

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

Физ101

СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

В. Мейсснер, Берлин-Шарлоттенбурге

1. Основные факты. 2. Сверхэлектропроводность в металлах, сплавах и соединениях. 3. Эмпирические закономерности в точке скачка электропроводности и форма кривой вблизи скачка. 4. Опыты по влиянию магнитного поля и деформирования. 5. Опыты с целью выяснения природы сверхэлектропроводности. 6. Заключение относительно природы сверхпроводимости и вопрос о теории ее.

1. ОСНОВНЫЕ ФАКТЫ

Явление сверхэлектропроводности (или, кратко, сверхпроводимости) было открыто в 1911 г. Камерлинг-Оннесом⁹³. Им было установлено, что приблизительно при $4,2^\circ$ абс. сопротивление ртути сильно падает, неожиданно приобретая значения, не поддающиеся измерению. Это падение сопротивления происходит в пределах какой-нибудь сотой доли градуса.

Правда, согласно нашим современным представлениям, вообще все безукоризненно чистые монокристаллы металлов, свободные от каких-либо напряжений, повидимому должны обладать при абсолютном нуле температуры сопротивлением, равным нулю, если только уже раньше того они не становятся сверхпроводниками. Однако в этом общем случае всех металлических монокристаллов, они не сразу теряют сопротивление, как это характерно для типичных сверхпроводников, но, наоборот, медленно и постепенно. Например, на рис. 1 представлен ход сопротивления различных образцов золота в зависимости от температуры. Как видим, при очень низких температурах сопротивление R монокристалла золота все еще имеет значение порядка $3 \cdot 10^{-4} R_0$ (R_0 = сопротивлению при 0°C ; R = сопротивлению при температуре измерения). Незадолго перед этим исследованный мною⁸¹ образец свинца показал подобное, „остаточное сопротивление“ (сопротивление, не зависящее от температуры при весьма низких температурах) даже еще меньшее: всего лишь $1,5 \cdot 10^{-4} R_0$.

Разумеется, нельзя считать, что и самые лучшие из иссле-

* Ergebnisse der exakten „Naturwiss.“, В. XI, 1932. Перевод В. В. Бовина.

дованных образцов во всех отношениях были идеальными, но во всяком случае создается определенное впечатление, что при соблюдении дальнейших предосторожностей порядок остаточного сопротивления можно еще значительно снизить и, следовательно, что в предельном случае идеального монокристалла сопротивление, действительно, приобретет значение, равное нулю. Мне пока не представляется необходимым сделать такое заключение, какое сделал де-Гааз ⁶, о том, что не подверженные никаким напряжениям кристаллы совершенно чистых металлов по некоторым соображениям при абсолютном нуле еще должны якобы обладать некоторым остаточным сопротивлением. Одно из таких соображений основано на том, что идеальные кристаллы все же имеют мозаичную структуру, судя по новейшим опытам А. Гётца.

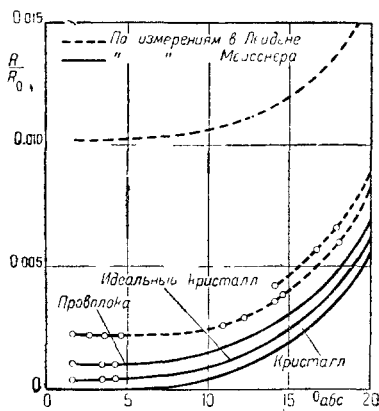


Рис. 1. Сопротивление различных сортов золота.

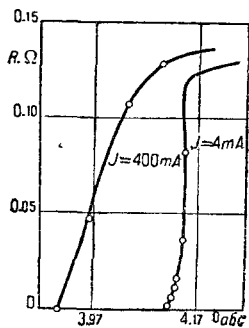


Рис. 2. Кривые скачка электропроводности ртути.

Однако это постепенное уменьшение сопротивления металлов при приближении к абсолютному «нулю» температуры — нечто совсем другое, чем сверхпроводимость. Во-первых, сверхпроводимость наблюдается даже и в случае совсем не идеальных кристаллов, а во-вторых, она проявляется обязательно во внезапном исчезновении сопротивления в пределах некоторого более или менее короткого интервала температур, лежащего существенно выше абсолютного нуля. Таким образом обычный характер кривой зависимости сопротивления от температуры совершенно изменяется. Так, на рис. 2 представлены наблюдения Камерлинг-Оннеса над ртутью. Замечательно, что форма кривой перехода к сверхпроводимости зависит от наложенной силы тока. Измерения сопротивления, взятые как отношения приложенного напряжения к наблюдаемой силе тока, приводят

в этой переходной области к установлению того факта, что при одной и той же температуре одна и та же ртуть оказывает различное сопротивление токам разной силы. Словом, в области, где наступает сверхэлектропроводность, закон Ома перестает быть справедливым. Затем позднее еще более тщательные опыты показали, что после наступления в металле состояния сверхпроводимости уже не может быть и речи ни о каком остаточном сопротивлении, ни о каком сопротивлении, зависящем от температуры, и которое почему-либо можно было бы приписать свойствам идеального металла. Даже весьма большое остаточное сопротивление, наблюдаемое в смешанных кристаллах твердых растворов (например $0,7 R_0$), совершенно пропадает при наступлении сверхэлектропроводности. В состоянии сверхпроводимости сопротивление неизмеримо мало. По опытам Камерлинг-Оннеса ⁹⁸, сопротивление свинца при 4° абс. меньше, чем $10^{-12} R$.

2. СВЕРХПРОВОДНИКИ ЭЛЕКТРИЧЕСТВА (ЧИСТЫЕ МЕТАЛЛЫ, СПЛАВЫ И СОЕДИНЕНИЯ)

В Лейдене была обнаружена сверхпроводимость не только у ртути ^{93, 121}, но она была найдена (Камерлинг-Оннесом же) у цинка и свинца ^{98, 104, 121}; Камерлинг-Оннесу и Туину ее удалось установить у галлия ^{31, 34} и индия ^{119, 121}, а де-Гаазу и Воогду — у галлия ^{31, 34}. В Шарлоттенбурге сверхпроводимость была открыта Мейсснером — у тантала ^{74, 78}, титана ^{77, 80, 84} и тория ⁷⁸, а Мейсснером и Францем — у ниобия ^{79, 82}. Среди всех химических элементов, являющихся металлами и обнаруживших сверхэлектропроводные свойства, до сих пор наиболее высокая температура скачка электропроводности встретилась у ниобия ($8,4^\circ$ абс.), самая низкая — у галлия ($1,1^\circ$ абс.). Другие металлы, взятые настолько чистыми, насколько это вообще возможно, были подвергнуты исследованию на сверхпроводимость в Шарлоттенбурге Мейсснером и Фойгтом ⁹¹ вплоть до $1,2^\circ$ абс., а также в значительной своей части — уже ранее в Лейдене — Камерлинг-Оннесом и его сотрудниками. У некоторых металлов при наиболее низких температурах намечается начало некоторого довольно быстрого спада сопротивления (например у рубидия). Есть основания (на которых мы остановимся еще дальше) думать, что молибден при несколько более низких температурах станет сверхпроводником. Повидимому, вообще не исключено, что еще многие чистые металлы окажутся сверхпроводниками, если только удастся достаточно понизить температуру. В табл. 1 напечатана периодическая система элементов и в ней жирным шрифтом выделены все известные в настоящий момент сверхпроводники, с указанием для каждого из них температуры скачка электропроводности. Те из элементов, у которых отсутствуют или есть недостоверные данные, отмечены вопросительным знаком. Кристаллическая система играет исклю-

Периодическая система элементов. Элементы-сверхпроводники (жирнографические данные) и распределение внешних электронов в оболочка

Периоды	Группы							
	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	
1	1 H							
2	3 Li куб. 8	4 Be гекс. 12	5 B ?	6 C гекс. 3(4) куб. 4				
Оболочки Свободн. атом	K L 2 1	K L 2 2	K L 2 2,1	K L 2 2,2				
3	11 Na куб. 8	12 Mg гекс. 12	13 Al куб. 12	14 Si куб. 4				
Оболочки Свободн. атом Металлы	L M 8 1 8 (1)	L M 8 2 8 (2)?	L 8 2,1 8 (2,1)?	L M 8 2,2				
4	19 K куб. 8	20 Ca куб. 12	21 Sc ?	22 Ti 1,77° гекс. 12	23 V куб. 8	24 Cr куб. 8	25 Mn куб./те- тр. 12	26 Fe куб.
Оболочки Свободн. атом Металлы	M N 8 1 8 (1)	M N 8 2 8 (2)	M N 8,1 2 8 (3)	M N 8,2 2 8 (4)	M N 8,3 2 8 (5)	M N 8,5 1 8,1 (5)	M N 8,5 2 8,2 (5)?	M N 8,6 2 8,4
5	37 Rb куб. 8	38 Sr куб. 12	39 Y ?	40 Zr куб. 8 гекс. 12	41 Nb 8,4° куб. 8	42 Mo 1° куб. 8	43 Ma	44 I гекс.
Оболочки Свободн. атом Металлы	N O 8 1 8 (1)	N O 8 2 8 (2)	N O 8,1 2 8 (3)	N O 8,2 2 8 (4)	N O 8,4 1 8 (5)	N O 8,5 1 8,1 (5)	N O 8,6 1	N 8,7
6	55 Cs куб. 8	56 Ba куб. 8	57—71 редкие земли	72 Hf гекс. 12	73 Ta 4,38° куб. 8	74 W куб. 8	75 Re гекс. 12	76 Os гекс.
Оболочки Свободн. атом Металлы	N O P 18 8 1	N O P 18 8 2	N O P 18—32 8,1 2	O P 8,2 2	O P 8,3 2	O P 8,4 2	O P 8,5 2	O 8,6
7	87—	88 Ra	89 Ac	90 Th 1,43° куб. 12	91 Pa	92 U		
Оболочки Свободн. атом Металлы	—	P Q 8 2	P Q 8,1 2	P Q 8,3 1	P Q 8,4 1	P Q 8,5 1		

ЛИЦА 1

ный шрифт), их точки скачка электропроводности в ° абс., кристал-
1) по орбитам свободного атома и 2) атома, находящегося в металле

VIIIa		Группа							
		Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb
									2 He
						7 N	8 O	9 F	10 Ne
						$\begin{array}{c c} K & L \\ 2 & 2,3 \end{array}$	$\begin{array}{c c} K & L \\ 2 & 2,4 \end{array}$	$\begin{array}{c c} K & L \\ 2 & 2,5 \end{array}$	$\begin{array}{c c} K & L \\ 2 & 2,6 \end{array}$
						15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
						$\begin{array}{c c} L & M \\ 8 & 2,3 \end{array}$	$\begin{array}{c c} L & M \\ 8 & 2,4 \end{array}$	$\begin{array}{c c} L & M \\ 8 & 2,5 \end{array}$	$\begin{array}{c c} L & M \\ 8 & 2,6 \end{array}$
27 Co гекс. 12 куб. 12	28 Ni куб. 12	29 Cu куб. 12	30 Zn гекс. 6 (12)	31 Ga 1,1° тетр. 1 (6)	32 Ge куб. 4	33 As ромбд. 3 (6)	34 Se гекс. 2 (6)	35 Br	36 Kr
$\begin{array}{c c} M & N \\ 8,7 & 2 \\ 8,5 & (4)? \end{array}$	$\begin{array}{c c} M & N \\ 8,8 & 2 \\ 8,6 & (4)? \end{array}$	$\begin{array}{c c} M & N \\ 18 & 1 \\ 18 & (1) \end{array}$	$\begin{array}{c c} M & N \\ 18 & 2 \\ 18 & 1 (1) \end{array}$	$\begin{array}{c c} M & N \\ 18 & 2,1 \\ 18 & 2 (1) \end{array}$	$\begin{array}{c c} M & N \\ 18 & 2,2 \end{array}$	$\begin{array}{c c} M & N \\ 18 & 2,3 \end{array}$	$\begin{array}{c c} M & N \\ 18 & 2,4 \end{array}$	$\begin{array}{c c} M & N \\ 18 & 2,5 \end{array}$	$\begin{array}{c c} M & N \\ 18 & 2,6 \end{array}$
45 Rh куб. 12	46 Pd куб. 12	47 Ag куб. 12	48 Cd гекс. 6 (12)	49 In 3,37° тетр. 4 (12)	50 Sn 3,69° тетр. 6	51 Sb ромбд. 3 (6)	52 Te гекс. 2 (6)	53 J ромбд. 1	54 X
$\begin{array}{c c} N & O \\ 8,8 & 1 \\ & \end{array}$	$\begin{array}{c c} N & O \\ 8,10 & \end{array}$	$\begin{array}{c c} N & O \\ 18 & 1 \\ 18 & (1) \end{array}$	$\begin{array}{c c} N & O \\ 18 & 2 \\ 18 & 1 (1) \end{array}$	$\begin{array}{c c} N & O \\ 18 & 2,1 \\ 18 & 2 (1) \end{array}$	$\begin{array}{c c} N & O \\ 18 & 2,2 \\ 18 & 2 (2) \end{array}$	$\begin{array}{c c} N & O \\ 18 & 2,3 \end{array}$	$\begin{array}{c c} N & O \\ 18 & 2,4 \end{array}$	$\begin{array}{c c} N & O \\ 18 & 2,5 \end{array}$	$\begin{array}{c c} N & O \\ 18 & 2,6 \end{array}$
77 Ir куб. 12	78 Pt куб. 12	79 Au куб. 12	80 Hg 4,12° гекс. 6	81 Tl 2,38° гекс. 6 куб. 12	82 Pb 7,26° куб. 12	83 Bi ромбд. 3 (6)	84 Po	85—	86 Em
$\begin{array}{c c} O & P \\ 8,7 & 2 \\ & \end{array}$	$\begin{array}{c c} O & P \\ 8,8 & 2 \\ & \end{array}$	$\begin{array}{c c} O & P \\ 18 & 1 \\ 18 & (1) \end{array}$	$\begin{array}{c c} O & P \\ 18 & 2 \\ 18 & 1 (1) \end{array}$	$\begin{array}{c c} O & P \\ 18 & 2,1 \\ 18 & 2 (1) \end{array}$	$\begin{array}{c c} O & P \\ 18 & 2,2 \\ 18 & 2 (2) \end{array}$	$\begin{array}{c c} O & P \\ 18 & 2,3 \end{array}$	$\begin{array}{c c} O & P \\ 18 & 2,4 \end{array}$		$\begin{array}{c c} O & P \\ 18 & 2,6 \end{array}$

чительную роль. В то время как обычное олово (решетка тетрагональная) становится сверхпроводником уже при 3,7 абс., серое олово (решетка типа алмаза), согласно измерению де-Гааза, Сиззо и Воогда²⁸, не является сверхпроводником и при более низких температурах (0,5° абс.).

Форма кривой скачка электропроводности металлов зависит не только от силы тока (рис. 2), но также и от степени чистоты и от самого кристаллического состояния. По измерениям де-Гааза и Фоогда³⁹, кривая скачка электропроводности для монокристаллов олова близка к прерывности в математическом смысле этого слова. Де-Гааз и Фоогд полагают, что у идеального и совершенно чистого кристалла металлического сверхпроводника процесс исчезновения сопротивления действительно происходит буквально скачком (прерывно), т. е. в пределах неизмеримо малого промежутка температур, если только ток достаточно мал. В случае не вполне чистого вещества кристаллов получается существенно большой (измеримый) промежуток температур для области перехода к состоянию сверхпроводимости; то же самое будет и в случае недостаточно малых токов. Насколько область перехода и ее ширина зависят от формы правильной кристаллизации того или другого вещества, какое различие в длине интервала скачка электропроводности существует для монокристалла и поликристалла — этот вопрос требует еще особого исследования. Согласно упомянутым измерениям де-Гааза и Фоогда даже высота скачка электропроводности в беспорядочно неправильно кристаллизующемся олове не зависит от направления тока по отношению к кристаллическим осям. Затем, нужно особенно отметить, что получается в точности та же самая кривая скачка, переводим ли мы металл из состояния обычной электропроводности в состояние сверхпроводимости, или же в обратном направлении. К этому приводят, например, точные измерения в области скачка электропроводности у олова, выполненные Мейсснером⁷⁰.

