_i, pak energie systému

$$U = \sum_i n_i\varepsilon_i , \tag{5.38}$$

kde obsazovací čísla n_i závisí na teplotě podle Boltzmannova zákona

$$n_i = \frac{Ne^{-\varepsilon_i/k_BT}}{\sum_i e^{-\varepsilon_i/k_BT}}; \tag{5.39}$$

příslušné měrné teplo dostaneme derivováním (5.38) podle teploty.



Obr. 5.2. Měrné teplo dvouhladinového systému v závislosti na T/E
E je rozštěpení hladin [KIT85]

Celkové rozštěpení hladin označíme k_BT_{Sch}. Při teplotách $T<<T_{Sch}$ jsou vzbuzené hladiny prakticky neobsazeny, energie soustavy se při teplotních změnách nemění a příslušné měrné teplo je nulové. Při teplotách $T>>T_{Sch}$ jsou všechny hladiny obsazeny stejně opět nezávisle na změnách T a hodnota c_{Sch} je opět zanedbatelná. K významnému přeobsazování hladin dochází při teplotních změnách v okolí T_{Sch} - v této oblasti vykazuje c_{Sch} maximum.

Energie nejjednoduššího, *dvojhladinového* systému s energií hladin $-E/2$ a $E/2$

$$U = \frac{-NE/2\left(e^{E/2k_BT} - e^{-E/2k_BT}\right)}{e^{E/2k_BT} + e^{-E/2k_BT}} = -\frac{1}{2}NE\,\mathrm{tgh}\frac{E}{2k_BT} \tag{5.40}$$

a tepelná kapacita (obr. 5.2)

$$C_{Sch} = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_E = 4Nk_B \frac{\left(E/2k_BT\right)^2}{\left[exp\left(-E/2k_BT\right) + exp\left(E/2k_BT\right)\right]^2} = \tag{5.41}$$

$$= Nk_B\left(\frac{E}{2k_BT}\right)^2 sech^2 \frac{E}{2k_BT}.$$

Při nízkých teplotách, $T<<E/2k_B$,

$$C_{Sch} \approx Nk_B\left(E/2k_BT\right)^2 e^{-E/2k_BT} \tag{5.42}$$

a roste s teplotou exponenciálně, při vysokých teplotách, $T>> E/2k_B$,

$$C_{Sch} = \frac{NE^2}{k_BT^2} \tag{5.43}$$

a klesá s teplotou jako T^{-2}.

Závislost (5.41) nabývá maxima při $E/2k_BT$=2,4 a pro $N=N_A$= 6,023.10^{23} mol^{-1} $(c_{Sch})_{mol}$ = 3,64 Jmol^{-1}K^{-1}, což je hodnota o 2-3 řády větší než běžná velikost mřížkového nebo elektronového molárního tepla při heliových teplotách.

Ve všech předchozích úvahách tohoto odstavce jsme všechny energetické hladiny považovali za singletní. Jinak by bylo třeba vynásobit obsazovací čísla v (5.39) příslušným stupněm degenerace, což vede i k modifikaci dalších vzorců (viz např. [ROS65, JAN80].

Schottkyho příspěvek se významně uplatňuje v oblasti heliových a subheliových teplot u paramagnetických solí, užívaných při adiabatické demagnetizaci (viz kap. 4). Je třeba konstatovat, že i když je k dispozici dostatečně přesná informace o měrném teple v oblasti pod maximem a nad ním, lze ji spolehlivě interpretovat jen tehdy, máme-li některé nezávislé informace o pravděpodobném počtu hladin a jejich rozštěpení buď z teoretických úvah o základním stavu magnetického iontu a krystalové struktuře soli nebo z dat získaných měřením paramagnetické rezonance. A ani při přesné a úplné informaci o spektru nevedou vždy výsledky výpočtu k dobré shodě s experimentální hodnotou c_{Sch}, protože užitý model neuvažuje vzájemnou interakci mezi magnetickými ionty. Příklad dobré shody mezi výpočtem a experimentem pro síran železitoamonný byl uveden v úvodu této kapitoly.

5.1.6. Jaderné měrné teplo (c_N)

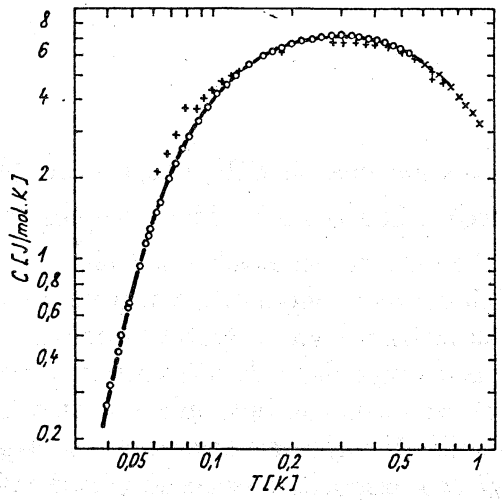
Jaderné měrné teplo (c_N) je Schottkyho anomálie vyvolaná diskrétní soustavou energetických hladin hyperjemné interakce, tj. interakcí mezi momenty (magnetickým a kvadrupólovým) atomového jádra a elektronovým obalem. Vzhledem k velikosti interakce

se maximum tohoto příspěvku k měrnému teplu nachází při teplotách nižších než v případě Schottkyho tepla vyvolaného interakcí magnetického momentu elektronového obalu s okolím.

Jaderné měrné teplo se projevuje například ve vzácných zeminách, kde jsou konstanty hyperjemné interakce (viz kap. 4) prakticky nezávislé na prostředí, v němž se ion nachází (v kovu či paramagnetické soli), neboť hyperjemná pole v místě jádra jsou vyvolána elektrony nezaplněné slupky 4f, dobře odstíněné vnějšími elektrony od vlivu okolí. Při teplotách $T \leq 1$ K je elektronový systém zcela polarizován a zmíněná pole mají na všech jádrech stejnou velikost. Jestliže má tedy jádro spin I, magnetický moment μ a elektrický kvadrupólový moment eQ, lze příslušný hamiltonián zapsat jako (viz kap. 4)

$$\hat{\mathrm{H}} = \frac{\mu B}{I} I_z + \frac{3e^2qQ}{4I(2I-1)}\left[I_z^2 - I(I+1)/3\right], \tag{5.44}$$

kde B je velikost efektivního magnetického pole a eq gradient elektrického pole na jádře. Předpokládá se, že **B** a e**q** jsou rovnoběžné a definují osu kvantování z.

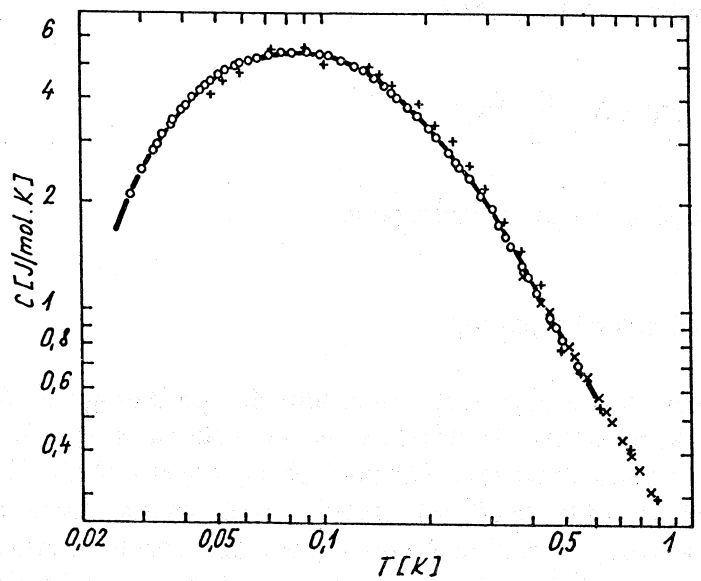


Obr. 5.3. Teplotní závislost měrného tepla kovového holmia
+-H. van Kempen et al., Physica 30 (1964) 229, x-*O. V. Lounasmaa, Phys. Rev. 128 (1962) 1136,* o-[KRU69;„ *křivka je teoretická fitace Schottkyho anomálie* [KRU69]

Vlastní hodnoty (5.44)

$$E_m / k_B = am + P\left[m^2 - I(I+1)/3\right] : \tag{5.45}$$

ekvidistantní Zeemanovy energetické hladiny jsou vzájemně posunuty v důsledku kvadrupólové interakce. Parametry a a P lze stanovit také právě z teplotní závislosti Schottkyho měrného tepla typu (5.41), modifikovaného pro případ složitějšího energetického spektra (5.45).



Obr. 5.4. Teplotní závislost měrného tepla kovového terbia
+-H. van Kempen et al., Physica 30 (1964) 229, x-*O. V. Lounasmaa, Phys. Rev. 128 (1962) 1136,* o-[KRU69]; *křivka je teoretická fitace Schottkyho anomálie* [KRU69]

Typickými příklady jsou jaderná měrná tepla kovového holmia a terbia, změřená při teplotách mezi 0,03 a 0,5 K, kdy výrazně dominují nad ostatními příspěvky k celkovému měrnému teplu. Na obr. 5.3 a 5.4 [KRU69] jsou patrna výrazná maxima při 0,3 K (pro Ho) a 0,08 K (pro Tb).

5.1.7. Měrné teplo souboru dvouhladinových systémů s homogenním rozložením E (c_{TLS})

Máme-li nějaký soubor dvouhladinových systémů (TLS), nemusí mít všechny systémy stejnou energii E. Předpokládejme soubor dvouhladinových systémů takový, že se všechny hodnoty E (rozštěpení hladin) v intervalu $(0,E_0>>k_BT)$ vyskytují se stejnou pravděpodobností. Podle (5.41) je měrné teplo souboru

$$C_{TLS} = Nk_B \int_0^{E_0} \left(E/2k_BT\right)^2 \operatorname{sech}^2\left(E/2k_BT\right) dE = \\ = 2Nk_B{}^2T \int_0^{E_0/2k_BT} x^2 \operatorname{sech}^2 x dx. \tag{5.46}$$

Protože pro $x \to \infty$ $\lim(x^2\operatorname{sech}^2 x) \to 0$ a $E_0 >> 2k_BT$, můžeme bez zkreslení rozšířit integrování do nekonečna. Pak [GRA63]

$$C_{TLS} \approx 2Nk_B{}^2T \int_0^{\infty} x^2 \operatorname{sech}^2 x dx = \frac{\pi^2}{6} Nk_B{}^2T \tag{5.47}$$

- měrné teplo takové soustavy je úměrné teplotě.