Первые исследования сверхпроводимости у сплавов были произведены Камерлинг-Оннесом⁹⁶. Он нашел, что амальгама олова становится сверхпроводником при несколько более высокой температуре, чем сама ртуть, и что сплавы ртути с золотом и кадмием — также сверхпроводники. С течением времени в Лейдене и Торонто был, затем, исследован на сверхпроводимость целый ряд сплавов. Открытые среди них сверхпроводники сопоставлены в табл. 2. Числа в скобках означают попрежнему ссылки на литературный перечень. Буквою L отмечены измерения, сделанные в Лейдене, буквою T — в Торонто. Буква E показывает, что сплав был взят эвтектическим. Там, где идет речь об интерметаллическом соединении, приводится его формула. Особенно интересно то, что среди сплавов встречаются и такие, ни один из компонентов которых в отдельности до сих пор не наблюдался как сверхпроводник.

Таков, например, сплав золото-висмут. В этом случае, судя по последним исследованиям де-Лаза и Юрианса²⁶, мы имеем дело с соединением Au_3Bi . Пока остается открытым вопрос о том, можно ли считать золото или висмут в отдельности сверхпроводниками, но при некоторой, настолько низкой температуре, что еще не удалось установить для них точку скачка электропроводности. Табл. 2 повествует также о следующем факте: все температуры скачка электропроводности для сплавов висмута с заведомыми сверхпроводниками лежат значительно выше, чем температуры скачка для самих сплавляемых сверхпроводников в отдельности. Висмут, следовательно, обладает свойством повышать температуру скачка. Насколько можно судить по отдельным, известным в настоящее время интерметаллическим соединениям сурьмы, последняя ведет себя подобно висмуту. Такое повышение температуры скачка электропроводности сплавов наблюдается в двух случаях для мышьяка, в одном случае — для фосфора и в одном — для серебра. Напротив, сплавы, в качестве второй компоненты содержащие кадмий, цинк, кальций или литий, дают понижение температуры скачка, сравнительно со сверхпроводниками, входящими в их состав в качестве первой компоненты. У сплавов с медью до сего времени вообще не наблюдалось сверхэлектропроводности вплоть до низких температур в $2,25^\circ$ абс. для одних и в $1,31^\circ$ абс. — для других сплавов.

Кроме приведенных в табл. 2 сплавов из двух компонент в Торонто были исследованы Мак-Леннаном, Алленом и Вильгельмом еще несколько сплавов из большого числа компонент: сплав Розе Bi_2SnPb (скачок при $8,5^\circ$ абс.)⁵⁵, сплав Вуда (скачок при $8,2^\circ$ абс.)⁵⁵, один сплав свинца, висмута и сурьмы (скачок при $8,9^\circ$ абс.)⁵⁶, один сплав свинца, мышьяка и висмута (скачок при $9,0^\circ$ абс.)⁵⁶ и один сплав свинца, висмута и сурьмы и мышьяка (скачок при $9,0^\circ$ абс.)⁵⁶.

Чтобы точнее проследить зависимость температуры скачка электропроводности в бинарных сплавах от концентрации, в Шарлоттенбурге были произведены систематические исследования целого ряда сплавов (Мейссенер, Франц и Вестергофф). В первую голову исследовался ряд сплавов из двух сверхпроводников^{88, 87}, а именно: серия сплавов индий-свинец (дающих непрерывный ряд твердых растворов), серия сплавов свинец-ртуть (у которых со стороны ртути имеется эвтектическая область), серия сплавов олово-таллий (с ярко выраженной эвтектической точкой и областью, лежащей ближе к олову), серия сплавов индий-таллий (обладающих в интервале средних концентраций эвтектической областью, по обе стороны от которой расположены области твердых растворов) и серия сплавов свинец-таллий (у которых также в середине находится область эвтектики). Затем подвергалась исследованию серия сплавов свинец-висмут (за исключением самого висмута). Помимо испытания на сверхпроводимость, во всех случаях отмечались также и удельные сопротивления — значения R/R_0 — при 77° абс., 20° абс., а иногда и при $4,2^\circ$ абс., — для того, чтобы иметь некоторое представление о границах эвтектической области. Результаты всех измерений температуры скачка электропроводности перечисленных сплавов представлены на рис. 3—10.

В некоторых случаях приводятся значения температуры для начала, середины и конца интервала скачка. Под серединой интервала здесь понимается та температура, при которой сопротивление падает наполовину. Можно сделать следующие наиболее важные выводы из всех этих исследований и в частности из тех из них, которые зафиксированы в рис. 3—10.

Точки, изображающие серию значений температуры для скачка электропроводности в сплавах с неограниченной взаимной растворимостью обеих компонент (однофазный твердый раствор при всех концентрациях, рис. 3), располагаются на плавной кривой между двумя точками, представляющими собою температуры скачка электропроводности сплавляемых сверхпроводников. На получаемой при этом диаграмме вблизи каждой из чистых компонент малая примесь другой компоненты почти не оказывает никакого влияния на температуру скачка. Действительно, наблюдается, что не вполне чистые металлы вообще имеют приблизительно ту же самую температуру скачка, что и совершенно чистые.

ТАБЛИЦА 2

Температура скачка электропроводности в двойных сплавах в °абс. согласно измерениям в Лейпциге (L) и Торонто (T)

Вторая компонента	Первая компонента			
	Pb	Sn	Tl	Au
	7,26 L	3,71	2,37	—
P	<i>E</i> 7,8 T (56)			
As	<i>E</i> 8,4 T (56)	<i>E</i> 4,1 T (56)		
Sb	<i>E</i> 6,6 T (55)	Sb ₂ Sn ₃ 3,8 L (1)	Sb ₂ Tl ₇ 5,2 T (56)	
Bi	<i>E</i> 8,8 T (55)	<i>E</i> 3,8 L (21)	Bi ₅ Tl ₃ 6,4 T (55)	Au ₂ Bi 1,8 L $\left(\begin{smallmatrix} 18,20 \\ \text{и } 26 \end{smallmatrix} \right)$
Zn		<i>E</i> 3,65 L (21)		
Cd		<i>E</i> 3,61 L (21)	<i>E</i> 2,54 (21)	
Hg			Hg ₅ Tl ₂ 3,82 L (24)	
Tl	Pb Tl ₂ 4,05 L (24)			
Ag	<i>E</i> 7,2 T (56)		<i>E</i> 2,67 L (24)	
Au	<i>E</i> 7,0 T (56)		<i>E</i> 1,92 L (21)	
Ca	7,0 T (56)			
Li	7,2 T (56)			

Примечание: Числа в скобках—№ литературных ссылок в перечне.

Если сплав дает твердый раствор только с преобладанием одной компоненты (рис. 4 и 5), то величина скачка в области смешанных кристаллов постепенно изменяется вместе с изменением концентрации — вплоть до предельной концентрации, лежащей на границе твердых растворов и эвтектики. Далее, в примыкающей эвтектической области значение скачка температуры остается сначала приблизительно прежним — таким же, как и для предельной концентрации смешанных кристаллов, поскольку в начале области эвтектики именно они образуют сплошной путь для электрического тока, как основная

проводящая фаза. При концентрациях, при которых этого больше нет, наступает быстрый переход к тому значению температуры скачка, которое существует на другом конце эвтектической области. В данном случае, когда у нас сплав уже не имеет второй области твердых растворов, это означает, что температура скачка электропроводности в конце эвтектической области приобретает значение, свойственное второй чистой компоненте.

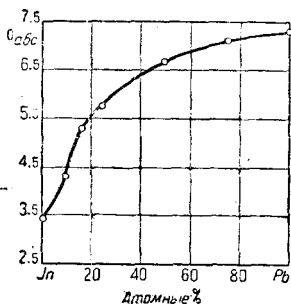


Рис. 3. Температуры скачка электропроводности для сплавов индий-свинца.

В тех случаях, когда область эвтектики расположена посередине шкалы концентраций (рис. 6), для соседних с ней областей твердых растворов справедлива та же картина хода точек скачка, что и для предыдущих сплавов, у которых область эвтектики примыкала к одной компоненте, а область смешанных кристаллов — к другой.

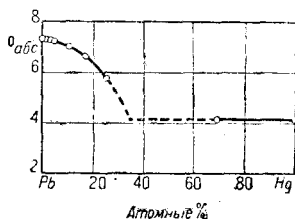


Рис. 4. Температуры скачка электропроводности для сплавов свинец-ртуть.

Но в то время как в случаях с неограниченной взаимной растворимостью точки скачка располагались в интервале между крайними значениями температур скачка, характерными для каждой из компонент, при наличии эвтектики это никоим образом не обязательно. Например, такие серии сплавов, как олово-таллий, индий-таллий и свинец-висмут дают для смешанных кристаллов предельной концентрации значения температуры скачка, значительно превышающие оба значения для чистых компонент. На величину температуры скачка для этих смешанных кристаллов предельной концентрации определенное влияние оказывает степень переохлаждения эвтектики; это, конечно, отнюдь не объясняет самого факта в целом — повышения температуры скачка электропроводности для смешанных кристаллов предельной концентрации. Во время достаточно быстрого падения температуры заметно расширяется область эвтектики именно в том смысле, как это представлено на рис. 7 для сплавов индий-таллий. При низких температурах уже не устанавливаются те границы твердого раствора и эвтектики, которые соответствуют устойчивому равновесию; это происходит благодаря сравнительно слабой подвижности атомов. Смотри по скорости охлаждения, можно добиться большей или меньшей степени переохлаждения. Вызывая, таким образом, искусственно переохлаждение, получаем сплавы, обнаруживающие повышение остаточного сопротивления и температуры скачка (рис. 8).

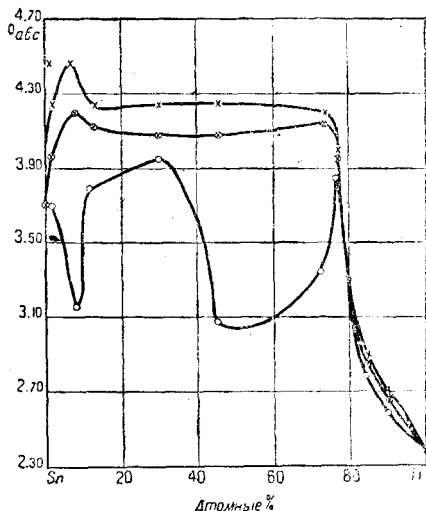


Рис. 5. Температуры скачка электропроводности для сплавов олово-таллий. X — означает начало, O — середину и $\odot$ — конец скачка.

Серия сплавов свинец-таллий интересна тем, что в ней встречается несколько различных кристаллических решеток (рис. 9). Хотя и здесь суще-

... было 201°C, но и при низких температурах. Эта температура скачка тогда была бы значительно ниже, чем для гексагонального таллия, и, возможно, оказалась бы даже отрицательной.

существует эвтектическая область, однако ни при одной концентрации температура скачка не подымается выше таковой для свинца. Вообще наличие повышения температуры скачка связано с положением эвтектической области. Если она

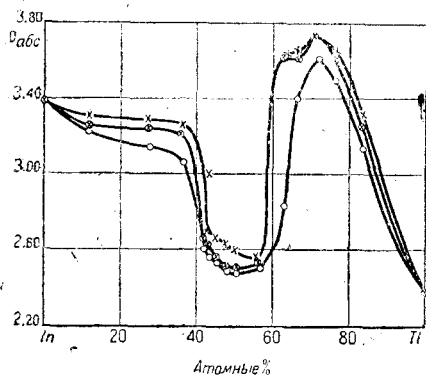


Рис. 6. Температуры сплавов индий-таллий. $\times$ — означает начало, $\otimes$ — середину и $\circ$ — конец скачка.

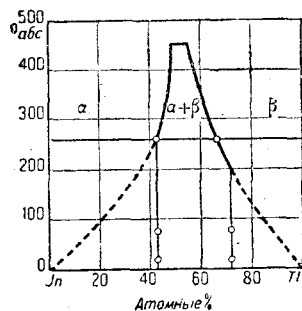


Рис. 7. Границы эвтектической области в зависимости от температуры.

расположена ближе к металлу с низкой температурой скачка, то повышение температуры скачка, выше таковой для второго металла невозможно. С другой стороны, согласно рис. 9, существует область смешанных кристаллов, в

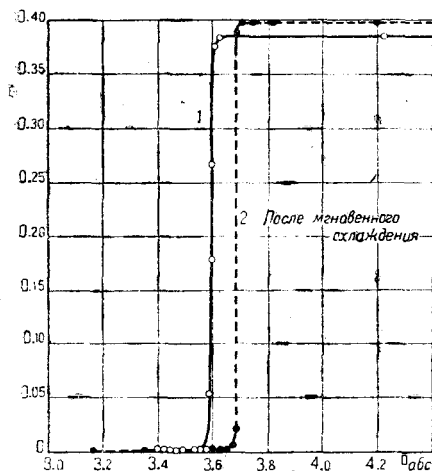


Рис. 8. Влияние перехода на кристальную температуру скачка смешанного кристалла предельной концентрации в сплаве индий-таллий (66,6 атомн. проц. таллия).

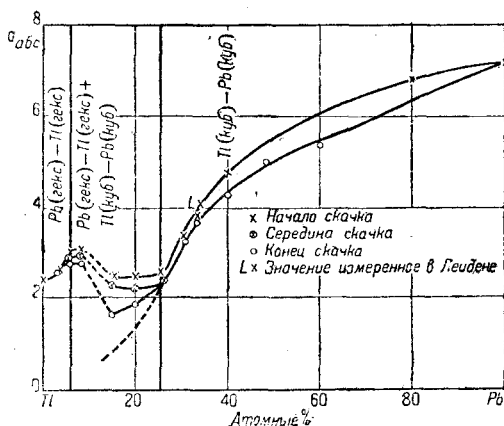


Рис. 9. Температура скачка сплавов свинец-таллий.

еще более высокие точки скачка, или нет. Экстраполировать кривую в сторону чистого углерода невозможно, так как сплавы с большим содержанием углерода, — с большим, чем 63 атомн. проц. еще не получены.

Этот метод определения температуры скачка для чистых металлов путем измерения температуры скачка для смешанных кристаллов естественно применить

это намечено пунктиром на рис. 9, мы, очевидно, придем к температуре скачка, которую имел бы кубический таллий, если бы он был устойчив не только выше 231°C , но и при низких температурах. Эта температура скачка тогда была бы значительно ниже, чем для гексагонального таллия, и, возможно, оказалась бы даже недостижимо низкой. На основе каких соображений зиждется такой способ рассуждений, как только что приведенный, этот вопрос подробнее мы здесь затрагивать не можем.

В серии сплавов свинец-висмут существуют две эвтектических области (рис. 10). Одна, простирающаяся от 20 до 25 атомн. проц. висмута, содержит кроме смешанных кристаллов кубического висмута с кубическим свинцом также и смешанные кристаллы гексагонального висмута с гексагональным свинцом. Вторая эвтектическая область, простирающаяся от 35 и почти до 100 атомн. проц., висмута, содержит смешанные кристаллы предельной концен-

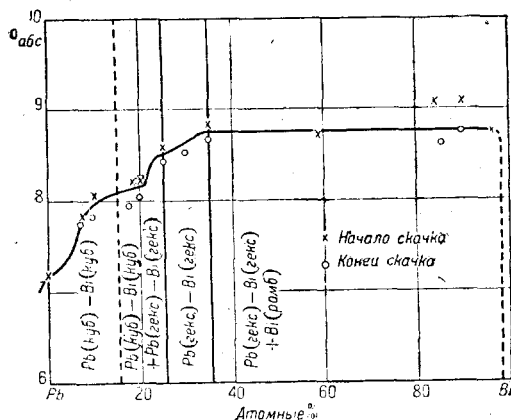


Рис. 10. Температура скачка сплавов свинец-висмут.

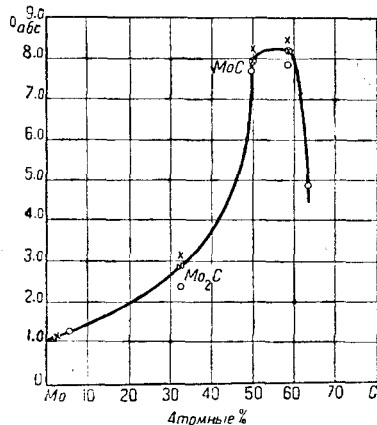


Рис. 11. Температура скачка системы молибден-углерод. $\times$ — означает начало, $\otimes$ — середину и $\circ$ — конец скачка.

трации гексагональных висмута и свинца наряду с ромбоэдрическим висмутом или со смешанными кристаллами твердого раствора предельной концентрации — очень небольшого количества свинца в ромбоэдрическом висмуте.

Наконец, еще следует остановиться на измерениях Мейсснера, Франца и Вестергоффа⁸⁶ для системы молибден-углерод. По исследованиям Шенка и других¹²² молибден в определенной области температур дает соединение с углеродом, в частности Mo_2C . Однако Мейсснером вместе с сотр-дниками сплавы молибден-углерод были исследованы, и во всей взятой области температур они большей частью оказались смешанными кристаллами. Температуры скачка, найденные для различных сплавов, во всяком случае нужно приписать, главным образом, смешанным кристаллам молибден-углерод; кривые скачка для данного случая см. рис. 11. Здесь перед нами случай, подобный выше упоминавшемуся сплаву золото-висмут: как и там, сверхпроводимость наблюдается только у сплава, а у самих компонент в отдельности еще не установлена. Однако, поскольку здесь мы имеем дело не только с соединением, но и с твердым раствором, позволим себе продолжить кривую температур скачка до самого молибдена. Таким образом, приблизительно при 1°abc , чистый молибден, по всей вероятности, становится сверхпроводником. Затем, ход кривой с приближением к 50 атомн. проц. молибдена идет очень круто вверх. Область между 50 и 60 атомн. проц. пока еще не исследована, и поэтому все же остается неизвестным, есть ли в этом интервале

еще более высокие точки скачка, или нет. Экстраполировать кривую в сторону чистого углерода невозможно, так как сплавы с большим содержанием углерода, — с большим, чем 63 атомн. проц. еще не получены.

Этот метод определения температуры скачка для чистых металлов путем экстраполяции кривых для смешанных кристаллов естественно применить также и к исследованию других металлов. Мейсснер, Франц и Вестергофф этим способом изучали сверхпроводимость еще у целого ряда твердых растворов, в особенности такие смешанные кристаллы, одна компонента у которых — сверхпроводник, а другая — металл, до сих пор не наблюдавшийся в качестве сверхпроводника. Речь идет о следующих твердых растворах: 9,8 атомн. проц. олова в сурьме, 1 и 2,7 атомн. проц. свинца в кадмии, 5,7 и 4 атомн. проц. таллия в серебре, 2 атомн. проц. свинца в магнии, 6 атомн. проц. таллия в магнии, 5,6 атомн. проц. олова в меди, 8 атомн. проц. ртути в меди, 5 атомн. проц. олова в железе, 6,8 атомн. проц. олова в никеле, 8,2 атомн. проц. олова в серебре и 19,4 атомн. проц. ртути в кадмии. К сожалению, во всей достигнутой области температур, вплоть до $1,26^\circ$ абс. ни один из этих твердых растворов не оказался сверхпроводником, так что не удалось пока сделать никаких выводов относительно сверхпроводимости металлов: сурьмы, кадмия, серебра, магния, меди, железа и никеля. Вследствие слабой растворимости сверхпроводника в каждом из этих металлов, повышение температуры скачка, очевидно, настолько незначительно, что она остается в области недостижимых температур.

Мы уже говорили частично об интерметаллических соединениях, показавших сверхпроводимость. Систематическое исследование таких соединений с хорошими проводниками еще продолжается. Имеются обширные исследования Мейсснера, Франца и Вестергоффа по изучению сверхпроводимости соединений металлов с серой, углеродом, азотом, кислородом, бором, кремнием, мышьяком, селеном и теллуром.

Самый интересный и важный результат этих исследований, пожалуй, в том, что многие соединения того или иного металла с хорошим диэлектриком, как, например, с серой, азотом, кислородом или бором, оказались сверхпроводниками, даже и в таких случаях, когда у самого металла в чистом виде сверхпроводимости не наблюдалось и при самых низких достигнутых температурах. Первый такой пример — CuS , сверхпроводник при $1,6^\circ$ абс.⁷⁶ Среди других исследованных соединений металлов с серой ни у одного не найдено сверхпроводимости. По измерениям в Шарлоттенбурге, еще не опубликованным, $\text{PbSnBi}_2\text{S}_2$ не сверхпроводники вплоть до $1,3^\circ$ абс.; согласно измерениям в Торонто⁵⁷, то же самое можно сказать и об Ag_2S , Bi_2S_3 , FeS вплоть до $1,9^\circ$ абс. Мак-Леннан, Аллен и Вильгельм, правда, нашли сверхпроводимость в одной пробе свинцового блеска; однако измерения в Шарлоттенбурге показали, что сернистый свинец является сверхпроводником только при наличии некоторого, избытка свинца, но сам действительно чистый PbS — не сверхпроводник. Исследованные сернистые металлы, в частности и сернистая медь, и свинцовый блеск, в смысле спадания сопротивления при понижении температуры вели себя совсем так, как будто чистые металлы. Скачок кривой в переходе к сверхпроводимости у сернистой меди совершался на протяжении меньше, чем сотой доли градуса, как у чистого металла.

Исследованные в Шарлоттенбурге нитриды ^{83, 85}, приведенные в табл. 3, вне всякого сомнения, являются соединениями, а не смешанными кристаллами, как показали рентгенограммы с них, снятые Беккером и Эбертом ¹²³. Все нитриды были получены от Фридериха (общ. Осрам). Степень чистоты некоторых из них была не слишком высокой, как показали анализы Фридериха и рентгенограммы Ноддака. Соответствующие образцы и показали относительно большее остаточное сопротивление перед скачком электропроводности и более растянутый интервал скачка.

ТАБЛИЦА 3

Сверхпроводимость у нитридов

Вещество	Интервал скачка ° абс.	Температура скачка металла ° абс.	Кристаллическая решетка		Постоянные решетки в 10^{-8} см		R/R_0 перед скачком или соотн. остаточное сопротивление	№ литературной ссылки в порядке
			Соединения типа	Металла	Соединения	Металла		
ScN	—	—	NaCl	—	4,44	—	0,82	83
TiN	4,2—2,6	1,77	"	гексагон.	4,40	$a \quad c \quad c : a$	0,9	83
TiN	1,6—1,2				—	2,97 4,72 1,59	0,4	
Однокристалльная проволока	5,7—5,4				—	—	0,10	
VN	1,2	1,77	"	"	4,40	2,97 4,72 1,59	0,004	85
ZrN	3,2—1,3	—	"	центрир. куб.	4,40	—	—	83
ZrN	—	—	"	гексагон.	4,28	3,04	0,7	
Однокристалльная проволока	7,8—3,2	—	"	"	4,63	3,23 5,14 1,59	0,85	83
ZrN = TiN	9,45	—	"	"	4,63	3,23 5,14 1,59	0,035	85
	5,3—3,0	—	"	—	—	—	0,74	83

Среди окислов, исследованных в Шарлоттенбурге ⁸³ (часть этих работ еще не опубликована), обнаружено два сверхпроводника, а именно: SnO и NbO. Однако в обоих случаях нет полной уверенности в том, что сверхпроводимость не обусловлена присутствием некоторой примеси чистого олова или соответствующего чистого ниобия. Оксиды, при исследовании не показавшие сверхпроводящих свойств вплоть до $1,3^\circ$ абс., были следующие: WO₂, Mo₂O₃, CdO, Ti₂O₃, Pb₂O, PbO₂, Sn₂O₃. Согласно измерениям в Торонто, также и CuO — не сверхпроводник.

В числе карбидов, исследованных в Шарлоттенбурге ^{83, 85} (табл. 4), в числе силицидов ⁸⁵ (табл. 5) и боридов ⁸⁵ (табл. 6).

ТАБЛИЦА 4
Сверхпроводимость в карбидах

Вещество	Интервал скачка ° абс.	Темпера- тура скачка у металла ° абс.	Кристаллическая решетка		Постоянные решетки в 10 ⁻⁸ см			R ₀ перед скачком или соотв. остаточное сопроти- вление	№ температу- рой скачки в переводе
			Соедине- ния	Металла	Соедине- ния	Металла	Металла		
RuC	—	—	—	гексагон.	—	$\begin{cases} a & c & c/a \\ 2,69 & 4,28 & 1,59 \end{cases}$	0,370	59	
Fe ₃ C	—	—	ромбич.	центрир. куб.	$\begin{cases} a & b & c \\ 4,52 & 5,08 & 6,73 \end{cases}$	2,861	0,350	85	
VC	—	?	тип NaCl	центрир. куб.	4,50	3,04	0,69	83	
TiC	1,1?	1,77	"	гексагон.	4,60	$\begin{cases} a & b & c/a \\ 2,97 & 4,72 & 1,59 \end{cases}$	0,59	83	
TiC однокристалльная про- волока	?	1,77	"	"	4,60	2,97 4,72 1,59	0,044	85	
WC	4,2—2,5	—	гексагон.	центрир. куб.	$\begin{cases} a & c \\ 2,901 & 2,830 \end{cases}$ $c:a 0,975$	3,157	0,38	83	
W ₂ C	3,5—2,05	—	—	"	—	3,157	0,085	59	
MoC	7,8—7,6	—	гексогон.?	"	—	3,138	0,76	83	
Mo ₂ C	2,2—2,4	—	гексогон.?	"	—	3,138	0,37	83	
TaC	9,5—9,3	4,4	тип NaCl	"	4,49	3,27	0,35	83	
TaC однокристалльная про- волока	9,5—7,6	4,4	"	"	4,49	3,27	0,96	85	
NbC	10,5—10,1]	8,4	"	"	4,40	3,31	0,61	83	
HfC	—	—	—	гексагон.	—	$\begin{cases} a & c & c/a \\ 3,32 & 5,46 & 1,64 \end{cases}$	0,22	85	
однокристалльная про- волока	4,06—3,35	—	—	—	—	—	—	—	
ZrC	4,07—3,35	—	тип NaCl	"	4,76	$\begin{cases} a & c & c/a \\ 3,23 & 5,14 & 1,59 \end{cases}$	0,17	85	
однокристалльная про- волока	—2,27	—	—	—	—	—	0,001	85	

во всяком случае довольно много было отнюдь не соединений, а смешанных кристаллов, подобно тому, как мы столкнулись с этим обстоятельством уже для карбида молибдена (рис. 11). Однако, в отдельных случаях рентгенограммы, сделанные Беккером и Эбертом¹²⁴, Вестгреном и Фрагменом¹²⁵, дали чистую, без примесей, правильную структуру, и как раз для них, в зависимости от способа их получения, наблюдались очень малые значения остаточного сопротивления и узкие интервалы скачка.

Мак-Леннан, Аллен и Вильгельм⁵⁹ нашли, что W_2C при $2,05^\circ$ абс. — сверхпроводник, а RuC , напротив, не сверхпроводник и при $1,9^\circ$ абс.

ТАБЛИЦА 5

Сверхпроводимость у силицидов

Вещество	Интервал скачка ° абс.	Температура скачка у металлов ° абс.	R/R_0 перед скачком или соответств. остаточное сопро- тивление при 1,30 ° абс.	№ литературной ссылки по перечню
Ta Si	4,38—4,25	4,40	0,079	85
Cu ₃ Si	—	—	0,65	} не опублик.
Mo Si ₂	—	—	0,304	
Ni—Si	—	—	0,135	
17 атомн. проц. Si	}	—	0,421	85
Fe—Si				85
28 атомн. проц. Si	—			—

Рентгенографическое определение межатомных расстояний у нитридов, карбидов и др. дало еще один важный результат: оказалось, что не только постоянная решетки соединения вообще больше постоянной для чистого металла, но также больше и то наикратчайшее расстояние, которое отделяет в соединении атом металла от ближайшего соседа, тоже металла. Это важно для понимания возникновения состояния сверхпроводимости.

ТАБЛИЦА 6

Сверхпроводимость у боридов

Вещество	Интервал скачка ° абс.	Температура скачка у металлов ° абс.	R/R_0 перед скачком или соответств. остаточное сопро- тивление при $1,26^\circ$ абс.	№ литературной ссылки по перечню
Zr B	3,8—2,82	—	0,0354	85
Hf B	—	—	0,081	85
Ti B	—	1,77	0,272	85

В отдельных случаях у соединений были зафиксированы кривые сопротивления, содержавшие не однократный скачок к сверхэлектропроводимости, но целых два скачкообразных падения сопротивления — весь скачок как бы в два приема при двух различных температурах. Таков, например, нитрид титана (рис. 12). Повидимому, этот двойной скачок вызывается тем, что в исследованном образце нитрид титана вблизи скачка не представлял собою сплошной фазы, но был окружен самим титаном,

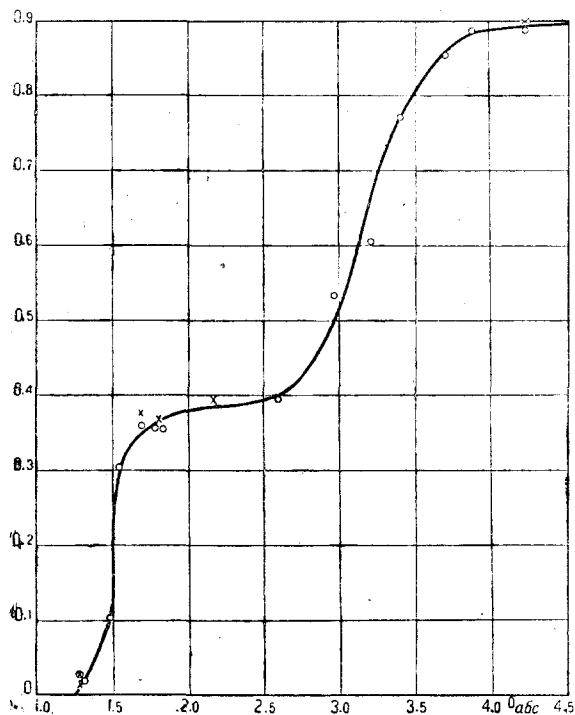


Рис. 12. Кривая скачка для нитрида титана. 000 — точки наблюдения при понижении температуры, xxx — при повышении.

который во всей области, начиная от $1,77^\circ$ абс. и до $1,3^\circ$ абс. является сверхпроводником, что и соответствует второму интервалу скачка у пробы нитрида титана. В иных случаях остаточное сопротивление второй фазы, окружающей первую (становящуюся сверхпроводящей раньше) было настолько малым (например у карбида циркония), что после первого скачка оставалось сделать при более низкой температуре исчезающе малый скачок.