5.1.8. Časově závislá měrná tepla (c_t)

Amorfní materiály, od obyčejného okenního skla po biologické látky, jsou velmi různé co do chemického složení či struktury na mikroskopické úrovni. Společné mají snad jen právě to, že nejsou krystalické. Nicméně při teplotách v okolí 1K a níže vykazují řadu shodných charakteristik, například časově závislé měrné teplo zhruba úměrné teplotě, tepelnou vodivost přibližně úměrnou T^2, pomalou tepelnou relaxaci (tj. pomalý přechod k tepelně rovnovážnému stavu) při změně teploty a charakteristické akustické vlastnosti. Přitom aspoň některé z těchto charakteristik s nimi sdílejí některé neuspořádané krystaly (roztoky KBr-KCN), vysokoteplotní supravodiče a přinejmenším některé nominálně čisté krystaly (Ag, Ta, NbTi) [LEG91, ESQ90, 91].

Je zřejmé, že časová závislost měrného tepla a tepelné relaxace jsou dvě stránky téhož jevu: vzhledem k definici měrného tepla je jeho časová změna provázena uvolňováním nebo pohlcováním tepla. Charakteristické doby těchto relaxací, pokrývající spektrum od zlomků sekund po desítky dní, navádějí na myšlenku, že jejich příčinou je kvantově mechanické tunelování; teplotní závislost měrného tepla je přitom podobná teplotní závislosti c_{TLS}.

Sklo jako "zmrzlá kapalina" má při absolutní nule nemalou zbytkovou entropii S_0, tj. velký počet (přibližně $\exp S_0$) možných metastabilních stavů - náhodných atomových konfigurací, značně se lišících od ideálního krystalu. Jestliže se určitý stav realizuje, je většina ostatních stavů při $T<T_g$ (T_g - teplota zeskelnění) prakticky nedosažitelná, neboť jsou odděleny potenciálními bariérami. Ovšem při dostatečně dlouhé měřicí době t se některé z nich realizují podbariérovým tunelováním - tím dřív, čím je bariéra nižší, energetická diference menší a tunelující objekt méně hmotný [JAE72, BLA78]. Takové relaxační procesy ovlivňují i měrné teplo.

Standardní *model dvouhladinových systémů* (model TLS) předpokládá existenci určitého (nevelkého - charakteristická koncentrace 10^{-5}) počtu atomů (nebo skupin atomů) o hmotnosti m, které mají dvě energeticky i prostorově blízké rovnovážné polohy, charakterizované dvoujámovým potenciálem (obr. 5.5) s asymetrií Δ a amplitudou tunelování (tunelovou vazbovou energií) $\Delta_0 = \hbar\omega_0 e^{-\lambda}$, kde $\hbar\omega_0$ je nulová energie v jámě

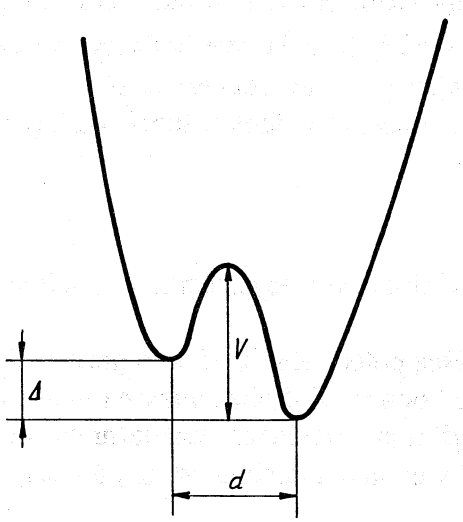
a parametr tunelování $\lambda=d^{1}(2mV)^{1/2}$ (d je geometrická vzdálenost minim, V výška bariéry). Soustava je bez vnějších perturbací charakterizována hamiltoniánem

$$\hat{H}_0' = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} \Delta & \Delta_0 \\ \Delta_0 & -\Delta \end{pmatrix}, \tag{5.48}$$

jehož diagonalizací do tvaru

$$\hat{H}_0 = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} E & 0 \\ 0 & -E \end{pmatrix} \tag{5.49}$$

získáme hodnotu vlastních energií $\pm E=\pm(\Delta^2+\Delta_0^2)^{1/2}$.



Obr.5.5. Dvoujámový potenciál
Δ - energie asymetrie, V - výška bariéry,
d - vzdálenost lokálních minim

Takový dvouhladinový systém je zřejmě analogií energetického dubletu částice se spinem 1/2 v magnetickém poli, kde přechody mezi jednotlivými hladinami odpovídají geometrickému převrácení spinu.

Tunelové stavy interagují s napěťovými poli. Dominantní člen takové interakce se zpravidla zapisuje ve tvaru [JAE72, BLA78]

$$\hat{H}_1' = -\sigma\gamma\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \tag{5.50}$$

kde σ je tenzor lokálního napětí a γ (řádu 1 eV) tenzor deformačního potenciálu. Po transformaci, jež umožnila diagonalizaci hamiltoniánu (5.48), nabývá (5.50) tvaru

$$\hat{H}_1 = -\sigma\gamma\begin{pmatrix} \Delta/E & \Delta_0/E \\ \Delta_0/E & -\Delta/E \end{pmatrix} - \tag{5.51}$$

předpokládaná vazba vede k členům s diagonální i nediagonální interakcí.

Co můžeme říci o veličinách Δ, λ, γ, ω_0, vcházejících do modelu? Zdá se rozumné předpokládat, že ω_0 a γ jsou pro různá TLS v tomtéž vzorku stejná. Neměnnost γ je konzistentní s pozorovanou frekvenční závislostí nasycené absorpce ultrazvuku. Stejný předpoklad o ω_0 není podstatný: ω_0 se vyskytuje jen v kombinaci $\Delta_0=\hbar\omega_0 e^{-\lambda}$, takže nepodstatné změny jsou stejně převáženy změnami λ, které je v mocniteli.

Rozdělovací funkce navíc málo závisí na Δ v oblasti nás zajímajících teplot (10 mK $< \Delta/k_B <$ 1 K). Protože se stavy s Δ kladným a záporným fyzikálně neliší, musí být rozdělovací funkce podle Δ sudá. Kromě toho jsou ve zmíněné oblasti teplot změny Δ menší než 10^{-4} eV a normální rozdělení Δ má vzhledem k typické teplotě zeskelnění položířku asi 10^{-1} eV. To znamená, že zajímavé hodnoty Δ jsou blízko ke středu sudé distribuce: naše rozdělovací funkce přibližně nezávisí na Δ.

V těchto podmínkách je rozdělovací funkce tunelových parametrů

$$P(\Delta,\lambda) \approx P(0,\lambda) \equiv \overline{P}(\lambda); \tag{5.52}$$

$P(\Delta,\lambda)\mathrm{d}\Delta\mathrm{d}\lambda$ je hustota tunelových stavů s asymetrií Δ a tunelovým parametrem λ. $\overline{P}$ má tedy rozměr 1/(energie.objem).

Parametr λ závisí na výšce potenciální bariéry (omezené shora teplotou zeskelnění) a nabývá tedy širokého spektra hodnot. Z druhé strany na něm - jak uvidíme - velmi silně závisí relaxační doby. Nejsilnějším předpokladem standardního modelu TLS je požadavek homogenního rozdělení vůči λ v určitém intervalu od λ_{min} do λ_{max}:

$$\overline{P}(\lambda) = \overline{P} = \text{const.} \tag{5.53}$$

Pro určité E je $\lambda = \ln(\hbar\omega_0/\Delta_0)$ minimální při maximálním Δ_0, tj. při Δ=0 (symetrický model) a $\Delta_0 = E$:

$$\lambda_{min} = \ln\left(\hbar\omega_0/E\right). \tag{5.54}$$

Tato minimální hodnota λ odpovídá stavům, které v žádné z jam nejsou lokalizovány, a maximální nediagonální vazbě Δ_0/E = 1. Ze všech stavů při určitém E tedy stavy s $\lambda=\lambda_{min}$ nejvíc přispívají k rozptylu fononů, a jak uvidíme, mají nejkratší relaxační doby. Rezonanční vazba ostatních stavů, asymetrických ($\Delta\neq0$) a s vyšší bariérou ($\lambda>\lambda_{min}$), je mnohem slabší a v řadě experimentů se projevuje mnohem méně.

Předpoklad (5.53) lze tedy chápat jako přímou extrapolaci hustoty $\overline{P}$ silně vázaných stavů s nízkou bariérou na stavy s nižší bariérou, vázané slaběji. Model předpokládá, že tak lze učinit až do nějakého λ_{max}.

Předpoklad (5.53) není jen svévolné výpočetní zjednodušení. Má i určité experimentální zdůvodnění. Dá se totiž dokázat, že rozdělení tvaru $\overline{P}(\lambda)=\overline{P}e^{-q\lambda}$ vede například k tepelné vodivosti úměrné T^{2-q} a $q\approx 0$ je pak konzistentní s experimentálními daty.

Procesy rezonanční emise a absorpce fononů dvouhladinovými systémy jsou analogické spin-mřížkové relaxaci. Rychlost relaxace souboru TLS k rovnovážnému obsazení je jako zvratná hodnota příslušné relaxační doby T_1 dána výrazem [JAE72]

$$T_1^{-1}(E,\lambda)=\left(\frac{\gamma_l^2}{v_l^5}+2\frac{\gamma_t^2}{v_t^5}\right)\frac{E^3e^{-2(\lambda-\lambda_{\min})}}{2\pi\rho\hbar^4}\coth\frac{E}{2k_BT}, \tag{5.55}$$

kde v je rychlost zvuku a index l (t) označuje podélnou (příčnou) polarizaci fononu.