В Шарлоттенбурге исследовались еще селениды PbSe , CuSe и Bi_2Se_3 , а также и теллуриды CuTe и Bi_2Te_3 , арсениды Cu_3As , MoAs_2 , NiAs , Fe_2As и сплавы с мышьяком $\text{Ag} - \text{As}$, $\text{Sb} - \text{As}$

вплоть до температуры $1,3^\circ$ абс. Однако ни в одном из этих случаев не было найдено сверхпроводимости.

3. Эмпирические закономерности в точке скачка электропроводности и форма кривой вблизи скачка

Приведенный в предыдущем параграфе опытный материал позволяет сделать следующий вывод, касающийся как самой точки скачка, так и формы кривой вблизи скачка.

Сверхпроводимость совсем не является чисто атомным свойством. Так, совершенно не существует никаких параллелей

между порядковым номером и сверхпроводимостью; нельзя заметить ясной зависимости сверхпроводимости и от атомного объема. Абсолютно отсутствует связь между температурой скачка и характеристической температурой, которая в обычных условиях как раз и определяет величину электрического сопротивления (табл. 7). Тем не менее, конечно, какую-то роль характеристическая температура должна играть и в сверхпроводимости. Для сплавов и химических соединений значения характеристической температуры еще не изучены и возможная зависимость

ТАБЛИЦА 7

Температура скачка электропроводности и характеристическая температура чистых металлов

Сверхпроводники	Nb	Pb	Ta	Hg	Sn	In	Tl	Ti	Th	Ga
Температура скачка в ° абс.	8,4	7,26	4,38	4,12	3,69	3,37	2,38	1,77	1,43	1,1
Характеристическая температура	—	92	228	37	210	198	140	342	168	—

между ними и температурой скачка пока неизвестна. На сверхпроводимость оказывает большое влияние кристаллическая решетка сверхпроводника. В зависимости от кристаллической решетки, различные модификации одного и того же металла могут либо обладать сверхпроводимостью, либо нет, и уже, во всяком случае, температуры скачка электропроводности для всех модификаций сильно отличаются друг от друга. Но тем не менее, находится ли исследуемое вещество в виде монокристалла или поликристалла, это не имеет решающего значения.

Вопрос о том, ограничиваются ли сверхпроводники определенным рядом металлов и если да, то каким именно, — должен, очевидно, остаться открытым до того момента, пока не удастся металлы, не обнаружившие до сих пор сверхпроводимости, подвергнуть исследованию еще при существенно более низких температурах, ниже 1° абс. Рассматривая положение сверхпроводников чистых металлов в периодической системе элементов, приходит в голову, не предпочитают ли сверхпроводники определенных мест в системе. На этом подробнее мы еще остановимся в § 6. Во всяком случае, никакой закономерности в распределении значений температуры скачка в этой области периодической системы усмотреть невозможно.

Всякий твердый раствор двух сверхпроводников представляет собою также сверхпроводник. При этом растворение в данном сверхпроводнике другого, с более высокой температурой скачка, повышает, а с более низкой — понижает температуру скачка первоначальной чистой компоненты. Единственное замеченное исключение из этого правила — сплавы свинца с висмутом; однако это исключение может быть объяснено тем, что висмут

входит в сплав в кубической решетке, и возможно, если бы его удалось получить кубическим и в чистом виде, то имел бы температуру скачка, более высокую, чем у свинца. Температуры скачка ряда смешанных кристаллов с неограниченной растворимостью обеих компонент находятся всегда в интервале, ограниченном температурами чистых компонент. В сплавах, имеющих область эвтектики, температура скачка смешанных кристаллов с предельным содержанием одной из компонент (насыщенный твердый раствор) находится значительно выше, чем температуры скачка самых чистых компонент. В эвтектической области температура скачка в основном определяется температурой скачка того из предельных твердых растворов, который представляет собою фазу, обеспечивающую сплошной путь для электрического тока.

Рассмотренные химические соединения двух металлов или металла с непроводником, которые в особенности замечательны тем, что остаточное сопротивление у них при низких температурах совершенно такого же порядка малости, как и у чистых металлов, и в остальном ведут себя, если вообще только становятся сверхпроводниками, абсолютно так же, как и чистые металлы-сверхпроводники. При взгляде на периодическую систему (табл. 1) бросается в глаза, что углерод, бор и кремний находятся в той же самой группе, что и те переходные металлы, с которыми они образуют соединения, в некоторых случаях сверхпроводные, при довольно высокой температуре. Для смешанных кристаллов, образуемых соединением, вместе с металлом имеет силу все сказанное относительно смешанных кристаллов из двух чистых металлов.

Ширина интервала скачка, т. е. величина того промежутка температуры, внутри которого происходит переход к состоянию сверхэлектропроводности, предполагая силу наложенного тока очень малой, сильно зависит от степени чистоты металла или соединения. У очень чистого металла или химического соединения (например CuS) скачок к сверхпроводимости почти математически прерывный, в особенности, если испытуемое вещество взято в виде монокристалла. Но у смешанных кристаллов ширина интервала скачка зависит от концентрации второй компоненты.

При увеличении концентрации увеличивается и интервал скачка вплоть до некоторого максимума, опять уменьшаясь при дальнейшем приближении ко второй чистой компоненте или к насыщению твердого раствора. Табл. 8 демонстрирует это на нескольких примерах. Как это явление происходит, можно себе представить следующим образом. В смешанных кристаллах, как при всяком статистическом распределении, имеются самые различные концентрации, лежащие в некоторой вполне определенной области около среднего значения концентрации. Если концентрация настолько мала, что можно считать смешан-

ный кристалл чистым растворителем, то эта область (диазон) присутствующих концентраций по существу своему не может быть очень большой. Аналогичное положение и на другой границе твердых растворов, где имеется в чистом или почти чистом виде растворимое вещество или насыщенный твердый раствор,

ТАБЛИЦА 8

Интервал скачка электропроводности
у смешанных кристаллов

Смешанные кри- сталлы тв.-ра- створы	Растворенный ме- талл в атомн. проц.	Интервал скачка в	
		мм Hg	° абс.
Sn в Tl	0	7	0,06
	10	18	0,10
	16	51	0,23
	20,5	18?	0,07?
	23,3	74	6,13
Tl в In	0	6	0,02
	12,3	25	0,07
	27	55	0,17
	36	59	0,18
	42	17	0,10
In в Tl	0	7	0,06
	16,5	68	0,20
	24	65	0,13
Pb в In	28	74	0,13
	0	6	0,02
	8	176	0,25

концентрация которых равным образом в ничтожной мере может быть нарушена неравномерностью ее распределения. Наоборот, посредине шкалы концентраций эта область различных, действительно существующих концентраций, согласно своей статистической природе сильно расширяется в обе стороны и может проявить себя в полной мере. Очень возможно, что в таких твердых растворах полная сверхпроводимость может наступить только тогда, когда состояние сверхпроводимости падением температуры обеспечится для обеих границ этой области концентраций. Теоретически эти границы должны были бы находиться вообще очень далеко от среднего значения концентрации. Но практически весьма возможно, что концентрации, значительно отличающиеся от среднего значения для данного смешанного кристалла, не могут уже влиять на проводимость вообще, потому что подавляющая часть всех областей концентрации, ближе всего примыкающая к среднему значению, уже успела стать сверхпроводником и, главнее,

создать сплошной сверхпроводящий путь для электрического тока *.

Рис. 13 поясняет эти соображения для случая сплавов, дающих твердые растворы при всех концентрациях. Сплошная кривая изображает средние температуры скачка, две пунктирные кривые — начало и конец интервала скачка. Так, например, для смешанного кристалла с концентрацией, соответствующей точке A , интервал скачка определяется величиной отрезка $A'A''$. Проведя из точки A' изотерму до пересечения с пунктирной кривой нижней границы (конца) скачка в точке B , получим концентрацию того сплава, который становится сверхпроводником при температуре изотермы $A'B$. Напротив, проведя из A'' изотерму вплоть до пересечения с пунктирной кривой верхней границы (начала) скачка в точке C , мы этим построением найдем концентрацию того сплава, который становится сверхпроводником при температуре изотермы CA'' . Следовательно, точке A , приходящейся против среднего значения концентрации, по существу соответствует целая область концентраций, в интервале между C и B .

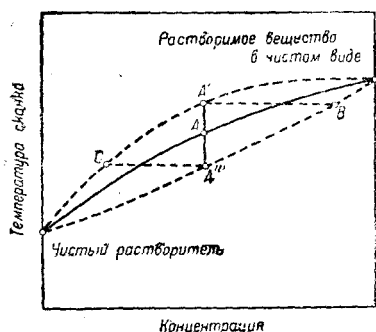


Рис. 13. Схема значений интервала скачка в последовательности смешанных кристаллов различной концентрации.

4. ОПЫТЫ ПО ВЛИЯНИЮ МАГНИТНОГО ПОЛЯ И ДЕФОРМИРОВАНИЯ

Как мы уже подчеркивали в § 1, температура скачка, и в особенности форма кривой скачка (см. рис. 2) зависят от приложенной силы тока. Это явление происходит отнюдь не благодаря тому, что сверхпроводник, обладая некоторым остаточным сопротивлением, вследствие этого якобы несколько нагревается. Такое объяснение вначале предложил еще Камерлинг-Оннес⁹⁴. Тщательные исследования^{115,120} показали, что, как это впервые предложил Сильсби^{107,108}, влияние силы тока на характер перехода к состоянию сверхпроводимости обусловлено исключительно тем магнитным полем, которое вызывается самим током. Внешнее магнитное поле, если только оно у поверхности сверхпроводника имеет такую же напряженность, как и магнитное поле, порожденное током в сверхпроводнике, производит то же самое действие, что и сам ток. Так, если сверхпроводимость при некотором достаточно сильном токе исчезает, то к этому же результату поведет и достигнутое увеличение внешнего магнитного поля. С другой стороны, и при более сильных токах или внешних магнитных полях можно получить опять состояние сверхпроводимости, понижая температуру. Эквивалентность

* После этого присутствие, например, относительно немногочисленных островков других концентраций, хотя бы даже и ставших за исключением одной из крайних областей концентраций сверхпроводящими, разумеется, на сверхпроводящих свойствах всего образца в целом уже никак отразиться не может. *Прим. пер.*

влияния тока и магнитного поля была продемонстрирована в Лейдене Туином и Камерлинг-Оннесом¹²⁰ также и следующим способом. Внутри плотного цилиндра, сделанного из сверхпроводника (олово), конаксиально натягивалась медная проволока. Если сначала уничтожить сверхпроводимость в олове путем увеличения силы тока, то можно ее опять восстановить, пропуская по медной проволоке достаточно сильный ток в таком направлении, чтобы уменьшить магнитное поле, создаваемое током в самом сверхпроводнике.

Вся масса исследований по влиянию магнитного поля на сверхпроводимость, проведенная в Лейдене Камерлинг-Оннесом, де-Гаазом, Туином, Сизоо и Воогдом*, привела в частности, к следующему выводу: „магнитный порог“ для сверхпроводимости или „критическое значение магнитного поля“ (поле, при котором пропадает сверхпроводимость) сильно растет с понижением температуры. Порядок величины поля, уничтожающего сверхпроводимость, не зависит от того, направим ли мы магнитное поле параллельно или перпендикулярно току. Но в то же время самый характер влияния магнитного поля на сверхпроводимость существенно зависит от направления поля. В качестве примера на рис. 14, приводится картина влияния продольного (направленного параллельно току) поля H на сверхпроводимость монокристалла олова (по работе де-Гааза и Воогда³⁶). Увеличение магнитного поля при постоянной температуре вызывает потерю сверхпроводимости при вполне определенной напряженности поля (103 гаусс при $2,92^\circ$ абс.). Однако полное значение остаточного сопротивления приобретает при несколько большей напряженности (104 гаусс). Уменьшая, затем, опять напряженность и поддерживая температуру постоянной, уже не удастся совершить обратный переход к сверхпроводимости по той же самой кривой, по которой происходило исчезновение сверхпроводимости. Более того, внезапный скачок электропроводности наступает при значениях напряженности поля, непременно меньшем, чем то, которое характеризовало момент исчезновения сверхпроводимости при увеличении магнитного поля. Кроме того, в отличие от значения напряженности, вызывающего исчезновения

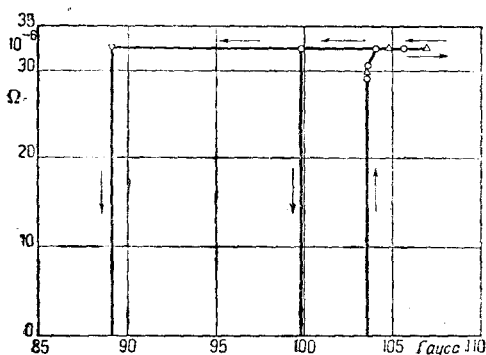


Рис. 14. Влияние продольного магнитного поля на сверхпроводимость монокристалла олова при $2,92^\circ$ абс.

на рис. 14, приводится картина влияния продольного (направленного параллельно току) поля H на сверхпроводимость монокристалла олова (по работе де-Гааза и Воогда³⁶). Увеличение магнитного поля при постоянной температуре вызывает потерю сверхпроводимости при вполне определенной напряженности поля (103 гаусс при $2,92^\circ$ абс.). Однако полное значение остаточного сопротивления приобретает при несколько большей напряженности (104 гаусс). Уменьшая, затем, опять напряженность и поддерживая температуру постоянной, уже не удастся совершить обратный переход к сверхпроводимости по той же самой кривой, по которой происходило исчезновение сверхпроводимости. Более того, внезапный скачок электропроводности наступает при значениях напряженности поля, непременно меньшем, чем то, которое характеризовало момент исчезновения сверхпроводимости при увеличении магнитного поля. Кроме того, в отличие от значения напряженности, вызывающего исчезновения

* См. литературу № 29, 30, 33, 35—38, 40, 98, 99, 100, 110, 111, 115, 116, 120.

сверхпроводимости, новый скачок сверхпроводимости при уменьшении поля наступает вполне неожиданно, при неопределенном значении поля и представляется зависящим только от случая. Существенно иная картина — в явлениях, вызываемых изменением величины поперечного (направленного перпендикулярно току) магнитного поля (рис. 15). При увеличении напряженности поля сверхпроводимость пропадает в этом случае весьма постепенно (на интервале от 68 до 102 гаусс). При понижении напряженности поля, напротив, наблюдается как раз внезапное снятие почти всего сопротивления, и именно всегда почти точно при одной и той же напряженности поля (95 гаусс). После этого остается еще очень малое сопротивление, уничтожающееся лишь весьма постепенно; нуль сопротивления достигается, затем, при

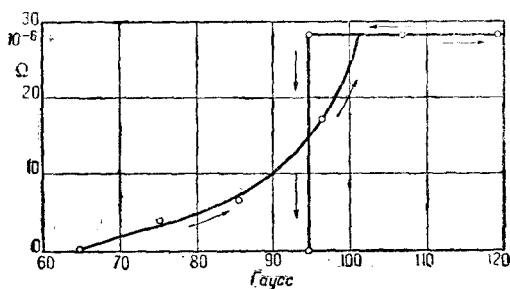


Рис. 15. Влияние поперечного поля на сверхпроводимость монокристалла олова при $2,89^\circ$ абс.

пор наблюдениям, такой зависимости как будто бы нет. Однако ни появление, ни исчезновение сопротивления в поликристаллическом веществе вообще не наступает так внезапно, как в монокристаллах. Кривые перехода к состоянию сверхпроводимости расположены внутри определенной области значений магнитного поля.

Во всех, до сих пор исследованных случаях, например монокристаллов свинца, таллия, индия, ртути, кривая перехода из состояния сверхпроводимости в обычное при усилении магнитного поля — совсем другая, чем кривая обратного перехода при ослаблении поля. Всегда здесь получаются „петли гистерезиса“, — название, данное этим двойным кривым перехода лейденскими физиками по аналогии с петлями магнитного гистерезиса. В поликристаллическом же веществе вообще петля гистерезиса значительно уже*, чем у монокристаллов, так что самое существование этой петли сначала в опытах с поликристаллами проглядели.

Иногда, в частности для ртути (рис. 16), получают ступен-

* Несмотря на большую ширину интервала кривых в области перехода.
Прим. пер.

чатые кривые гистерезиса (работа Сизоо, де-Гааза и Камерлинг-Оннеса⁴⁰). Относительно подобных случаев можно предположить, что различно ориентированные кристаллиты претерпевают скачок сопротивления к сверхпроводимости при разных значениях напряженности магнитного поля. Следовательно, здесь влияние того или иного направления кристаллических осей делается уже заметным.

Как зависит от температуры критическое значение магнитного поля H , выводящее металл из состояния сверхпроводимости, показано опять для случая монокристалла олова на рис. 17 (по де-Гаазу и Фоогду³⁶). Под критическим значением при этом понимается критическое значение прежде всего продольного магнитного поля (точки, обозначенные квадратами $\square$). Для поперечного магнитного поля на графике также нанесены критические значения напряженности, при которых пропадает сверхпроводимость (точки $\triangle$). Третья линия (точки ∇) — те значения напряженности, при которых полностью возобновляется

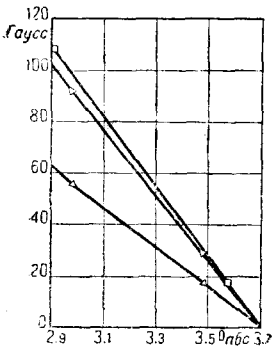


Рис. 17. Зависимость критического значения магнитного поля от температуры для монокристалла олова.

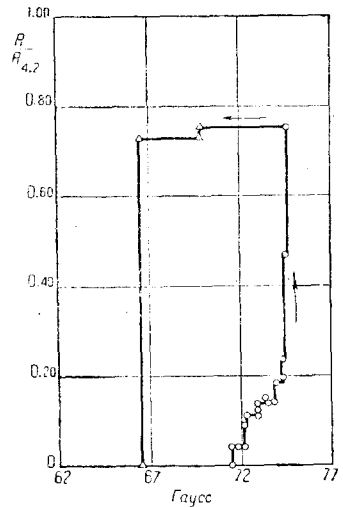


Рис. 18. Петли гистерезиса проводимости для ртути при 3,8° абс.

остаточное сопротивление. Как видим, во всех трех случаях, критические значения напряженности магнитного поля для монокристаллов олова находятся в прямой зависимости от абсолютной температуры. Как эти кривые пройдут в непосредственной близости от нормальных условий сверхпроводимости (очень малое внешнее магнитное поле, очень малые силы тока), это будет выяснено вообще после еще более тщательного исследования. Практически же, во всяком случае, можно считать, что в пределах определенной ограниченной области значений силы тока и внешнего наложенного поля невозможно заметить какого-либо изменения температуры скачка, а это заставляет признать, что кривые на рис. 17 при приближении к точке $H=0$ должны бы были

идти параллельно вертикальной оси (поле H). Также и линейный характер зависимости критической напряженности от температуры наблюдается далеко не у всех веществ. Рис. 18 дает

пример кривой нейной зависимости для ртути и таллия, согласно работам де-Гааза и Воогда³⁷.

Для всех изученных до настоящего времени чистых металлов наклон кривой критических значений по отношению к оси температур оказался, примерно, одинаковым; поэтому, например, уже при 1° абс. у всех металлов порядок величины критической напряженности поля один и тот же. А так как это критическое значение достигает всего лишь нескольких сотен гаусс, то это значит, что, пользуясь сверхпроводниками, сделанными из чистых металлов, нельзя получить сильных магнитных полей без того, чтобы не началось выделение джоулева тепла.

Как показали исследования де Гааза и Воогда^{33,35,38}, лучше в этом отношении ведут себя сплавы. Табл. 9 представляет собою сводку критических значений магнитного поля для сплавов. $H_{(1/2)}$ — это то значение напряженности поля, при котором возобновляется половина нормального сопротивления. Наибольшее критическое значение установлено для сплава свинца с висмутом (35 атомн. проц. Bi). Такой сплав допускает возбуждения магнитных полей уже около 23 000 гаусс при 3° абс., не переставая при этом быть сверхпроводником, поскольку при этом нет выделения джоулева тепла. Этот замечатель-

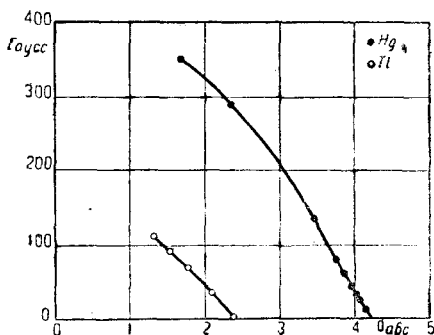


Рис. 18. Зависимость критического значения продольного магнитного поля от температуры для ртути и таллия.

ный эффект, с одной стороны, обусловлен тем, что нормальная температура скачка (в отсутствии магнитного поля) у этого сплава относительно высокая ($8,7^\circ$ абс.), с другой же стороны — тем, что у этого сплава кривая критического значения поля очень круто наклонена по отношению к оси температур, сравнительно с кривыми для чистых металлов. Представим себе приближенно уравнение этой кривой в виде:

$$H = a(T_c - T),$$

где H — критическое значение магнитной напряженности при температуре T , T_c — нормальная температура скачка электропроводности в отсутствии магнитного поля и a — постоянная, характеризующая крутизну кривой по отношению к оси T . Тогда, как показывает опыт, например для олова $a = 20$, а для сплава свинец-висмут (35 атомн. проц. Bi) $a \approx 4000$.

Некоторое влияние на температуру скачка оказывает не только магнитное поле, но и механические напряжения, испытываемые материалом. Согласно опытам Сизоо, де-Гааза и Камер-

ТАБЛИЦА 9

Критические значения магнитного поля для сплавов

Сплав и № ссылки на перечень литературы	Температура в ° абс.	Критическое значение магнитного поля H ($^{1/2}$) в гауссах	Температура скачка в отсутствии магн. поля в ° абс.
Bi_5Tl_2 (33)	4,23 4,04 3,87 3,59 3,35	4080 4360 4680 5150 5560	6,4
$\text{Sn} - \text{Bi}$ (E) (33)	3,59 3,48	95 130	3,8
$\text{Sn} - \text{Cd}$ (E) (33)	3,48 3,35 1,85	17,5 36 266	3,61
Sb_2Sn_2 (35)	3,79 3,69 3,58	69 101 134	4,00
$\text{Au} - \text{Bi}$ (E) (38)	1,54 1,25	95 149	1,80
$\text{Pb} - \text{Hg}$ (15,3 атомн. проц. Hg) (38)	4,23 2,93	6800 10300	6,75
$\text{Pb} - \text{Tl}$ (40 атомн. проц. Tl) (38)	4,23 2,93	3050 5000	5,8
$\text{Pb} - \text{Tl}_3$ (66,6 атомн. проц. Tl) (35)	3,97 3,90	132 242	4,05
$\text{Pb} - \text{Bi}$ (7 атомн. проц. Bi) (10 атомн. проц. Bi) (20 атомн. проц. Bi) (35) (35 атомн. проц. Bi) (38)	3,06 3,06 4,24 3,06 4,22 3,36 2,91 2,43 1,93 1,88 4,24 3,35 2,61 1,91	5350 7400 9400 12000 18450 22000 23150 24300 25700 26250 16000 22000 24600 26700	7,7 7,95 8,15 8,7 8,7
(E) (35)			

(Буква E означает, что данный сплав был взят эвтектическим.)

линг-Оннеса^{110,111,113}, упругое растяжение в направлении тока немного повышает температуру скачка, причем одновременно несколько увеличивается остаточное сопротивление. Напротив, всестороннее сжатие несколько понижает температуру скачка. И в том и в другом случае температура скачка вообще изменяется очень слабо. Например, всестороннее сжатие в 300 кг/см^2 понижает температуру скачка всего лишь приблизительно на 10^{-2}° . С этим влиянием упругого растяжения, возможно, связано и то повышение температуры скачка, которого добились Мейсснер, Франц и Вестергофф⁸⁶ при переохлаждении смешанного кристалла сплава индий-таллий, потому что при переохлаждении в материале возникают также и очень сильные внутренние натяжения.

Конечно, эффекты магнитного поля и упругого растяжения могут комбинироваться, и тогда получаются особенно сложные¹¹¹ явления, но на этом мы здесь подробнее останавливаться не можем.

5. ОПЫТЫ С ЦЕЛЬЮ ВЫЯСНЕНИЯ ПРИРОДЫ СВЕРХЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

Известные предпосылки для заключений о сущности явления сверхэлектропроводности содержатся уже и в тех экспериментальных результатах, о которых было рассказано в предыдущих параграфах. Но в течение ряда лет была поставлена также и целая серия опытов, имевших непосредственной целью раскрытие самой природы сверхпроводимости. Прежде всего был поставлен вопрос о том, не представляет ли собою ток сверхпроводимости лишь разновидность обыкновенного электрического тока или же мы имеем тут дело с каким-то другим, совершенно новым явлением. Для выяснения этого нужно было прежде всего знать, поверхностным или объемным эффектом определяется состояние сверхпроводимости. Что здесь при некоторых условиях может идти речь о каком-то процессе в пограничном слое между проводником и изолятором, вообще представляется вполне мыслимой возможностью и с точки зрения современной волновой механики. Для разрешения этого вопроса Мейсснером⁷⁴ были проделаны опыты, являющиеся непосредственным продолжением опытов Камерлинг-Оннеса⁹⁶. Опыт Камерлинг-Оннеса состоял в следующем. Стальной капилляр наполнялся ртутью. К концам капилляра подводился ток и в ртуть погружались платиновые проволоочки для измерения разности потенциалов. При этом оказалось, что в большинстве случаев сверхпроводимость наступает совершенно так же, как если бы ниточка ртути была заключена в стекло. Но в некоторых случаях состояние сверхпроводимости никак не устанавливалось; это Камерлинг-Оннес приписал тому, что ниточка ртути где-либо разорвалась. Но вообще была и другая возможность объяснения этого. Поскольку ртуть не смачивает сталь, всегда возможно, что в опыте Камерлинг-Оннеса

между сталью и ртутью оставалась прослойка, оболочка газа. Сам Камерлинг-Оннес производил свои опыты совсем из других соображений, на которых мы еще дальше остановимся. Во всяком случае, он не думал своим опытом доказывать отсутствие возможности поверхностного эффекта.

В опытах Мейсснера оловянная нить заплавлялась в трубочку из нейзильбера, не являющегося сверхпроводником вплоть до $1,2^\circ$ абс. Были приняты все меры к тому, чтобы осуществился непосредственный контакт между нейзильбером и оловом через сплошной поверхностный слой сплава. Оказалось, что олово в трубочке из нейзильбера остается сверхпроводником, и безразлично с одинаковым успехом — присоединить ли проволочки, подводящие ток к нейзильберу, а служащие для измерения потенциалов к олову, или наоборот. Аналогичные опыты¹²⁶ с танталовой проволокой в оловянной оболочке и со свинцом — в оловянной привели к соответствующему результату. В обоих случаях сверхпроводимость появлялась всегда при температуре, характерной для скачка электропроводности того из каждой пары веществ, у которого температура скачка находится выше. И это несмотря на то, что сверхпроводник с более высокой температурой скачка был заключен внутри сверхпроводника с более низкой температурой скачка. Правда, зафиксированная температура скачка во всех приведенных случаях оказалась немного ниже, чем для чистого олова, или, соответственно, чистого тантала или свинца; однако, это, несомненно, произошло за счет свойств граничного поверхностного сплава. В этом можно также со всей ясностью убедиться и путем разрезания трубочки нейзильбера с оловом (олова с танталовой проволочкой, олова со свинцовой); тогда оказывается наличие действительно внутреннее сцепление между оловом и нейзильбером (олово с танталом, со свинцом). Следовательно, совершенно недвусмысленно этими опытами доказано, что ток сверхпроводимости не течет по поверхностному слою между сверхпроводником и изолятором, и что не может быть и речи ни о каком поверхностном эффекте в указанном смысле. Тем самым, конечно, никоим образом не утверждается, что ток распределен равномерно по всему поперечному сечению сверхпроводника. Во всех описанных опытах он превосходно мог течь и внутри металла так, что плотность его была наибольшей вблизи самой поверхности металла, совершенно подобно тому, как это происходит с токами высокой частоты благодаря скин-эффекту.

В противоположность Мейсснеру, Камерлинг-Оннес преследовал своим опытом совершенно другую цель. Он хотел проверить, не могут ли электроны, осуществляющие своим движением ток сверхпроводимости, заходить из сверхпроводника в обычные проводники. В последнем случае можно было бы ожидать, что в двух параллельных, друг с другом прочно соединенных металлах, из которых один сверхпроводник, а другой нет, всегда должно было

бы существовать некоторое сопротивление, поскольку электроны, зашедшие в простой проводник, уже не могут в нем дальше двигаться без сопротивления. Так как опыт со стальным капилляром, как уже сказано было выше, не дал однозначного ответа на поставленный вопрос, Камерлинг-Оннес испытал еще ленту из константана, покрытую тонким слоем олова. Результат этого опыта был вполне аналогичен уже описанным результатам опытов

Мейсснера: и в этом случае прекрасно наблюдалась сверхпроводимость. Следовательно, из опытов Камерлинг Оннеса и опытов Мейсснера можно сделать еще заключение, что электроны-носители тока в сверхпроводнике не выходят из сверхпроводника в соседний, внутренне (например путем сплавления) с ним соединенный обычный металл, не находящийся в сверхпроводном состоянии.

Опыты Камерлинг-Оннеса и Туина^{99,118} затем показали, что ток сверхпроводимости, почему-либо однажды установившийся в сверхпроводнике по определенной траектории, не может изменить своего направления и ни на йоту не отступает от раз принятого пути, покуда проводник остается сверхпроводником. Опыт заключался в следующем (рис. 19). В жидком гелии помещалось свинцовое кольцо, и внутри кольца, концентрически

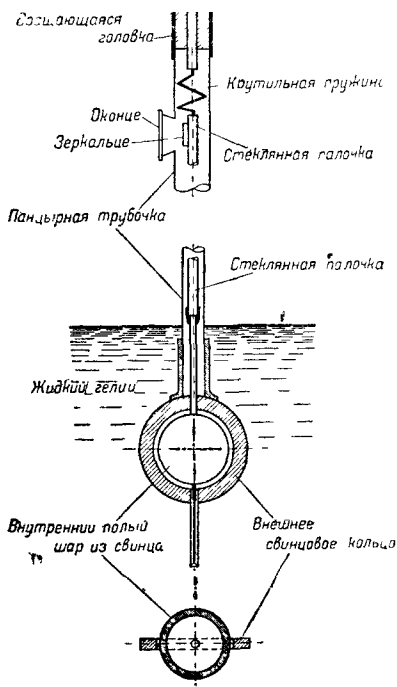


Рис. 19. Постоянство и устойчивость тока в сверхпроводном полем шаре.