Pro dostatečně velký interval (λ_{max}-$\lambda_{min}\geq 5$) probíhají při konstantním E relaxační doby hodnoty lišící se o několik řádů. Takové široké spektrum relaxačních dob se dá uvážit zavedením rozdělovací funkce energie a rychlosti relaxace [JAE72]

$$P(E,r)\equiv\int P(\Delta,\lambda)\delta\left(E-\sqrt{\Delta^2+\Delta_0^2}\right)\delta\left(r-e^{-2(\lambda-\lambda_{\min})}\right)d\Delta d\lambda= \\ =\frac{\overline{P}}{2r\sqrt{1-r}}, \tag{5.56}$$

kde relaxační rychlost $r=T_1^{-1}(E,\lambda)/T_1^{-1}(E,\lambda_{min})$.

Hustota tunelových stavů je pak

$$n_0(E,t)=\frac{\overline{P}}{2}\int_{r_{\min}}^{1}\frac{dr}{r\sqrt{1-r}}=\frac{\overline{P}}{2}\ln\frac{4t}{T_{1\min}}, \tag{5.57}$$

kde $T_{1min}=T_1(E,\lambda_{min})$, $r_{1min}=T_{1min}/t$ - za maximální relaxační dobu lze považovat trvání experimentu $t>>T_{1min}$.

Pak pro měrné teplo (na 1 g!) platí podle (5.47)

$$c_t(T)=\frac{\pi^2k_B^2}{12\rho}\overline{P}T\ln\left(4t/T_{1\min}\right), \tag{5.58}$$

$\rho=m/V$ je měrná hmotnost vzorku.

Experimenty v podstatě potvrzují teplotní i časovou závislost měrného tepla c_t aspoň pro teploty $T\leq 1$ K.

Případná existence TLS se ovšem týká celé řady dalších jevů: již zmíněné tepelné vodivosti, charakteristik šíření zvuku, vlastností elektrických. Získané experimentální údaje lze mezi sebou porovnávat. Poměrně brzy bylo zjištěno, že číselné hodnoty hustoty stavů $\overline{P}$ z kalorimetrických experimentů (měrné teplo, relaxace) jsou zpravidla o několik desítek procent větší než údaje získané měřením efektů vyvolaných rozptylem fononů na TLS.

Taková neshoda se vysvětluje existencí tzv. anomálních hladin [BLA78], relaxujících tak rychle, že fonony rozptylují neúčinně, i když k měrným teplům přispívají.

Je zřejmé, že model TLS je příliš jednoduchý a nemůže dostatečně přesně vyložit tolik různorodých efektů. Pokus o zdokonalení modelu uvážením pravděpodobné anizotropie TLS byl učiněn v [MUK90]. V modelu "měkkých konfigurací" [KLI88] , vysvětlujícím širší spektrum jevů, je model TLS zvláštním případem v určitých konkrétních podmínkách.

O závažnějších nedostatcích modelu TLS svědčí akustické experimenty pro $T<<1$ K [ESQ90,91]. Pro teploty přibližně nad 5 K je model nepoužitelný, ačkoli i zde vykazují amorfní látky řadu společných vlastností. Leggett [LEG91] se vzdává TLS a předpokládá, že ve sklech existují v dostatečném množství více méně identické, náhodně rozdělené kvazidefekty - centra rezonančních či kvazilokálních nízkofrekvenčních ($\omega \equiv E/\hbar << \omega_0$) vibrací, interagujících podobně jako elastické (nebo elektrické) dipóly. Interakce mezi nimi vede ke vzniku nízkoenergetického spektra, jehož existencí by snad bylo možno vyložit společné charakteristiky nejen amorfních látek, ale i směsných a případně jednoduchých krystalů.

5.1.9. Pomalé tepelné relaxace.

Je-li měrné teplo některé látky časově závislé, znamená to, že se po rychlém ochlazení z rovnovážného stavu při teplotě T_i na teplotu T_0 uvolňuje v 1 g takové látky časově proměnný výkon

$$\dot{q} = \int_{T_0}^{T_i} \left(dc_t / dt \right) dT \,, \tag{5.59}$$

což ve standardním modelu TLS znamená podle (5.58)

$$\dot{q}\left(T_1, T_0, t\right) = \frac{\pi^2 k_B^2}{24 \rho t} \overline{P} \left(T_1^2 - T_0^2 \right). \tag{5.60}$$

Soustava relaxuje k rovnovážnému stavu úměrně t^{-1} a při $T_0 << T_i$ je generovaný výkon úměrný druhé mocnině teploty, z které se vzorek ochlazoval.

Pomalé tepelné relaxace byly studovány při teplotách $T \leq 1$ K v celé řadě různých látek. Jde o zajímavá měření, která jsou - kromě toho, že potřebují kvalitní kalorimetr s velmi malým parazitním přítokem tepla - vlastně velmi jednoduchá (měří se ohřev vzorku po ochlazení tepelně izolovaného) a přímá: Hodnota $\overline{P}$ se stanovuje přímo z naměřeného výkonu. Na rozdíl od experimentálních údajů z měření měrných tepel není třeba oddělovat od naměřených hodnot ostatní příspěvky jiných mechanizmů. Při měřeních měrného tepla může být taková separace prakticky neproveditelná: např. elektronové měrné teplo kovu je v normálním stavu podstatně větší než c_t a má stejnou teplotní závislost.

Zjištěná závislost výkonu na čase je skutečně úměrná t^{1+q}, kde $|q| \leq 0{,}25$ téměř ve všech případech. Doba měření v různých experimentech byla rozmanitá, od minut po měsíce [KOL87], a snad jen v případě *polykrystalického* feroelektrika PLZT

($Pb_{0,915}La_{0,085}(Zr_{0,65}Ti_{0,45})O_3$) byl zaregistrován pro velká t pokles výkonu exponenciální: doba experimentu se přiblížila maximální relaxační době T_{1max}, v tomto případě asi dvě stě minut.

Závislost na "sytící" (charging) teplotě T_i odpovídá (5.60) pouze pro malá T_i; pro vyšší T_i se odchyluje k menším hodnotám. Tuto experimentální odchylku lze v modelu vysvětlit například existencí maximální energie $E_f = k_B T_f$ takové, že pro $E>E_f$ $n(E,t)=0$ [SAH86].

Problém "samovolného ohřevu" látky v důsledku pomalé tepelné relaxace po ochlazení může být závažný při experimentech za velmi nízkých teplot, kdy může tento ohřev převýšit složitě a nákladně redukovaný parazitní přítok tepla od okolí. Je proto vhodné neužívat například v zařízeních k jaderné demagnetizaci amorfní a jim podobné materiály, vykazující významnou a dlouhodobou relaxaci.

Zdrojem "samovolného" ohřevu může ovšem být každý systém s dostatečně velkou tepelnou kapacitou, v němž se tepelná rovnováha po ochlazení ustavuje dostatečně pomalu. Jeho časový průběh může být ovšem jiný. Tak například mikroskopické bubliny molekulárního vodíku, obsažené v některých druzích i poměrně čisté mědi (např. bezkyslíkaté) uvolňují při teplotách heliových a nižších tepelný výkon w, měnící se v čase podle zákona $w^{-1/2}=a+bt$, kde a, b jsou konstanty, závislé na počátečních podmínkách a množství a velikosti bublin [KOL85,86].

5.2. PŘENOS TEPLA V PEVNÝCH LÁTKÁCH A NA JEJICH HRANICÍCH

Při vedení tepla v pevných látkách se při nízkých teplotách uplatňují mechanismy, známé z obecných kurzů, jak jsou popsány například v [KIT85]: teplo přenášejí zpravidla jednak fonony, jednak vodivostní elektrony. Tepelný odpor je důsledek jejich rozptylu na různých objektech. Teorie předpokládá nezávislost jednotlivých druhů rozptylu. Definujeme-li tepelnou vodivost λ jednoduše pro ustálený tok tepelné energie j_U (tj. množství energie procházející za jednotku času jednotkovou plochou) podél dlouhé tyče s teplotním gradientem dT/dx vztahem

$$j_U = -\lambda dT/dx \tag{5.61}$$

a tepelný odpor R

$$R = 1/\lambda \ , \tag{5.62}$$

dá se obecně celková tepelná vodivost nějakého vzorku psát jako součet fononové (λ_L) a elektronové (λ_{el}) tepelné vodivosti

$$\lambda = \lambda_L + \lambda_{el} \tag{5.63}$$

a jednotlivé tepelné odpory R_i (i=L, el)

$$R_i = \sum_j R_{ij}, \tag{5.64}$$

kde R_{ij} je tepelný odpor, odpovídající konkrétnímu rozptylu.

Podle kinetické teorie plynů je za určitých předpokladů

$$\lambda = \frac{1}{3} c\rho v l; \tag{5.65}$$

zde $c\rho$ je měrné teplo jednotkového objemu, v střední rychlost nosiče tepla a l jeho střední volná dráha mezi srážkami.

5.2.1. Fononová tepelná vodivost

Fononová tepelná vodivost je typická pro dielektrika: tam neexistují vodivostní elektrony, nepřenášejí tedy teplo. Neexistuje tam ani rozptyl fononů na vodivostních elektronech.

V tepelném odporu R_{LL}, vyvolaném fonon-fononovým rozptylem, se uplatňují pouze tzv. U-procesy (překlápěcí procesy) [ROS45], při nichž se součet hybností vstupujících fononů liší od hybnosti vystupujícího fononu o vektor reciproké mřížky **G** (5.18). K překlápěcím procesům dochází tedy v případě, kdy součet hybností vstupujících fononů překročí hranici první Brillouinovy zóny, tj. při energiích jednotlivých fononů

řádově $k_B\Theta/2$. Počet takových fononů je podle Boltzmannova rozdělení úměrný $\exp(\Theta/2T)$. Počet rozptylových center a tepelný odpor R_{LL} tedy s teplotou exponenciálně roste a tepelná vodivost exponenciálně klesá. Při teplotách $T \geq \Theta$ má většina fononů hybnost dostatečnou k U-procesu, jeho pravděpodobnost je úměrná počtu fononů, tj. teplotě, a $R_{LL} \propto T$.