с ним, — полый шар, сделанный также из свинца. Шар был подвешен на нити, прикрепленной к достаточно длинной стеклянной палочке, в свою очередь подвешенной к крутильной пружине с вращающейся головкой. К стеклянной палочке было приделано зеркальце, против которого в панцирной трубке находилось оконце. В кольце и шаре, предварительно охлажденных до температуры ниже точки скачка для свинца, ток сверхпроводимости возбуждался следующим образом: при помощи электромагнита создавалось внешнее магнитное поле, направление которого было перпендикулярно к плоскости свинцового кольца. Поле было в этот момент настолько сильным, что сверхпроводные свойства в свинце сразу же уничтожались. При выключении магнитного поля и переходе через критическое значение напряженности поля в свинцовом кольце и полем свинцовом шаре возникал

ток, не прекращавшийся до тех пор, покуда свинец поддерживался в состоянии сверхпроводимости. После получения такого „инерциального“ тока в кольце и такого же — в шаре, в постоянстве этих токов убеждались простым закручиванием пружины, оставляя ее в новом положении. Тогда шар внутри неподвижного кольца поворачивался на известный угол, и с помощью зрительной трубы и шкалы, отражавшейся в зеркальце, оставалось следить, не начнет ли возобновляться первоначальная ориентация шара по отношению к головке. При этом оказалось, что после небольшого первоначального отклонения, общее, большое отклонение оставалось постоянным в пределах возможных ошибок наблюдения — в течение всего того времени, покуда свинцовое кольцо и полый шар были окружены жидким гелием и, следовательно, вплоть до того момента, когда оба они вообще переставали быть сверхпроводниками. Отмечаемое небольшое первоначальное отклонение может быть объяснено тем, что при уменьшении магнитного поля, по достижении критического значения напряженности поля, сопротивление пропадает не сразу и не одновременно в кольце и полном шаре^{118, 68}. Наблюдение продолжалось в течение 6 час. И лишь после того, как совсем заканчивалось испарение жидкого гелия, отклонение значительно изменялось. Это означает, что в течение всего этого времени между кольцом и шаром, вернее между двумя токами, индуцированными в кольце и шаре, действовали внушительные силы взаимодействия. Эти силы совершенно отсутствовали бы, если линии электрического тока сместились бы внутри свинца в полном шаре*. Следовательно, этот опыт вполне однозначно показывает, что ток сверхпроводимости продолжает течь упорно по тому самому контуру, который он обошел хотя бы однажды. Лорентц⁷⁹ на основании этого опыта вывел теоретически также и то, что ток сверхпроводимости не может осуществляться свободными электронами, но что скорее следовало бы принять гипотезу, разработанную Камерлинг-Оннесом^{96, 98, 99}, де-Гаазом^{15, 16} и Эйнштейном⁸. По этой гипотезе электроны, несущие ток в сверхпроводнике, переходят от атома к атому с одной квантовой орбиты на другую. Вообще эти рассуждения Камерлинг-Оннеса, де-Гааза и Эйнштейна носили чисто качественный характер. Вычисления Кречмана^{50, 51} приводили, наоборот, к тому результату, что в сверхпроводнике электрический ток не должен был бы заметно смещаться в магнитном поле, если бы даже он и осуществлялся свободными электронами. Однако, поскольку вычисления Лорентца и Кречмана были произведены еще на основе классической статистики (у Кречмана, правда, был сделан учет квантовых представлений), постольку заключения Лорентца и Кречмана больше нельзя считать обязательными.

* До совпадения с плоскостью кольца. *Прим. пер.*

Во всяком случае, остается твердо установленным экспериментальный факт, что текущий в сверхпроводнике ток сверхпроводимости никак не удается заметно переместить в толще вещества сверхпроводника путем применения магнитного поля. В полном согласии с этим, в сверхпроводниках не бывает и эффекта Холла¹⁰³.

Еще раньше Камерлинг-Оннес⁹⁸ поставил опыт, вполне аналогичный только что описанному, только вместо внутреннего полого шара служило второе свинцовое кольцо. Этот опыт показал, что остаточное сопротивление в свинце при $4,2^\circ$ абс. составляет меньше, чем 10^{-12} часть того сопротивления, которым обладает свинец при комнатной температуре. Эти же опыты позволили определить верхний предел для коэффициента затухания. Принимая во внимание самоиндукцию кругового тока, можно было вычислить на основании данных опыта верхнее предельное значение для сопротивления. Значение 10^{-12} как раз и представляет собою только лишь верхний возможный предел. Однако окончательно могло бы быть доказано существование некоторого остаточного сопротивления в сверхпроводнике, осуществив еще какие-нибудь опыты. Например, можно бы было попытаться измерить повышение температуры в адиабатически изолированном сверхпроводнике, обтекаемом током. Но подобные измерения пока ничего особенно существенного не принесли. Да это и понятно, так как всяким сопротивлением, меньшим, чем $10^{-12} R_0$ с успехом можно пренебречь не только с точки зрения практики, но также и в любом теоретическом рассуждении. Пока можно считать, что сопротивление металла, находящегося в состоянии сверхпроводимости, действительно равно нулю. Впрочем, это совпадает и со значением величины сопротивления для температур, лежащих непосредственно ниже точки скачка. Измерения Мейсснера⁸⁸, в которых сопротивление определялось вообще лишь обычным способом в компенсационной схеме, показали, что сопротивление свинца в области температур, непосредственно примыкающих снизу к температуре скачка, во всяком случае меньше, чем $10^{-9} R_0$.

Из предыдущего уже явствует, что с момента наступления состояния сверхпроводимости не только исчезает всякое остаточное сопротивление, как предполагал Капица^{44, 45}, но пропадает также и какая бы то ни было зависимость сопротивления от температуры. Действительно, принимая во внимание низкую характеристическую температуру свинца, та часть сопротивления, которая зависит от температуры, должна была бы при 7° , да и при $4,2^\circ$ абс. иметь еще вполне измеримое значение, если, конечно, отвлекаясь от действительности, предположить, что состояние сверхпроводимости при этих температурах еще как бы и не наступало. На это обратил внимание также и Грюнэйзен¹⁴. С этой точки зрения, 7° абс. для свинца — то же

самое, что и 27° абс. для меди. Однако также есть возможность и непосредственного измерения величины этого слагаемого от суммарного сопротивления, — слагаемого, которое зависело бы от температуры, если бы не наступало состояние сверхпроводимости. Это показал Мейсснер⁸¹. Он исследовал сопротивление свинца ниже точки скачка в присутствии магнитного поля в зависимости от его напряженности и при разных температурах. Экстраполируя каждую из полученных таким образом изотерм вплоть до абсциссы (напряженность магнитного поля), равной нулю, мы, очевидно, получим то значение сопротивления (ординаты), которое существовало бы в металле в отсутствии магнитного поля и без появления сверхпроводимости при температуре каждой из имеющихся изотерм. Таким путем получается столько точек, сколько было взято изотерм. Все эти точки располагаются на одной кривой, служащей естественным продолжением кривой нормальных значений сопротивления, отложенных для температур выше точки скачка. Экстраполируя затем еще раз и эту только что полученную кривую вплоть до абсолютного нуля температуры $T=0$, мы находим остаточное сопротивление исследуемого свинца, которым свинец обладал бы при $T=0$ в случае отсутствия сверхпроводимости. Исследовавшийся чрезвычайно чистый свинец показал при этом остаточное сопротивление всего порядка $1,5 \cdot 10^{-4} R_0$, а в то же время сопротивление, зависящее от температуры (за вычетом остаточного сопротивления), в непосредственной близости к точке скачка (несколько ниже нее) оказалось равным $6 \cdot 10^{-4} R_0$, т. е. в четыре раза больше остаточного сопротивления.

После всего этого уже не может быть никаких сомнений в том, что после того, как металл становится сверхпроводником, в нем не может больше сохраниться ни остаточное сопротивление, ни та слагающая сопротивления, которая зависит от температуры. И то и другое сопротивление скачком бесследно уничтожаются.

Если стать на ту точку зрения, что ток внутри металла, находящегося в состоянии сверхпроводимости, осуществляется движением электронов, переходящих от атома к атому по квантовым орбитам, то, как показал Кречман⁵⁰, можно указать наибольшее значение для тока сверхпроводимости, которое во всяком случае должно существовать, поскольку скорости вращения электронов в твердых телах примерно того же порядка, что и в свободном атоме данного металла. Согласно вычислениям Кречмана⁵⁰, элементарный линейный ток, создаваемый таким образом электронами, бегающими по квантовым орбитам, должен быть равен по меньшей мере $0,3$ мА. Это, разумеется, было бы справедливо и в том случае, когда ток течет не параллельно оси проволоки или вдоль какой-либо оси вообще, но идет в проводнике зигзагообразными путями. Еще более слабые токи должны по этой теории протекать прерывно, т. е. ток в сверхпровод-

нике должен обрываться, вновь появляться и т. д. Пользуясь обыкновенным гальванометром, этого нельзя заметить, так как импульсы тока слишком быстро следуют один вслед за другим. Мейсснер и Адельсбергер⁷¹ тем не менее сделали попытку обнаружить с помощью катодных усилителей такое нарушение непрерывности тока, наблюдая измерения напряжения, приложенного к сверхпроводнику. В этих опытах концы сверхпроводника были присоединены к усилителю, на выходе которого был детекторный контур, в который включался очень чувствительный панцирный гальванометр (шаровой). Установка позволяла варьировать как угодно, так что и медленные и наиболее быстрые колебания или импульсы тока можно было обнаружить по желанию. Оказалось, что не наблюдается никаких изменений в показании панцирного гальванометра, проходит ли через сверхпроводник большой ток, или очень слабый, или вообще тока нет. Следовательно, этот опыт говорит за то, что электроны, участвующие в токе сверхпроводимости, если только они действительно движутся по квантовым орбитам, во всяком случае должны обладать гораздо меньшими скоростями, чем при движении по орбитам свободного атома. Поэтому никакой речи быть не может о нормальных квантовых орбитах.

С этим согласуется и результат опыта, поставленного Холлом и Мейсснером^{41, 42}. Здесь исследовалось сопротивление контактов между двумя сверхпроводниками. Если бы оказалось, что контакт между двумя различными сверхпроводниками также обладает свойством сверхпроводимости, то, как это указал Эйнштейн⁸, существование такого сверхпроводящего контакта представило бы по самой сути дела внушительную трудность для своего понимания, если держаться представления о том, что ток сверхпроводимости создается электронами, бегающими по квантовым орбитам. Еще Камерлинг-Оннес²⁷ показал, что можно изготовить при помощи свинцовых контактов выключатель, обладающий сверхпроводящими свойствами. Однако не было полной уверенности в том, что в данном случае мы не имеем дело со своеобразной сваркой обоих кусков свинца, осуществляющих контакт; затем Камерлинг-Оннесом не было исследовано, действительно ли этот контакт обладал свойствами, характерными для сверхпроводников. В Лейдене были поставлены Туином¹¹⁸ также и опыты по изучению контактов между двумя различными сверхпроводниками. В кольцо, составленное из кусков свинца и олова, возбуждался инерциальный ток. Однако эти опыты, даже и по мнению самого автора их, нельзя назвать убедительными по двум причинам. Во-первых, куски свинца и олова были друг с другом сплавлены, а согласно уже сказанному выше, сплавы свинца с оловом, во всяком случае сами по себе, обладают всеми свойствами сверхпроводников. С другой стороны, инерциальный ток мог бы поддерживаться и в том случае, если в каждой отдель-

ной части кольца, представляющей собою цельный кусок одного металла, возникли бы замкнутые обособленные токи. Ведь и в кольце, разрезанном в каком-либо месте, так что проводник получает подковообразную форму, удалось констатировать инерциальный ток. Опыты Хольма и Мейсснера производились уже с контактами, сдвигавшимися друг относительно друга во время измерения. Поэтому уже была полная гарантия того, что не было никакого сплавления, которое вообще может приводить к „спеканию“ также и при относительно малых токах. Затем сверхпроводимость контактов исследовалась и в отношении зависимости ее от приложенной силы тока. Оказалось, что не только контакты между двумя одинаковыми сверхпроводниками, но также и между двумя различными, обладали всеми свойствами типичного сверхпроводника.

С момента появления сверхпроводимости пропадает не только сопротивление при прохождении тока внутри самих соприкасающихся металлов, но и контактное сопротивление (при переходе тока из одного куска металла в соседний). Между тем это последнее сопротивление значительно больше, чем предыдущее, и вероятно, обусловлено наличием очень тонкой оболочки газа, ничего общего не имеющей с налетом окиси. Скачок электропроводности наступает при температуре, при которой становится сверхпроводным тот из находящихся в контакте металлов, у которого температура скачка ниже. Зависимость сопротивления от силы идущего через контакт тока и от напряженности магнитного поля в точности такая же, как и у всякого свехпроводника. Поэтому можно смотреть, как на установленный факт, что также и контакты между двумя различными сверхпроводниками, не сплавленными друг с другом, обладают сверхпроводимостью, независимо от существования пограничного контактного слоя, который, быть может, представляет собою смешанный кристалл, составленный из той или другой газообразной фазы и чистого металла. Эти же опыты, во всяком случае, противоречат тому, что электроны, осуществляющие ток в сверхпроводном состоянии проводника, переходят от атома к атому просто с одной нормальной квантовой орбиты на другую.

С другой стороны, также и свободные электроны (в обычном смысле этого слова), повидимому, не могут служить носителями тока сверхпроводимости. Уже опыты Мак-Леннана, Мак-Леода и Вильгельма⁶³ показали, что быстрые электроны (β -частицы) не проникают через свинцовую фольгу, находящуюся в состоянии сверхпроводимости. А этого вряд ли можно было ожидать, поскольку подобные быстрые электроны, после того как они вошли внутрь металла, обладают скоростями, во всяком случае значительно превосходящими скорости электронов проводимости. Поэтому эти быстрые электроны ведут себя совсем по другому, чем электроны, которыми обусловлена сверхпроводимость. Однако Мейсснер и Штейнер⁹⁰ поставили свои опыты с очень медленными

электронами. Пучок электронов падал на оловянную фольгу, находившуюся в состоянии сверхпроводимости; скорость электронов можно было снижать до нуля. Эти медленные электроны после поступления внутрь металла, однако, вообще всегда обладали еще по меньшей мере такими скоростями, которые соответствовали, во-первых, работе выхода электронов, о которой можно составить представление по термоэлектронной эмиссии, и во-вторых, внутреннему потенциалу решетки. Подобной скоростью, если исходить из современных электронных теорий металлов, развитых Зоммерфельдом, Блохом и Нордгеймом, располагают лишь очень немногие из всех тех наличных в металле электронов, от которых зависит обычная проводимость. (Эти современные теории учитывают влияние атомов внутри металла на распространение электронных волн.) Мейсснеру и Штейнеру, во всяком случае, удалось с несомненностью установить, что электроны со скоростями указанного порядка не проходят сквозь оловянную фольгу, охлажденную до температур сверхпроводимости. Поэтому все же представляется невероятным, чтобы электроны, осуществляющие ток в случае сверхпроводимости, двигались бы совершенно аналогично тем свободным электронам, которые по современным электронным теориям считаются ответственными за явление обыкновенного электрического тока.

Вопрос о распределении сверхпроводного тока по сечению проводника — весьма существенный для выяснения природы сверхпроводимости. Но этот вопрос так мало экспериментально исследован, как если бы никаких опытов вовсе и не производилось. В § 3 уже упоминалось, что форма кривой перехода к сверхпроводимости остается в точности той же самой, идет ли речь о переходе из обычного состояния в сверхпроводное при понижении температуры или как раз об обратном переходе при повышении температуры, если только изменение тока при этом действительно сопровождается скачком. Это, очевидно, указывает на то, что распределение плотности тока в обоих случаях одно и то же и что, если мы имеем дело вообще с измеримым сопротивлением, ток распределяется по поперечному сечению проводника так же, как и в случае самого обычного постоянного тока; распределение не изменяется, если мы постепенно удаляемся от состояния сверхпроводимости. Однако это не означает, что и по достижении самого состояния сверхпроводимости останется то же самое распределение, даже если идти постепенно от обычного не сверхпроводного состояния к сверхпроводному. Во всяком случае должно быть выполнено одно условие: при каком бы то ни было изменении распределения тока должен остаться неизменным наличный запас магнитной энергии сверхпроводного тока, если не учитывать излучение (а никаких других возможностей для превращений этой энергии нет). Это положение блестяще подтвердилось опытами Сизоо, в которых исследовалось распределение тока в двух сверхпроводниках, включенных параллельно ¹¹⁰. Опыты

производились следующим образом (рис. 20): в жидком гелие параллельно друг другу было укреплено два проволочных прямоугольника, сделанных из олова (в натуре точно одинаковой величины). Диаметр проволоки, употребленной на изготовление одного из них, был равен 0,24 мм, а другого — 0,49 мм. Эти два прямоугольника были включены так, что они обтекались током в противоположных направлениях: если по одному ток шел по стрелке часов, то по другому — против стрелки. Из жидкого гелия было сделано два вывода для подводки тока. Изображенная на рис. 20 магнитная стрелка показывала суммарное магнитное поле, напряженность которого пропорциональна разности обоих токов в том и другом прямоугольнике. Наблюдалось следующее:

1. При температурах выше точки скачка магнитная стрелка отклоняется, как и следовало ожидать, пропорционально разности двух антипараллельных токов.