Se snižováním teploty střední volná dráha fononů při fonon-fononové interakci roste a při dostatečně nízké teplotě je srovnatelná s charakteristickými rozměry studovaného objektu (vnějšími rozměry monokrystalu, rozměry krystalitů poly-krystalického vzorku). Ve vzorci (5.65) je pak l=konst., a protože $c \propto T^3$, je tepelný odpor v důsledku rozptylu fononů na hranici

$$R_{LB} \propto T^{-3}. \tag{5.66}$$

Vakance, intersticiální atomy, atomy příměsí, případně izotopů s odlišnou hmotností znamenají narušení pravidelnosti krystalové mřížky. Při nízkých teplotách jsou rozměry těchto nepravidelností podstatně menší než vlnové délky fononů a rozptyl na nich je analogií Rayleighova rozptylu fotonů, v němž je pravděpodobnost rozptylu úměrná k^4 a závisí na odchylkách hustoty a elastických charakteristik, vyvolaných přítomností rozptylového centra. Uvážíme-li pouze fonony s převažující frekvencí při dané teplotě, jejichž vlnový vektor k je úměrný teplotě ([ROS65], str. 10), je pravděpodobnost rozptylu úměrná T^4 a v oblasti, kde $c \propto T^3$, je tepelný odpor $R_{LP} \propto T$. Rigoróznější přístup [CAL59] poskytuje závislost

$$R_{LP} \propto T^{3/2}. \tag{5.67}$$

V případě, kdy je bodovým defektem atom odlišného izotopu, který nemění ani meziatomovou vzdálenost, ani elastické konstanty, a rozptyl je způsoben pouze rozdílem v hmotnosti ΔM, střední volná dráha [ZIM60]

$$l = \frac{4\pi\rho^2}{n_{rc}(\Delta M)^2 k^4}, \tag{5.68}$$

kde n_{rc} je hustota atomů odlišného izotopu. Pokud není vzorek téměř izotopicky čistý, je tato střední volná dráha zpravidla kratší než střední volná dráha v U-procesech a experimentálně se tedy nepozoruje závislost vodivosti, odpovídající těmto procesům: převažuje izotopický rozptyl, dokud se snížením teploty nepřevládne mechanismus hraničního rozptylu (viz obr. 5.6 [BER56]).

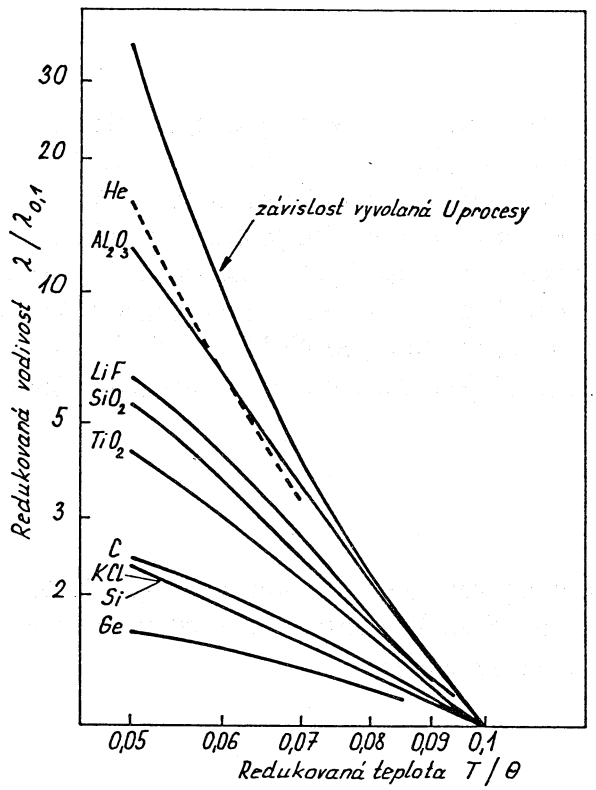
Rozptyl na dislokacích, tj. čárových poruchách krystalové struktury, je způsoben převážně napěťovým polem kolem dislokace a ne bezprostředně jejím jádrem, které má účinný průměr řádu atomové vzdálenosti (fononový rozptyl na jádře vede navíc k teplotně nezávislému odporu) a příslušný odpor

$$R_{LD} = D/T^2, \tag{5.69}$$

kde se konstanta D pro náhodné uspořádání dislokací dá přibližně vyjádřit [KLE54] vztahem

$$D = \frac{\pi^2 \hbar^2 v \gamma_G b^2}{7 k_B^3} n_D \; ; \tag{5.70}$$

n_D je počet dislokací na jednotkovou plochu, v rychlost zvuku, γ_G Grüneisenova konstanta a b Burgersův vektor ([KIT85], str. 559).



Obr. 5.6. Závislost redukované tepelné vodivosti na redukované teplotě pro fonon-fononový rozptyl
$\lambda_{0,1}$ - vodivost při T=0,1 K, Θ - Debyeova teplota
Vodivost materiálů s malým množstvím izotopických příměsí se blíží závislosti, odpovídající překlápěcím procesům [BER56].

Rozptyl fononů na dvouhladinových systémech, významný zejména ve sklech, je charakterizován střední volnou drahou l, pro niž

$$l^{-1} = \frac{\pi \omega}{\rho v^3} \overline{P} \gamma^2 \operatorname{tgh} \hbar\omega / 2 k_B T \tag{5.71}$$

(γ je tenzor deformačního potenciálu), což s uvážením dvou příčných (t) a podélné (l) polarizace vede [BLA78] k tepelné vodivosti

$$\lambda_{L,TLS} = \frac{\rho k_B^2}{6\pi \hbar^2 \overline{P}} \left(\frac{v_l}{\gamma_l^2} + 2\frac{v_t}{\gamma_t^2} \right) T^2 . \tag{5.72}$$

Ve vodičích se fonony rozptylují i vodivostními elektrony. Příslušná volná dráha l fononu bude úměrná množství elektronů, s nimiž může fonon interagovat, tj. elektronů s energiemi ve vzdálenosti menší než $k_B T$ od Fermiho energie E_F. Takových elektronů je řádově $k_B T / E_F$, takže $l \propto T^{-1}$. Při konstantní rychlosti zvuku a $c \propto T^3$ je odpor

$$R_{Lel} = ET^{-2}, \tag{5.73}$$

kde [KLE54,69]

$$E \approx 0{,}2 R_\infty n_e^2 \Theta^2; \tag{5.74}$$

R_∞ je tepelný odpor vodiče při vysoké teplotě, n_e počet volných elektronů na atom.

5.2.2. Elektronová tepelná vodivost

Tepelnou energii přenášejí tytéž elektrony, které přenášejí i elektrický náboj - elektrony vodivostní. To znamená, že se při tepelné vodivosti uplatňují tytéž rozptylové mechanismy jako při vodivosti elektrické. Na rozdíl od fononů mají všechny vodivostní elektrony prakticky stejnou energii (E_F) a stejný, velmi malý rozměr, takže i při nízkých teplotách je pro ně významný rozptyl na bodových poruchách, který je pro dlouhovlnné fonony nepodstatný.

Podle známého Matthiessenova pravidla se dá elektrický odpor kovu v normálním stavu rozdělit na složku R_0 (zbytkový elektrický odpor) teplotně nezávislou a teplotně závislou složku R_i, která se při přibližování k absolutní nule blíží nule. Zbytkový odpor závisí na fyzikální dokonalosti a chemické čistotě studovaného vzorku, na počtu, rozměrech, náboji příměsných atomů (nečistot), na defektech mřížky; ve velmi čistých monokrystalech byl zjištěn i rozptyl na hranici vzorku.

Střední volná dráha elektronu odpovídající zbytkovému elektrickému odporu nezávisí na teplotě. A protože je měrné teplo elektronového plynu c_{el} úměrné teplotě, je podle kinetické formule (5.65) nulový tepelný odpor nepřímo úměrný teplotě,

$$R_{elP} = \beta / T , \tag{5.75}$$

β je konstanta. Podle Wiedemannova-Franzova zákona je

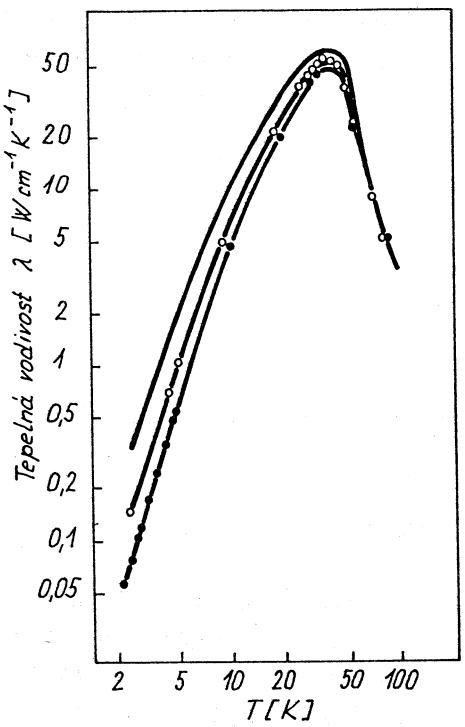
$$\beta = r_0 / L , \tag{5.76}$$

kde r_0 je měrný zbytkový elektrický odpor a L=2,45.10^{-8} ΩW/K^2 Lorentzovo číslo.

Při rozptylu elektronů na fononech je střední volná dráha l elektronu nepřímo úměrná počtu fononů, jenž je pro $T<<\Theta$ úměrný T^3; při $c_{el} \propto T$ je tedy

$$R_{elL} = \alpha T^2, \tag{5.77}$$

kde α je konstanta.

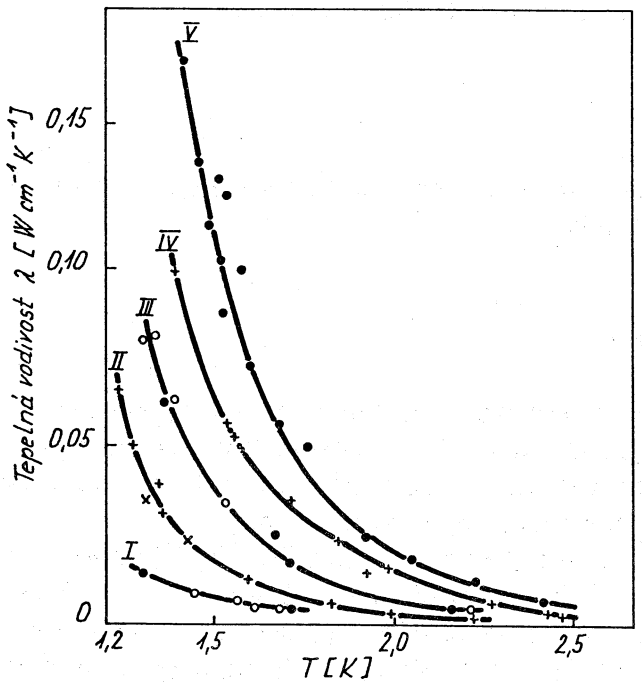


Obr. 5.7. Tepelná vodivost syntetického safíru v závislosti na průměru vlákna
Horní křivka - Ø 3mm, střední - Ø 1,55 mm, dolní - Ø 1,02 mm
Při nejnižších teplotách λ∝Ø (hraniční rozptyl), celkový průběh - U procesy
[BER55b]

Závislost (5.77) neodpovídá Wiedemannovu-Franzovu zákonu. Je to proto, že je rozptyl elektronů na fononech na malé úhly mnohem účinnější v tepelném než v elektrickém případě, neboť Fermiho povrch je jinak deformován při aplikaci tepelného než elektrického pole ([ROS65], str. 114). Dá se však ukázat, že pro teploty $T>\Theta$, kdy je elektrický odpor úměrný teplotě, tepelný odpor ve shodě s Wiedemannovým-Franzovým zákonem na teplotě nezávisí.

5.2.3. Experimentální data

V různých látkách byly pozorovány všechny zmíněné mechanismy rozptylu fononů, přičemž zpravidla teorie dobře předpovídá teplotní závislost a řádově i velikost tepelného odporu. Klasický případ rozptylu na hranici byl pozorován na monokrystalu syntetického safíru (Al_2O_3); na obr. 5.7 [BER55b, ROS65] je pro nejnižší teploty patrna nejen závislost T^3, ale i závislost na průměru vzorku.



Obr. 5.8. U procesy: závislost tepelné vodivosti pevného ^4He na teplotě a hustotě
I - 0,194g/cm³, II - 0,203g/cm³, III - 0,208g/cm³, IV - 0,214g/cm³, V - 0,218g/cm³ [WEB52]

U-procesy se dají pozorovat jen v poměrně dokonalých a izotopicky čistých krystalech (viz obr. 5.6). Dobrým příkladem je v tomto smyslu pevné helium, v němž je navíc možno vnějším tlakem podstatně zvýšit hustotu a tím i elastické konstanty a Debyeovu teplotu (obr. 5.8, [WEB52, ROS65].

Izotopický efekt byl pozorován v germaniu [GEB58, ROS65], vliv bodových poruch, vyvolaných ozářením neutrony, v syntetickém safíru [BER55a, ROS65], rozptyl na dislokacích v různých slitinách [ROS65]. Vodivost úměrná T^2 je typická nejen pro všechna studovaná skla, ale i pro řadu polykrystalických vzorků.

Jak už bylo řečeno, v kovech se ve většině případů uplatňuje elektronová tepelná vodivost a fononovou vodivost lze zanedbat. To znamená, že pro $T \ll \Theta$ má tepelný odpor kovů tvar

$$R_{el} = R_{elL} + R_{elP} = \alpha T^2 + \beta/T \,. \qquad (5.78)$$

Vzhledem k nevelké přesnosti Debyeovy teorie se horní hranice použitelnosti (5.78) pohybuje mezi Θ/10 až Θ/100. Přitom α je pro určitý kov konstantní, kdežto β závisí na stavu konkrétního vzorku. Je-li β dostatečně malé (vzorek čistý), pozorujeme při nízkých teplotách minimum R_{el} (tj. maximum λ_{el}); čím je β menší, tím je extrém výraznější a při nižší teplotě.

Ve vodičích s malým λ_{el}, tj. zejména v některých slitinách, lze experimentálně pozorovat i fononový přenos energie, přičemž hlavním mechanismem fononového rozptylu je v tomto případě zpravidla rozptyl na elektronech. Tehdy mívá v oblasti teplotně nezávislého elektrického odporu tepelná vodivost tvar

$$\lambda = T^2/E + T/\beta . \tag{5.79}$$

Slitiny s malou tepelnou vodivostí (nerezové oceli, Cu-Ni,...) mají značný význam pro nízkoteplotní techniku.

5.2.4. Kapicův odpor

Zcela zásadním problémem nízkoteplotního experimentu je chlazení, tj. odvod tepla od studovaného objektu. Pokud fyzikální vlastnosti nedovolí užít sám objekt jako chladivo v nějakém procesu, je nezbytné převádět tepelnou energii rozhraním dvou prostředí, což je tím obtížnější, čím je teplota nižší.

I při velmi nízkých teplotách je spolehlivá elektronová vodivost. Při dobrém kontaktu dvou kovů zajistí elektrony nejen vedení elektřiny, ale i tepla. Podstatně obtížněji se přenáší při velmi nízkých teplotách například teplo z kapalného helia (kde tepelnou vodivost zprostředkují fonony) do kovu (s elektronovou vodivostí): různé nosiče tepla nemohou projít rozhraním a nezbývá než najít nějakou interakci mezi nimi. Při poněkud vyšších než extrémně nízkých teplotách se zpravidla dá předpokládat, že dominujícím procesem je fononová vazba přes rozhraní a že teplotní spád na hranici závisí na hustotě fononů (tj. na T) a na rozdílných akustických charakteristikách z obou stran hranice. Takový Chalatnikovův *model akustického nepřizpůsobení* (acoustic mismatch model) [CHA52, LOU74] předpovídá, že tepelný odpor rozhraní je úměrný T^3.

Tepelný odpor rozhraní dvou prostředí (*Kapicův odpor*)

$$R_K = \frac{\Delta T}{\dot{Q}} \tag{5.80}$$

je podíl teplotního spádu ΔT, vznikajícího na rozhraní při průchodu tepelného výkonu $\dot{Q}$. Diference ΔT je nepřímo úměrná ploše kontaktu A, takže můžeme definovat *měrný Kapicův odpor*

$$r_K = AR_K . \tag{5.81}$$

Předpokládejme, že se v kapalném heliu (obr. 5.9) pohybuje rychlostí c_l podélný fonon a dopadá pod úhlem α_l na rozhraní s pevnou látkou. Po průchodu hranicí pokračuje v pevné látce rychlostí c_s pod úhlem α_s. Podle Snellova zákona

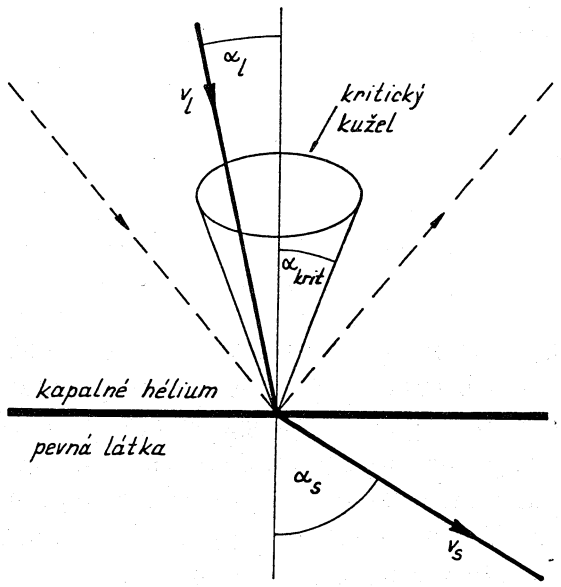
$$\frac{\sin\alpha_l}{\sin\alpha_s} = \frac{c_l}{c_s} \,. \tag{5.82}$$

Protože $c_s > c_l$, existuje kritický úhel dopadu

$$\alpha_{krit} = \arcsin {}^{c_l}\!/_{c_t} \,: \tag{5.83}$$

do pevné látky mohou pronikat jen fonony, pohybující se v kritickém kuželi s vrcholovým úhlem $2\alpha_{krit}$ - tj. malý podíl f z jejich celkového počtu,

$$f = \frac{2\pi\sin^2\alpha_{krit}}{2\pi} = \left(c_l/c_s\right)^2 \,. \tag{5.84}$$



Obr. 5.9. Přechod fononů z kapalného helia do pevné látky
Ve skutečnosti je $\alpha_{krit} < 3^o$

Protože c_l(^{4}He, T<1 K) ≈ 238 m/s, c_l(^{3}He, T<1 K) ≈ 183 m/s, c_s(Cu) ≈ 5 km/s, je $f \approx 10^{-3}$.

Počet skutečně prošlých fononů je dán činitelem přenosu t, který není pro dlouhovlnné fotony závislý na délce vlny λ, a protože je kritický úhel malý, stačí uvažovat kolmý pád. V takovém případě dostaneme po zavedení akustické impedance $z=\rho c$

$$t = \frac{4z_l z_s}{(z_l + z_s)^2} \approx 4 z_l / z_s = 4 \frac{\rho_l v_l}{\rho_s v_s} \approx 2.10^{-3}, \tag{5.85}$$

neboť $z_s >> z_l$. Podíl prošlých fononů je tedy $ft \approx 4\rho_l c_l^3/(\rho_s c_s^3) \approx 3.10^{-6}$.

Hustota energie podélných fononů v kapalině je [KIT85]

$$E/V = \frac{\pi^2 k^4 T_l^4}{30\hbar^3 v_l^3}. \tag{5.86}$$

Polovina z těchto fonónů se pohybuje ve směru hranice. Do pevné látky přechází

$$\dot{Q}_l = \frac{1}{2} ft \, E/V . v_l . A = \frac{\pi^2 k^4 \rho_l v_l}{15\hbar^3 \rho_s v_s^3} A T_l^4. \tag{5.87}$$

Při tepelné rovnováze ($T_s = T_l = T$) přechází stejné množství energie i v opačném směru; při $T_l - T_s = \Delta T$ je rozdíl v přenosu

$$\dot{Q} = \frac{d\dot{Q}_l}{dT} \Delta T = \frac{4\pi^2 k^4 \rho_l v_l}{15\hbar^3 \rho_s v_s^3} A T^3 \Delta T \tag{5.88}$$

a měrný Kapicův odpor

$$r_K = \frac{A\Delta T}{\dot{Q}} = \frac{15\hbar^3 \rho_s v_s^3}{4\pi^2 k^4 \rho_l v_l} \frac{1}{T^3}. \tag{5.89}$$

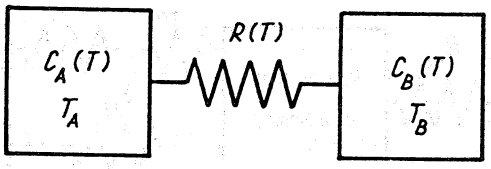
Kapicovu odporu byly věnovány stovky prací, většinou experimentálních. Ukazuje se [HAR79], že v okolí 1 K Chalatnikovův model špatně popisuje skutečnost, ale jeho shoda s experimentem pod 0,1K je dobrá. V oblasti od 2 K do 20 mK lze snížit odpor až o řád zdrsněním povrchu. Neshoda modelu s experimentem je zřejmě výsadou rozhraní mezi pevnou látkou a kvantovou kapalinou (nebo kvantovou pevnou látkou). Přenos tepla mezi nekvantovými pevnými látkami model popisuje dobře. Při velmi nízkých teplotách (≤1 mK) se zřejmě uplatňují další mechanizmy přenosu.