2. При понижении температуры ниже точки скачка, отклонение стрелки не испытывает изменения и, следовательно, распределение тока по двум проволокам, включенным параллельно, остается прежним.

3. Если теперь выключить ток, то отклонение стрелки опять не изменяется. Но ток теперь проходит и по тому, и по другому прямоугольнику в одинаковом направлении, в одну и ту же сторону. Следовательно, в одном из них ему пришлось переменить свое прежнее направление на обратное. Ток должен быть равен

$$\frac{I_1 - I_2}{2},$$

если I_1 и I_2 были величины силы тока в первом и втором прямоугольнике до выключения подводившегося напряжения.

4. Если включить ток в первый раз тогда, когда, судя по температуре, уже заведомо достигнуто состояние сверхпроводимости, то вообще не наблюдается никакого отклонения стрелки.

5. После этого повышение температуры выше точки скачка приводит к тому, что стрелка устанавливается самым нормальным образом, давая отклонение, которое и следует ожидать.

Все это в существенных чертах совершенно естественно объясняется тем, что магнитная энергия сверхпроводных токов должна оставаться постоянной и равной той, которой однажды ток обладал. В случае 4-го опыта картина дополняется еще тем, что уже самое слабое магнитное поле в процессе своего возникновения один из двух токов ослабляет, а другой, антипараллельный первому, усиливает; при этом в результате автоматически устанавливается такое распределение токов, при котором общее поле равно нулю.

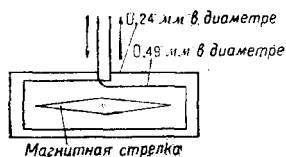


Рис. 20. Распределение тока в оловянных проволоках, включенных параллельно.

Опыты Мак-Леннана, Буртона, Питта и Вильгельма^{52, 53, 60}, а также и опыты Сильсби, Скотта, Кука и Бриккведда¹⁰⁹ затем показали, что сверхпроводимость сохраняется и в случае переменных токов; это было проверено вплоть до частоты в 10^6 герц. При этом оказалось, что имеет место небольшое понижение температуры скачка; причины такого понижения пока еще полностью не выяснены.

Следующий вопрос, также чрезвычайно существенный для уяснения природы сверхпроводимости, это вопрос о том, не претерпевают ли также какого-нибудь скачкообразного изменения и другие физические свойства сверхпроводника при переходе через температуру, ниже которой начинается область сверхпроводимости. Согласно всем до сих пор произведенным опытам, такого резкого изменения не удалось подметить больше ни у одного из физических свойств сверхпроводника. Это особенно заставляет видеть в сверхпроводимости какое-то загадочное явление. Де-Гааз и Киношита²⁷ подвергли изучению изменение модуля кручения при переходе через точку скачка; Камерлинг-Оннес и Гольст¹⁰², а также и де-Гааз и Бреммер²⁵ исследовали под этим углом зрения теплопроводность, Мак-Леннан, Аллен и Вильгельм⁵⁸ — коэффициент теплового расширения и магнитострикцию, Кеезом и ван-ден-Энде⁴⁷, а также и Мендельсон и Симон⁹² — удельную теплоемкость, Мейсснер и Штейнер⁹⁰ — работу выхода электронов, Мак-Леннан, Хунтер и Мак-Леод⁶² — фотоэлектрическую эмиссию, Борелиус, Кеезом, Йогансон и Линде^{1а} — термоэлектродвижущую силу и эффект Томсона. Из этого перечня видно, насколько глубоко приходится вникать в сущность металлического состояния вообще, чтобы скольконибудь проявилась природа сверхпроводимости.

По существу можно отметить только один положительный штрих в результате всех этих произведенных опытов: в упомянутых опытах де-Гааза и Бреммера²⁵ хотя не удалось уловить никакого скачка теплопроводности при температуре появления сверхпроводимости, но было обнаружено следующее явление: ниже точки скачка электропроводности сразу же прекращается влияние магнитного поля на теплопроводность, по крайней мере, если напряженность поля не слишком велика. Если же затем начать постепенно усиливать внешнее магнитное поле (все время поддерживая температуру ниже нормальной точки скачка электропроводности) и довести напряженность поля до момента уничтожения сверхпроводимости, то теплопроводность значительно возрастает. Между тем, если увеличивать напряженность магнитного поля при температурах выше точки скачка электропроводности, то теплопроводность немного уменьшается. В самой точке скачка влияние магнитного поля на теплопроводность исчезающе мало; оно растет с понижением температуры. На этом установленном факте, в котором, очевидно, кроется смысл огромного значения, мы еще остановимся в ближайшем параграфе.

Далее, опыты Борелиуса, Кеезома, Иогансона и Линде^{1а} привели с достаточно большой вероятностью к тому результату, что и термоэлектродвижущая сила, и эффект Томсона в свинце уже при температурах, несколько более высоких, чем точка скачка электропроводности, довольно быстро, — если и не скачком, — спадают до нуля. То, что при температуре самого скачка электропроводности термоэлектродвижущая сила в сверхпроводниках равна нулю, это еще раньше установил Мейсснер⁷³.

В Шарлоттенбурге находятся в стадии установки опыты по изучению распределения интенсивности по отдельным линиям рентгенограмм, снятых со сверхпроводников, а также и по исследованию сплошного фона выше и ниже температуры появления сверхпроводимости. Надо надеяться, что таким путем удастся установить, изменяется ли распределение электронов в металле при переходе через точку скачка электропроводности.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЯ ОТНОСИТЕЛЬНО ПРИРОДЫ СВЕРХЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И ВОПРОС О ТЕОРИИ ЕЕ

Поставим совершенно общий вопрос: как же осуществляется сверхпроводимость с точки зрения электронной теории? Приходит в голову два варианта ответа на этот вопрос:

1. Носителями тока в явлении сверхэлектропроводности служат те же самые электроны, или часть электронов, которые осуществляют и обыкновенный электрический ток при температурах выше точки скачка. С момента появления в металле состояния сверхпроводимости поток этих электронов, обеспечивший сначала обыкновенную проводимость, получает за счет внешнего электрического поля уже такой большой приток кинетической энергии, что электроны больше не успевают отдать ее атомам; таким образом между любыми двумя точками сверхпроводника разность потенциалов равна нулю. Поток этих электронов, кроме того, должен обладать и тем свойством, чтобы сверхпроводный ток внутри металла был бы „абсолютно“ неподвижным при попытках возмущения его магнитным полем. О том, как более детально совершается передача энергии атому, происходит ли при этом или нет обмен электронов, несущих ток, с электронами, связанными с атомом, молекулой или кристаллической решеткой, — об этом еще пока ничего уверенно сказать нельзя. Такой обмен можно принять во внимание также и при исследовании состояния сверхпроводимости. В случае сверхпроводимости существенно лишь то, что абсолютно невозможна какая бы то ни было передача энергии от подвижного электрона атомной решетке.

2. После того как наступило состояние сверхпроводимости, становятся активными новые электроны, например освобожденные атомами, их остовом или всей кристаллической решеткой. Эти электроны и осуществляют „инерциальный“ долговремен-

ный электрический ток в явлении сверхэлектропроводности, не встречающий сопротивления и не смещаемый магнитным полем с избранной им дороги в металле.

После того как начинает идти этот сверхпроводный ток, он как бы накоротко замыкает обыкновенный ток, осуществляемый электронами, активными еще и в области температур до точки скачка. Поэтому обыкновенный ток в присутствии сверхпроводного никакой роли в смысле электропроводности уже не играет.

Этот второй возможный вариант ответа на поставленный вопрос соответствует приблизительно тем взглядам, к которым пришел Грюнейзен на основании исследования закона изотермических прямых¹³.

Наличие в смешанных кристаллах посторонних атомов создаст для обычного тока некоторое сопротивление при абсолютном нуле. И в первом, и во втором из приведенных вариантов наличие тех же посторонних атомов принципиально не может оказать никакого влияния на ток сверхпроводимости. Для объяснения этого последнего положения, очевидно, достаточно рассмотреть металл, находящийся при абсолютном нуле температуры.

Исходя из первого варианта, трудно себе представить, почему в точке скачка электропроводности не изменяется также и коэффициент теплопроводности. Раз электроны, осуществляющие обычную электропроводность, ниже температуры скачка проводимости уже совсем не могут больше передавать своей кинетической энергии кристаллической решетке, значит они не могут, очевидно, и переносить вместе с собой тепло от точек с более высокой температурой к точкам с более низкой. Согласно всему тому, что мы знаем, не подлежит никакому сомнению, что, по крайней мере в хороших металлических проводниках, передача тепла в основном осуществляется теми же самыми электронами, которые переносят электричество, создавая ток. Следовательно, вопреки тому, что дает опыт, в точке скачка электропроводности следовало бы ожидать одновременно и резкого изменения теплопроводности. Описанные опыты де-Гааза и Бреммера показывают, что теплопроводность всюду ниже температуры появления сверхэлектропроводности вообще опять и значительно падает, но постепенно, нисколько не напоминая скачка плавностью своего падения. Это сильное уменьшение теплопроводности можно вполне объяснить загрязнениями, о чем помогли бы сделать заключения еще дальнейшие опыты. Да он к тому же наступает уже несколько раньше достижения температуры скачка. Следовательно, чтобы устранить трудность теплопроводностью в первом варианте, можно было бы принять что в явлении сверхпроводного тока участвуют далеко не все а лишь ничтожная часть всех тех электронов, которые делают возможным вообще самый обыкновенный электрический ток.

Если исходить из второго варианта, то всей этой трудности с теплопроводностью вообще не возникает, поскольку обычные электроны нормальной проводимости в отсутствии тока также осуществляют и передачу тепла. Однако и здесь появляется естественный вопрос, почему электроны, делающиеся сразу такими деятельными (в смысле переноса электричества) при переходе через точку скачка, ведут себя при этом совершенно иначе, чем электроны, „ответственные“ за обычную электропроводность выше точки скачка. Одно возможное объяснение этого, пожалуй, заключается в следующем. Пусть только что установилось состояние сверхпроводимости. Электроны, только что ставшие проявлять свою дееспособность („электроны сверхпроводимости“), нельзя представлять себе в том же самом смысле свободными, как и обыкновенные „электроны обычной проводимости“: нет, здесь идет речь об электронах, которые еще принадлежат кристаллической решетке, но в точке скачка находятся до некоторой степени в неустойчивом равновесии, а потому достаточно самого слабого внешнего электрического поля, чтобы перевести каждый из таких электронов от одного атома к соседнему. Чтобы учесть и возражение Кречмана, нужно еще принять, что при температурах ниже точки скачка и в отсутствии внешнего электрического поля эти „электроны сверхпроводимости“ в металле находятся почти в покое, и следовательно, по всей вероятности, образуют своего рода электронную решетку. В особенности представление об электронной решетке использовали в своих работах Ф. А. Линдеман и Габер. При всех температурах выше точки скачка, „электроны сверхпроводимости“ могут описывать квантовые орбиты в кристаллической решетке. Тем не менее при этом остается непонятным и странным, что неустойчивое состояние продолжает существовать и при температурах ниже точки скачка, если приближаться к абсолютному нулю, так как, например, в случае свинца тепловые колебания около температуры скачка еще отнюдь не прекращаются. Ниже точки скачка еще существует заметное изменение размеров атомов, постоянной решетки и т. д. Потом еще требует объяснения, почему „электроны сверхпроводимости“, когда они движутся, создавая ток, не могут быть отклонены магнитным полем от принятого ими однажды пути. Особенно кажется затруднительным понять сверхэлектропроводность в смешанных кристаллах.

В пользу второго варианта, все же, пожалуй, говорит следующее. Рассматривая табл. 1, мы замечаем, что среди всех до сих пор найденных сверхпроводников нет ни одного такого химического элемента, у которого в свободных атомах (например в газообразном состоянии) кроме одного валентного электрона, на долю которого выпадает роль носителя обычного тока, на периферии атома была бы еще только квантовая оболочка, полностью заполненная электронами. Если бы у подобных атомов

наблюдалась сверхпроводимость, то по меньшей мере затруднительно было бы представить себе, откуда бы брались новые „электроны сверхпроводимости“ по достижении температуры скачка. Тут можно прежде всего возразить, что наше знание о строении электронных оболочек относится лишь к свободным атомам и не распространяются безоговорочно на атомы, находящиеся в связанном состоянии в твердом теле. Однако в этом направлении особенно много провел уже довольно глубоких исследований Юм-Розери¹²⁷. Ему удалось установить следующее: существует математическая зависимость, связывающая друг с другом 1) расстояние d между двумя ближайшими атомами-соседями, находящимися в твердом теле, 2) главное квантовое число n самой внешней из заполненных полностью электронных оболочек свободного атома и, наконец, 3) предельную частоту ν , соответствующую переходу какого-либо электрона с наиболее внешней из заполненных полностью электронных оболочек свободного атома на самую периферию.

Если R — постоянная Ридберга и Z — атомный номер, то, с одной стороны, существует равенство:

$$\frac{\nu}{R} = (bZ)^y$$

и, с другой стороны,

$$\frac{d}{n} = \frac{1}{(aZ)^x}.$$

Будем мысленно переходить от элемента к элементу, передвигаясь по строчке какого-нибудь одного, например третьего периода. Начнем, например, с группы 1а. Тогда для первых встречающихся групп, сначала будет справедливо соотношение $y = 2x$. Когда затем самая внешняя „восьмиместная“ электронная оболочка при этом окажется заполненной, значение y изменяется. Значение x , однако, также изменяется при переходе к другим значениям для Z . Это, очевидно, признак того, что в твердых телах заполнение восьмиместной оболочки электронного облака начинается при ином значении Z , чем в свободном атоме. Поэтому восьмиместная оболочка или, точнее, ее заполнение определяет собою закономерное изменение величины d . Пусть при данном первоначальном заполнении восьмиместной оболочки атомный номер Z увеличивается, каждый раз изменяясь на единицу. Тогда также и для атомов, находящихся внутри металла, начиная с некоторого определенного значения Z , существуют места в периодической системе, где $y = 2x$ (с другими значениями для y , чем в первых группах). Таким образом здесь, у атома, входящего в состав металла, строение электронного облака оказывается таким же, как и у свободного атома. Эти соотношения между ν и d Юм-Розери открыл для всех а-подгрупп третьего и четвертого периода. В первых группах первого периода $x = 1$, в тех же группах второго периода $x = 2$ и так далее, вплоть до $x = 4$. Дальше,

вплоть до шестой группы x приблизительно равно $\frac{1}{3}$. В b -подгруппах это в первом приближении также оправдывается. Все эти соотношения — эмпирические и изучены на опытах еще не до конца; их теоретического истолкования еще нет. Однако уже и эти открытые закономерности несомненно позволяют сделать некоторые заключения о распределении электронов в твердом состоянии вещества. В табл. 1 по мере возможности приведены полученные таким путем числа электронов, населяющих K , L и M -оболочки; эти числа помещены под соответствующими числами, справедливыми согласно Гунду ¹²⁸, для свободных атомов. Там, где нельзя ручаться за точность приводимого значения, стоит вопросительный знак. Затем в табл. 1, рядом с указанием кристаллической системы, проставлены и координационные числа, каждое из которых представляет собою число атомов — ближайших соседей к любому данному атому решетки и располагающихся на равных расстояниях от него по сфере. Второе, заключенное в скобки, число также означает число соседей, но не ближайших, а „соседей второго порядка“, располагающихся на некоторой сфере, немного большей сравнительно с первой. В центре этой сферы опять находится тот же произвольно выбранный атом кристаллической решетки: обе сферы концентричны.