5.2.5. Dosahování tepelné rovnováhy za velmi nízkých teplot

V předchozím odstavci jsme se setkali s dvěma jevy znesnadňujícími ustavení tepelné rovnováhy: Kapicův odpor zpomaluje vyrovnávání teplot mezi dvěma prostorově oddělenými objekty, pomalé tepelné relaxace ustavení tepelné rovnováhy uvnitř jednoho objektu. K podobné situaci dochází ve vzorku, podrobeném jaderné demagnetizaci. Tepelná rovnováha se v soustavě jaderných spinů ustavuje s charakteristickou rychlostí T_2^{-1} (T_2 je doba spin-spinové relaxace) mnohem větší, než je rychlost T_1^{-1} (T_1 - doba spin-mřížkové relaxace) realizace rovnováhy mezi spinovou soustavou a "mřížkou", tj.

s ostatními stupni volnosti, zahrnujícími nejen kmity krystalové mřížky, ale zejména i vodivostní elektrony. Tak docházíme ke koncepci spinové teploty (viz kap.4).*

Při teplotách v oblasti mikrokelvinů se při sledování přenosu tepla výhodně užívá představy různých tepelných rezervoárů (spinů, elektronů, fononů, kvazičástic ^{3}He, ...), tj. systémů, v nichž se tepelná rovnováha ustavuje podstatně rychleji než výměna energie s "okolím".



Obr. 5.10. Schéma dvou tepelných rezervoárů, oddělených tepelným odporem R

Základní představu poskytuje triviální případ dvou takových rezervoárů [LOU74], izolovaných od okolí, o tepelných kapacitách $C_A(T)$, $C_B(T)$ a teplotách T_A, T_B (viz obr. 5.10). Konečnou rychlost při ustavování rovnováhy mezi nimi reprezentuje tepelný odpor $R(T)$, také závislý na teplotě. Pro výpočet relaxační doby $\tau(T)$ systému budeme předpokládat T_A-T_B=ΔT>0. Přejde-li malé množství tepla dQ od A k B, změní se jejich teploty o dT_A= -dQ/C_A a dT_B=dQ/C_B a rozdíl teplot se změní o

$$d(\Delta T) = dT_A - dT_B = -\frac{dQ}{C_A} - \frac{dQ}{C_B} = -\frac{C_A + C_B}{C_A C_B} dQ \,. \tag{5.90}$$

Z definice $R(T)$ vyplývá $\dot{Q}$=dQ/dt=$\Delta T/R$ a tedy

$$d(\Delta T)/\Delta T = -\frac{C_A + C_B}{C_A C_B R} dt, \tag{5.91}$$

takže

$$\Delta T \propto \exp\left(t/\tau\right) \tag{5.92}$$

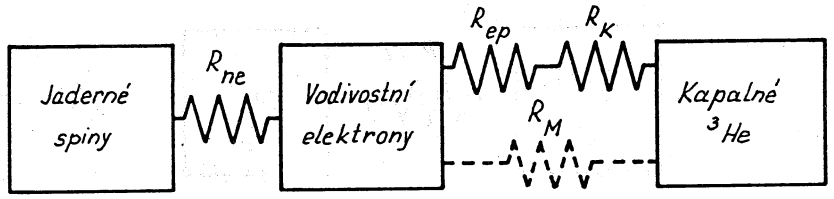
a relaxační doba

---

* Dá se dokázat, že se spinová teplota řídí stejnými zákony jako standardně definovaná teplota termodynamická: v soustavách spinů platí například všechny tři termodynamické principy. Vzhledem ke konečnému počtu energetických hladin spinové soustavy lze ovšem uskutečnit zápornou absolutní teplotu, tj. stav, kdy jsou energetické hladiny s vyšší energií charakterizovány většími obsazovacími čísly než hladiny nižší. I v takovém případě platí zákon zachování energie (I. princip) a Nernstova věta (III. princip) o nedosažitelnosti absolutní nuly, ovšem některé standardní formulace II. věty termodynamické nejsou správné.

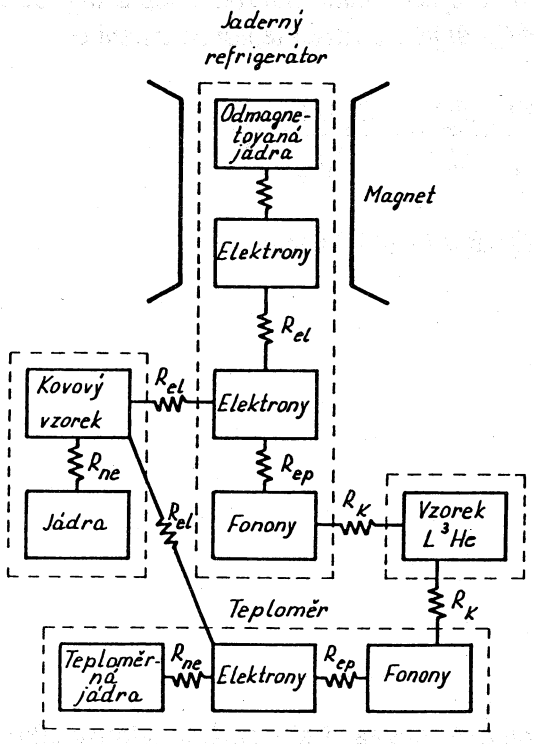
$$\tau = R\frac{C_A C_B}{C_A + C_B}. \qquad (5.93)$$

Je-li $C_A >> C_B$, je $\tau \approx RC_B$: relaxační doba je úměrná menší tepelné kapacitě.



Obr. 5.11. Tepelné odpory v systému kov + L^3He
R_{ne} - odpor spin-mřížkové relaxace v kovu, R_{ep} - odpor mezi systémem elektronů a fononů, R_K - Kapicův odpor, R_M -magnetický odpor

V složitějších systémech vstupuje do hry větší množství rezervoárů s různými tepelnými kapacitami a větší množství tepelných odporů mezi nimi. Všimneme si ještě případu měření teploty lázně kapalného ^3He jaderným rezonančním platinovým teploměrem.



Obr. 5.12. Tepelné odpory v systému jaderný chladicí stupeň + kovový vzorek + vzorek L^3He + teploměr

Na obr. 5.11 sestává teploměr ze dvou rezervoárů (spinového a elektronového), oddělené spin-mřížkovým odporem R_{ne}, přičemž $C(\mathrm{Pt}) = C_n(\mathrm{Pt}) + C_e(\mathrm{Pt}) << C(^3\mathrm{He})$. Kontakt teploměru s lázní, charakterizovaný elektron-fononovým (R_{ep}) a Kapicovým (R_K)

odporem, může být zřejmě "zkratován" magnetickou interakcí (R_M). V případě silné spin-mřížkové vazby se teplota elektronového a spinového rezervoáru společně blíží teplotě lázně, a zanedbáme-li magnetickou vazbu,

$$\tau = \left(R_{ep} + R_K\right)\left(C_l + C_n\right) = R_{ep}C_l + R_K C_l + R_{ep}C_n + R_K C_n \,. \tag{5.94}$$

Jestliže je ovšem spin-mřížková vazba v platině slabá, vyrovná se nejdřív teplota elektronového rezervoáru T_e teplotě lázně a jejich společná tepelná kapacita je mnohem větší než kapacita spinového systému. Pak ovšem

$$\tau = R_{ne}C_n. \tag{5.95}$$

Už samostatně (případně s pomocí [LOU74], odstavec 9.8) může čtenář analyzovat přestupy tepla v jaderném refrigerátoru, v němž se chladí kovový vzorek a kapalné ^{3}He; teplota obou se měří kovovým magnetickým teploměrem (viz obr. 5.12).

5.3. NÍZKOTEPLOTNÍ TERMOMETRIE. TŘI TYPY KRYOTEPLOMĚRŮ

Teoreticky můžeme k určení teploty použít libovolné fyzikální veličiny závislé na teplotě. V praxi je ovšem třeba, aby se dal tento termometrický parametr snadno, rychle a přesně měřit, aby byla jeho teplotní závislost jednoduchá nebo aspoň dobře odpovídala teorii. Příslušný teploměr musí být dostatečně citlivý a rychlý, s malou tepelnou kapacitou, musí mít dobrý tepelný kontakt se studovaným objektem a nesmí do něho vnášet významné množství tepla. Jeho údaje musí ovšem být i dobře reprodukovatelné. (Přehled různých teploměrů je uveden v tab. 5.1.)

Tradičním teploměrem při experimentech v kapalné lázni ^{4}He či ^{3}He je teploměr parní; i praktická teplotní stupnice v tomto oboru teplot je spojena s teplotní závislostí tlaku nasycených par ^{4}He, resp. ^{3}He [MAN90]. Kapalinová lázeň s takovou termometrií je vhodná i pro kalibraci druhotných teploměrů - např. i teploměrů odporových. (Těm je pro jejich univerzálnost věnován odstavec 5.3.3.) Při teplotách nižších (T<0,3 K) je pro přesné stanovení absolutní teploty, resp. pro kalibraci druhotných teploměrů třeba užít jiné metody. Jedna z nich, založená přímo na druhém termodynamickém principu, je spojena s magnetickou termometrií; patří jí odstavec 5.3.2. Stále užívanějšími kalibračními body se v posledních letech staly přesně definované teploty přechodů mezi normálním a supravodivým stavem čistých supravodičů [SCH72, SOU79].

5.3.1. Magnetická termometrie

Tradičním termometrickým parametrem pro teploty T<1 K je magnetická susceptibilita paramagnetických solí, dnes téměř výhradně dusičnanu ceritohořečnatého (CMN) či ceritolanthanitohořečnatého (CLMN). V oblasti ideálního paramagnetismu je podle Curieova zákona susceptibilita χ nepřímo úměrná teplotě,

$$\chi_{loc} = \frac{\mu_0 M}{B_{loc}} = \frac{C}{T}, \tag{5.96}$$

μ_0=1,257 μWb/Am je magnetická permeabilita vakua, M magnetický moment, B magnetická indukce a C Curieova konstanta. Index *loc* upozorňuje na skutečnost, že na magnetický ion působí určité lokální pole $\mathbf{B}_{loc}$, v obecném případě odlišné od vnějšího aplikovaného pole **B**,

$$\mathbf{B}_{loc} = \mathbf{B} + \mathbf{B}_D + \mathbf{B}_W. \tag{5.97}$$

Pro elipsoid s rotační osou rovnoběžnou s **B** lze demagnetizační pole $\mathbf{B}_D$ psát ve tvaru

$$\mathbf{B}_D = -\zeta\mu_0 \mathbf{M}/V, \tag{5.98}$$

kde $\mathbf{M}/V$ je magnetizace (magnetický moment jednotkového objemu) a ζ demagnetizační činitel, závislý na tvaru elipsoidu.

Tab. 5.1. Nízkoteplotní teploměry

Název	Termometrický parametr	Teplotní oblast	Typická zátěž	Doba měření	Poznámka	Literatura
Plynový	Tlak ideálního plynu	1 K -	0	10 s	Absolutní, magnetické pole nemá vliv	[WHI68, JAN80, EDE81]
Parní	Tlak nasycených par	0,3-3,2K (^{3}He) 0,8-4,2K (^{4}He)	0	10 s	Absolutní, magnetické pole nemá vliv	[WHI68, EDE81, MAN90]
Pomerančukův	Tlak směsi L^3He+S^3He	2,5-100 mK 0,3-0,7 K	0	100 s	Absolutní, magnetické pole nemá vliv	[EDE81, HUD75]
Osmotický	Osmotický tlak ^{3}He-^{4}He	40-700 mK	0	50 s	Absolutní, magnetické pole nemá vliv	[JAN80, EDE81]
Anizotropní (orientační)	Anizotropie záření γ	10^{-3}-10^{-1} K	30 pW	5 minut	Absolutní	[JAN80, EDE81] část 4.4 skript
Magnetický	Magnetická susceptibilita a) paramagnetické soli b) soustavy jader	 0,4 mK-4 K 10^{-8} K -	 30 pW 10^{-17} W (se skvidem)	20 s	Sekundární, minimálně 2 kalibrační body	[JAN80, EDE81, LOU74] odst. 5.3.1
Jaderný rezonanční	Amplituda FID (jaderná magnetizace), relaxační doba T_1	10^{-6} K -	$\leq 10^{-9}$ W	$>T_1 \propto 1/T$, 30 s při 1 mK	Sekundární, kalibrace v jednom bodě	[EDE81, LOU74], část 4.2
Mössbauerův	Intenzita Mössbauerovy čáry	^{57}Fe: 2-20 mK		Hodiny	Absolutní	[JAN80, EDE81, LOU74]
Odporový	Elektrický odpor	10^{-2} K-	10 fW	10 s	Sekundární, kalibrace v mnoha bodech	[WHI68, LOU74, EDE81], odst. 5.3.3

Pokračování

Pokračování

Supravodivý	Kritická teplota T_K	Min. 15 mK			Kalibrační body	[EDE81, SCH72, SOU79]
Termočlánkový	Termoelektrické napětí	0,5 K -		5 s	Sekundární	[WHI68, EDE81, TEM90]
Kapacitní	Dielektrická konstanta Elektrická kapacita	20 mK -		5 s	Sekundární	[EDE81, JAN80, TEM90]
Polovodičový diodový	Napětí na diodě	1 K -				[EDE81, TEM90]
Šumový	Napětí Johnsonova šumu	1-20 mK				[JAN80, EDE81, JEL82]
Akustický	Rychlost zvuku	2-20 K				[EDE81, JEL82]

Weissovo pole $\mathbf{B}_W$ vytvářejí sousední magnetické dipóly v místě uvažovaného iontu,

$$\mathbf{B}_W = \alpha\mu_0 \mathbf{M}/V \; ; \tag{5.99}$$

konstanta $\alpha \approx 1/3$ (v krystalech, v nichž tvoří magnetické ionty krychlovou strukturu, $\alpha = 1/3$).

Všechna tři pole jsou kolineární, takže

$$B_{loc} = B + B_D + B_W = B - \zeta\mu_0 M/V + \alpha\mu_0 M/V \; . \tag{5.100}$$

V experimentu vlastně měříme susceptibilitu χ,

$$\chi = \mu_0 M/B \; , \tag{5.101}$$

a tedy

$$\chi = \chi_0 + \frac{C/V}{\left[T - (\alpha - \zeta)C/V\right]} = \chi_0 + \frac{C}{T - \Delta} \; , \tag{5.102}$$

kde χ_0 je konstantní "pozadí", závislé na experimentálních podmínkách. Weissova konstanta

$$\Delta = (\alpha - \zeta)C/V \tag{5.103}$$

je úměrná C a je tedy pro CMN (a tím spíše pro CLMN) malá, dá se určit kalibrací v oblasti heliových teplot. Pro tzv. *magnetickou teplotu*

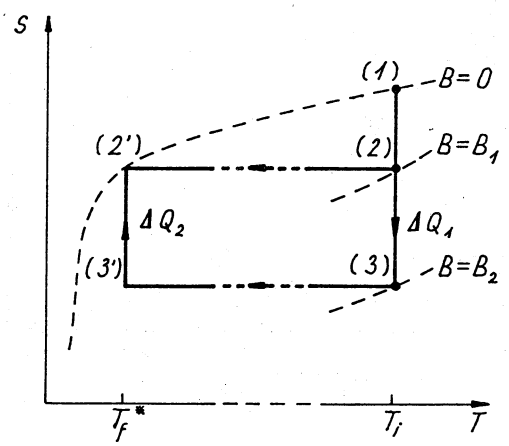
$$T^* = \frac{C}{\chi - \chi_0}, \tag{5.104}$$

v níž se často experimentální výsledky prezentují, pak platí

$$T = T^* + \Delta \tag{5.105}$$

- teplota se snadno stanoví v oblasti, pro níž je Δ=konst. (oblast platnosti Curieova zákona); pro teploty nižší je třeba najít závislost Δ na teplotě.

Poslední vzorec měl zajímavý osud. Byl odvozen pro monokrystal ve tvaru rotačního elipsoidu a v případě CMN končila oblast konstantního Δ u 6 mK, teploty několikrát vyšší než Neélův bod (1,8 mK). Pro teploty nižší byly stanoveny experimentální závislosti $\chi(T)$. Nicméně Wheatley zjistil, že jeho čidla CMN, vylisovaná z jemného prášku do tvaru kruhového válce s výškou rovnou průměru základny (které se mnohem snáze vyrábějí, mají mnohonásobně větší plochu styku s kapalinou, do níž jsou ponořeny, a lze do nich zalisovat měděné drátky - vodiče tepla), se jím řídí až do bezprostřední blízkosti 2 mK. A pokud část (např. 90 či 95%) magnetických iontů ceru nahradíme nemagnetickými ionty izomorfního lanthanu, lze Wheatleyových válců užít jako vhodných teploměrných čidel až k teplotám 300-400 μK [PAR85].



Obr. 5.13. Stanovení teploty pomocí magnetického Carnotova cyklu

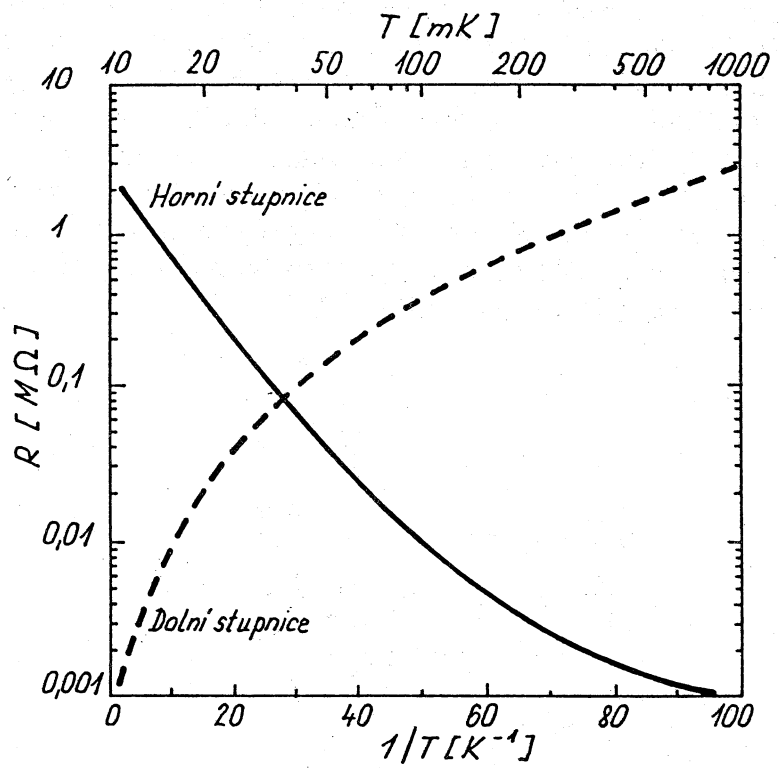
Jde o sekundární teploměry, které je nezbytné kalibrovat například podle tlaku nasycených par ^{4}He nebo ^{3}He či podle kalibračních "supravodivých" bodů.

Magnetický teploměr lze ovšem okalibrovat i pomocí magnetického Carnotova cyklu.

5.3.2. Stanovení teploty z Carnotova cyklu

Mějme paramagnetikum v nulovém vnějším poli **B**=0 při známé teplotě $T=T_i$ (viz obr. 5.13, bod 1). Izotermicky je zmagnetujeme, přejdeme do bodu 2 s $T=T_i$, $\mathbf{B}=\mathbf{B}_i$. Pak vzorek tepelně izolujeme a adiabaticky odmagnetujeme do **B**=0 - převedeme do bodu 2′ s magnetickou teplotou $T^*_f<T_i$. Zajímá nás termodynamická teplota T_f, odpovídající T^*_f. Vrátíme vzorek do bodu 2 a přísně izotermicky (při $T=T_i$) magnetujeme od $\mathbf{B}_i$ do $\mathbf{B}_2>\mathbf{B}_i$. Přitom stanovíme (metodou závislou na podmínkách experimentu) magnetizační teplo ΔQ_i, pohlcené tepelnou lázní. Podle

$$T = \Delta Q / \Delta S \tag{5.106}$$



Obr. 5.14. Teplotní závislost odporu rezistoru Speer (Grade 1002), nominální hodnota 220 Ω, 1/8 W [LOU74]

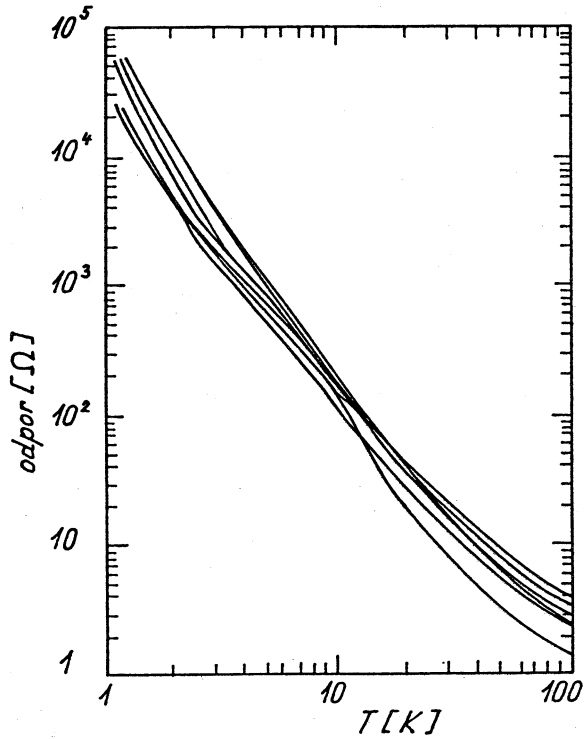
můžeme vypočítat příslušnou změnu entropie $\Delta S=-\Delta Q_i/T_i$ a najít bod 3. Pak znovu soustavu izolujeme a odmagnetujeme až do stejné magnetické teploty T^*_f. Pokračujeme v demagnetizaci až do **B**=0 a současně dodáváme teplo tak, aby byl vzorek izotermicky převeden znovu do bodu 2′; množství dodaného tepla označíme ΔQ_2. Příslušná změna entropie $\Delta S_2=\Delta Q_2/T_f= -\Delta S_i=\Delta Q_i/T_i$, a

$$T_f = \frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1} T_i \,. \qquad (5.107)$$

Tato teoreticky jednoduchá metoda má celou řadu experimentálních úskalí, nicméně jí bylo mnohokrát užito (viz např. [FIS73]).

5.3.3. Uhlíková a germaniová odporová termometrie

Odporová termometrie je univerzální pro celou oblast nízkých teplot až do několika milikelvinů. Nejužívanějšími čidly jsou uhlíkové a germaniové rezistory. Mají totiž celou řadu praktických výhod: jsou citlivé, rychlé, s malou tepelnou kapacitou, jejich odpor se relativně snadno a přesně měří. Údaje germaniových čidel jsou navíc mimořádně dobře reprodukovatelné po velmi dlouhou dobu. Uhlíkové teploměry jsou zcela necitlivé k změnám tlaku, k ozáření neutrony i paprsky γ, typická citlivost k magnetickému poli je 1% na 1 T. Největším nedostatkem polovodičových teploměrů je skutečnost, že neznáme analytický vztah mezi teplotou a odporem: teoretická závislost $R=AT^{-1}\exp(B/T)$ (A,B jsou konstanty) elektrického odporu R příměsného polovodiče nevyhovuje experimentálním údajům.



Obr. 5.15. Teplotní závislost šesti germaniových rezistorů typu GR-200A-1000 [TEM90]

V minulosti bylo navrženo mnoho čistě empirických závislostí $R=R(T)$; v době počítačů je nejlépe aproximovat údaje kalibračních bodů mnohočlenem

$$1/T = \sum_i A_i \ln^i R; \qquad (5.108)$$

A_i jsou konstanty a i nabývá záporných i kladných hodnot (např. i = -1, 0, 1, ... 5). Na obr. 5.14 je uvedena typická křivka teplotní závislosti uhlíkového radiorezistoru Speer 1002 (220Ω, 1/8 W) [LOU74], na obr. 5.15 šesti exemplářů jednoho typu germaniových rezistorů firmy Lake Shore Cryotronics [TEM90].

[BER55a] R. Berman, E. L. Foster, H. M. Rosenberg, Rept. Conf. Defects in Solids, Physical Society, London 1955, p. 321

[BER55b] R. Berman, E. L. Foster, J. M. Ziman, Proc. Roy. Soc. **A231** (1955) 130

[BER56] R. Berman, E. L. Foster, J. M. Ziman, Proc. Roy. Soc. **A237** (1956) 344

[BLA78] J. L. Black, Phys. Rev. **B17** (1978) 2740

[CAL59] J. Callaway, Phys. Rev. **113** (1959) 1044

[EDE81] F. X. Eder, Arbeitsmethoden der Thermodynamik, Band I, Temperaturmessung, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1981

[ESQ91]) P. Esquinazi, R. Koenig, F. Pobell, soukromé sdělení (1991)

[FIS73] R. A. Fisher, E. W. Hornung, G. E. Brodale, W. F. Giauque, J. Chem.Phys. **58** (1973) 5584

[GEB58] T. H. Geballe, G. W. Hull, Phys. Rev. **110** (1958) 773

[GRA63] I. S. Gradštejn, I. M. Ryžik, Tablicy intěgralov, summ, rjadov i proizveděnij, izd. 4-oe, GIFML, Moskva 1963, vzorce 3.527.5 a 9.71

[HAR79] J. P. Harrison, J. Low Temp. Phys. **37** (1979) 467

[HUD51] R. P. Hudson, H. Marshak, R. J. Soulen, Jr., D. B. Utton, J. Low Temp. Phys. **20** (1975) 1

[CHA52] I. M. Chalatnikov, ŽETF **22** (1952) 687

[JAE72] J. Jaeckle, Z. Phys. **257** (1972) 212

[JAN80] Š. Jánoš, Fyzika nízkych teplot, Alfa, Bratislava 1980

[JEL82] J. Jelínek, Z. Málek, Kryogenní technika, SNTL, Praha 1982

[KIT85] Ch. Kittel, Úvod do fyziky pevných látek, Academia, Praha 1985

[KLE54] P. G. Klemens, Austr. J. Phys. **7** (1954) 57

[KLE69] P. G. Klemens, in Thermal Conductivity, vol. I, ed. R. P. Tye, Academic Press, London-New York 1969

[KLI88] M. I. Klinger, Phys. Rep. **165** (1988) 275

[KOL85] M. Koláč, B. S. Něganov, S. Sahling, J. Low Temp. Phys. **59** (1985) 547

[KOL86] M. Koláč, B. S. Něganov, A. Sahling, S. Sahling, J. Low Temp. Phys. **63** (1986) 459

[KOL87] M. Koláč, B. S. Něganov, A. Sahling, S. Sahling, J. Low Temp. Phys. **68** (1987) 285

[KRU69] M. Krusius, A. C. Anderson, B. Holmstroem, Phys. Rev. **177** (1969) 910

[LEG91] A. J. Leggett, Physica **B169** (1991) 322

[LEV54] V. G. Levič, Úvod do statistické fyziky, Nakladatelství ČSAV, Praha 1954

[LOU74] O. V. Lounasmaa, Experimental Principles and Methods below 1 K, Academic Press, London-New York 1974

[MAN90] B. W. Mangum, A New Temperature Scale, The International Temperature Scale of 1990 Is Adopted, NIST, Gaithersburg (Maryland) 1990. Viz též T. J. Quinn, Physica Scripta **41** (1990) 1802

[MUK90] S. Mukherjee, A. N. Basu, S. Sengupta, Phys. Rev. **B42** (1990) 1802

[PAR85] J. M. Parpia, W. P. Kirk, P. S. Kobiela, Z. Olejniczak, J. Low Temp. Phys. **60** (1985) 57

[ROS65] H. M. Rosenberg, Low Temperature Solid State Physics, University Press, Oxford 1965

[SAH86] S. Sahling, A. Sahling, B. S. Neganov, M. Koláč, J. Low Temp. Phys. **65** (1986) 289

[SCH72] J. F. Schooley, R. J. Soulen, Jr., G. A. Evans, Jr, NBS Special Publication 260-44: SRM 767: Preparation and Use of Superconductive Fixed Point Devices (1972)

[SOU79] R. J. Soulen, Jr., R. B. Dove, NBS Special Publication 260-62:SRM 768: Temperature reference standard for use below 0.5K (1979)

[TEM90] Temperature Sensor Guide, Lake Shore Cryotronics, Westerville 1990

[WEB52] F. J. Webb, K. R. Wilkinson, J. Wilks, Proc. Roy. Soc. **A214** (1952) 546

[WHI68] G. K. White, Experimental Techniques in Low Temperature Physics, Clarendon Press, Oxford 1968 (ruský překlad 1. vydání G. K. Uajt, Experimentalnaja těchnika v fizike nizkich těmperatur, GIFML, Moskva 1961)

[ZIM60] J. M. Ziman, Electrons and Phonons, Clarendon Press, Oxford 1960

R. S. Šafrata a kol.

FYZIKA NÍZKÝCH TEPLOT

Vydal
MATFYZPRESS
vydavatelství
Matematicko-fyzikální fakulty
Univerzity Karlovy
Ke Karlovu 3,
121 16 Praha 2
jako svou 21. publikaci
Obálku navrhl Petr Kubát

Z připravených předloh
vytisklo Reprostředisko MFF UK
Malostranské nám. 25, 118 00 Praha 1

Vydání první

Praha 1998

ISBN 80-85863-19-7