Из табл. 1 мы теперь видим, что у всех сверхпроводников имеется всегда больше одного валентного электрона, и следовательно, в атоме всякого сверхпроводника, кроме заполненных целиком оболочек, в электронном облаке находится еще в незавершенной оболочке два или даже большее количество электронов. Юм-Розери предполагает, что в a -подгруппах все эти валентные электроны — свободные. Однако такое предположение не обязательное; достаточно, чтобы эти валентные электроны больше не принадлежали отдельным атомам и чтобы они уже не определяли собою величины d . Они, например, могут частично бегать по орбитам, принадлежащим сразу нескольким атомам сообща. В b -подгруппах не заключенные в скобки валентные электроны, вероятно, принадлежат отдельным атомам. Особенно интересно, что Nb, атом которого в свободном состоянии располагает в самой внешней оболочке только одним валентным электроном, будучи в металле, уже обладает пятью валентными электронами и обеспечивает прекрасную сверхпроводимость металлического ниобия. В случае Mo, напротив, число электронов в последней оболочке при переходе от свободного атома к металлическому увеличивается совсем не сильнее, чем у Nb; это, повидимому, и сказалось в том, что точку скачка электропроводности у Mo, при достигнутых температурах, непосредственно установить не удалось. Очень возможно, что и у Th существует такое же сильное изменение в распределении внешних электронов при переходе от свободного атома к атому Th в твердом состоянии, как и у Nb.

Итак, детальное изучение распределения электронов в металлах, хотя и приводит к результатам, полным еще всяческих пробелов, но, по крайней мере, согласуется целиком с приведенным вторым вариантом принципиального объяснения основных фактов, касающихся сверхпроводимости. Это изучение нужно признать необходимым для установления законов, определяющих положение точки скачка на шкале температур.

Мне кажется, что и сильное увеличение теплопроводности, вызываемое, согласно работам де-Гааза и Бреммера²⁵, магнитным полем при температурах сверхпроводимости, говорит в пользу второго из возможных вариантов. В самом деле, раз уничтожается сверхпроводимость „электронов сверхпроводимости“, значит остается принять участие в передаче тепла и усилить ее. С точки зрения первого варианта, увеличение теплопроводности могло бы произойти лишь очень незначительное вследствие небольшого числа электронов, осуществлявших сверхпроводимость до ее потери.

Остается ждать, насколько подтвердят будущие экспериментальные исследования в области еще более низких температур второй вариант и предсказываемые им возможности открытия новых сверхпроводников. Например, Мейсснер и Фойгт³¹ нашли при наиболее низких достижимых температурах отчетливые намеки на начало быстрого спада кривой сопротивления R_b . В случае, если дальнейшие исследования действительно обнаружат, что рубидий может быть сверхпроводником, и что сверхпроводимость нельзя приписать наличию примесей, то это, очевидно, представило бы некоторое затруднение для изложенного представления о склонности тех или других элементов к сверхпроводимости и о возможности появления по достижении точки скачка новых „электронов сверхпроводимости“. Для проверки того, появляются ли в действительности такие новые „электроны сверхпроводимости“ или нет, будут иметь решающее значение опыты по изучению распределения интенсивностей линий рентгеновской дифракции и изменения в этом распределении при переходе через точку скачка электропроводности. К этим опытам уже приступлено.

В связи с изучением распределения электронов в твердых телах находятся исследования, посвященные вопросу о зависимости валентности от строения твердого тела. В этом направлении поставил свои работы Фридерих^{129, 131}.

Без сомнения проблема сверхпроводимости тесно связана с магнитными свойствами металла. В этом отношении следует упомянуть о гипотезе Герлаха¹¹, согласно которой температура скачка электропроводности отождествляется с точкой Кюри для ферромагнетиков. Эта гипотеза еще не разработана и вообще не подвергалась опытной проверке.

Одно затруднение, встающее перед развитием идеи Герлаха, состоит в том, что в точке скачка не установлено никакого,

хотя бы намека на скачок в изменении запаса энергии, в то время как в точке Кюри следовало бы ожидать заметных тепловых эффектов.

Кикоин и Лазарев⁴⁹ установили, что коэффициент R в формуле эффекта Холла, и особенно величина R_z (σ — коэффициент электропроводности) существенно меньше для сверхпроводников, чем для обыкновенных проводников. При этом они и для R , и для σ брали значения, отнесенные к комнатной температуре, в то время как, во всяком случае, нужно было бы взять соответственные температуры. Затем ценность заключений Кикоина и Лазарева, конечно, зависит целиком от того, не будет ли открыто еще много новых сверхпроводников после достижения достаточно низких температур.

Уже и незначительный эффект Холла у сверхпроводников указывал бы на некоторую слабую способность электронов сверхпроводимости отклоняться под воздействием внешнего магнитного поля. Ни первого, ни второго в металлах, находящихся в состоянии сверхпроводимости, нет¹⁰³.

Сизоо¹¹⁰ указал на тот факт, что температуры скачка у первых сверхпроводников, изученных в Лейдене, образуют последовательность значений, закономерно связанную с рядом значений магнитной восприимчивости тех же металлов. Однако и тут, к сожалению, в основу сопоставления того и другого ряда значений была взята магнитная восприимчивость при комнатной температуре. Если же рассмотреть все теперь известные сверхпроводники и пересчитать их магнитную восприимчивость на граммолекулу, то мы увидим, что никаких параллелей между рядом значений для температур скачка электропроводности и рядом значений для коэффициентов восприимчивости провести уже совсем нельзя, и следовательно, замечание Сизоо потеряло свою силу.

Другую закономерность в свойствах различных сверхпроводников пробует установить Эпштейн¹⁰. Для целого ряда сверхпроводников: свинца, ртути, олова, индия и таллия, а также и для многих других химических элементов, он вычисляет величину отношения $\frac{\alpha v^{2/3}}{z}$, где α — коэффициент расширения, κ — коэффициент сжатия, а v — атомный объем. В качестве характерной температуры он выбрал при этом вместо некоторой дробной части от соответственной температуры половину температуры точки плавления. Это отношение, согласно Эпштейну, для сверхпроводников имеет значения, отличающиеся от своего среднего значения не больше, чем на 8%. В то же время значения этого отношения для других, рассмотренных Эпштейном металлов (исключая Cd), оказываются либо значительно большими, либо значительно меньшими по сравнению со средним значением. Клузиус³ показал, что значение для недавно открытого сверхпроводника Ga является исключением. Для Nb, Th и Ti недо-

стает данных для вычисления эппштейновского отношения. Эппштейн пытается также составить себе представление о происхождении сверхпроводимости. Его взгляды здесь примыкают к точке зрения Камерлинг-Оннеса, де-Гааза и др., и развивают эту точку зрения. В заключение он приходит к тому результату, что соотношение $\frac{\alpha}{\chi} v = \text{const}$, которое справедливо для всех металлов и выводится из приближенных формул Эйнштейна и Альтертума, следует заменить для сверхпроводников, в силу их специфических особенностей*, вышеупомянутым эмпирическим соотношением.

После всего вышеизложенного нельзя удивляться, что построение истинной теории сверхпроводимости наталкивается на большие затруднения; ведь для этого, очевидно, требуется очень глубокое проникновение в сущность металлического состояния вообще. По этой причине мы не останавливаемся на старой теории сверхпроводимости Томсона¹¹⁴ и интересной теории Кречмана⁵⁰ **. Созданные после этих работ новые электронные теории металлов, принадлежащие Блоху, Нордгейму и Пейерльсу, были построены на фундаменте волновой механики, статистики Ферми-Дирака и работ Зоммерфельда. Однако и эти теории, как подчеркивают и сами авторы, не смогли пока охватить явления сверхэлектропроводности. Нужно, пожалуй, также сказать, что теорию сверхпроводимости, вероятно, не удастся построить на основе одной квантовой механики; задача, быть может, окажется разрешенной только с помощью квантовой электродинамики. Между тем, как раз квантовая электродинамика не откристаллизовалась еще в достаточной мере.

Начатки теории сверхпроводимости незадолго перед этим все же удалось дать Шахенмейеру¹⁰⁶ (свою работу сам автор считает предварительной). В основе своих рассуждений он предполагает, что атом, находясь в металле, кроме самой внешней, целиком заполненной электронами оболочки, обладает одним особенно удаленным „серийным“ электроном и затем еще одним подвижным электроном проводимости. Число электронов проводимости, таким образом, равно числу ионов в решетке, как и в зоммерфельдовской теории. Остов атома имеет эффективный заряд $2e$, если e — элементарный заряд, поскольку „серийный“ электрон находится еще дальше от ядра, чем электрон проводимости. Исходя из этих предположений Шахенмейер, пользуясь аппаратом волновой механики, вычислил обменные силы

* В реферате, сделанном автором „Physik. Ber.“ этот момент работы Эйнштейна не нашел своего правильного выражения.

** Уже после сдачи в печать настоящего обзора появилась еще новая электронная теория электропроводности и сверхпроводимости Кречмана („Ann. d. Phys.“, V, 13, 564, 1932). Основные предпосылки этой теории в известном, смысле напоминают предположения, положенные в основу работы Шахенмейера появившейся почти одновременно. Коренное отличие — в способе проведения рассуждений (см. конец этого параграфа).

взаимодействия между электронами проводимости и „серийными“.

В процессе своих вычислений он, затем, сделал упрощенное предположение, приблизительно соответствующее первой эйнштейновской теории удельной теплоемкости. А именно, он полагает, что в кристаллической решетке, помимо медленных тепловых колебаний, возможны еще только колебания с одной частотой ν_m . Частота процесса обменного взаимодействия между электронами проводимости и „серийными“ электронами зависит от амплитуды этих колебаний с частотой ν_m , а эта амплитуда — от температуры T . При температуре, при которой частота обменных взаимодействий равна ν_m , наступает влияние резонанса на сопротивление. Ниже этой температуры скачка сопротивление исчезающе мало, несмотря на явления обмена между электронами проводимости и „серийными“ электронами. В заключение своей работы Шахенмейер пишет выражение для температуры скачка T_c , которое в первом приближении выглядит так:

$$T_c = A \Theta^{7/4} m^{1/4} a^{-1/2},$$

где Θ — характеристическая температура, m — масса атома, a — постоянная решетки, A — постоянная, но не произвольная: она вычисляется из универсальных постоянных физики. Для свинца Шахенмейер таким путем нашел значение $T_c = 1,4^\circ$ абс. вместо фактически наблюдаемого значения $7,3^\circ$ абс.

Остается еще подождать, насколько близко к действительности при своем дальнейшем развитии теория Шахенмейера подойдет к объяснению реального хода кривой сопротивления, выше точки скачка электропроводности, к связи с теплопроводностью, к выяснению факта устойчивости тока сверхпроводимости относительно внешних магнитных влияний и т. д.

Наконец, надо упомянуть о заметке Эльзассера⁹, появившейся также совсем недавно. В этой работе на основе дираковской теории электрона устанавливается связь между одной релятивистской поправкой и явлением сверхпроводимости.

ЛИТЕРАТУРА*

1. Van Aubel E., de Haas W. J. и Voogd J., Сверхпроводимость соединений Sb_2 , Sn_3 и Bi_5 Tl_3 ; сопротивление соединений Cu_3 , Sn_3 , Ag_3 , Sn и Bi_5 Tl_3 , Comm. Leiden, Nr. 193, 1928.

1a. Borelius G., Keesom W. H., Johansson C. и Linde I. O., Термоэлектродвижущая сила и томсоновский эффект в Pb быстро падают до нуля выше температуры скачка электропроводности, Proc. Amsterdam, **34**, 1365, 931; Comm. Leiden, Nr. 217, 1932.

2. Choubrine S., Теория сверхпроводимости, C. r. Acad. Sci. Paris, **192**, 1021, 1931.

* После фамилии авторов большею частью приводится не перевод названия работы, а лишь главное содержание, касающееся сверхпроводимости.

3. Clusius K., Обзор по сверхпроводимости, *Z. Elektrochemie*, **38**, 312, 1932.
4. Crommelin, C. A., Доклад о сверхпроводимости, *Phys. Z.*, **21**, 274, 300, 331, 1920.
5. Crommelin C. A., Обзор по сверхпроводимости, *Chem. Weekblad. Deel*, **18**, 1921.
6. Crommelin C. A., Обзор исследований, посвященных сверхпроводимости в работах Лейденской лаборатории; юбилейный сборник в честь Камерлинг-Оннеса, стр. 401, Leiden, 1922.
7. Обзор, посвященный работам Камерлинг-Оннеса на V Международном конгрессе по вопросам холода, *Comm. Leiden Suppl.*, Nr. 63, 1928.
8. Einstein A., Сущность сверхпроводимости, сборник, посвященный памяти Камерлинг-Оннеса, стр. 429, Leiden, 1922.
9. Elsasser W., Попытка объяснения сверхпроводимости с точки зрения дираковской теории электрона, *Z. Physik*, **75**, 129, 1932.
10. Epstein Z., Сущность сверхпроводимости, *Z. Physik*, **62**, 401; 63, 640, 1930.
11. Gerlach E., Точка Кюри и сверхпроводимость, *Metallwirtschaft*, **10**, 1006, 1930.
12. Grüneisen E., Статья о металлической электропроводности, *Handbuch d. Physik*, **13**, 22, 1928.
13. Grüneisen E., Объяснение закона Видемана-Франца-Лоренца и закона изотермических прямых, *Z. Physik*, **51**, 652, 1928.
14. Grüneisen E., Гипотеза Капицы, сопротивление Pb, *Leipziger Vorträge*, стр. 46, 1930.
15. De Haas W. J., Сущность сверхпроводимости, *Proc. Amsterdam*, **22**, 1110, 1914.
16. De Haas W. J. Сущность сверхпроводимости, *J. Physique et Radium* (6), **9**, 265, 1928.
17. De Haas W. J., Новые сверхпроводники и теория сверхпроводимости, *Nature*, **123**, 130, London 1929.
18. De Haas W. J. Реферат о металлах и сверхпроводниках, *Metallwirtschaft*, **9**, 149, 1930.
19. De Haas W. J и van Alphen P. M., Сопротивление графита, тория, титана, титана-циркония в интервале температур от 20,4° абс. и до 1,1° абс., сверхпроводимость тория и титана, *Comm. Leiden*, Nr. 212, 1931.
20. De Haas W. J. van Aubel E. u. Voogd J., Сверхпроводимость эвтектики AuBi, *Comm. Leiden*, Nr. 197, 1929.
21. De Haas W. J. van Aubel E. u. Voogd J., Сверхпроводимость сплавов SnBi, SnZn, SnCd, TlCd, TlAu, PbAg, PbCd, PbSb, PbBi, *Comm. Leiden*, Nr. 197b, 1929.
22. De Haas W. J., van Aubel E. u. Voogd J., Сверхпроводимость сплавов AuBi (90—20% Bi); падение сопротивления у сплавов с 99,5 и 97,5% Bi *Comm. Leiden*, Nr. 197c, 1929.
23. De Haas W. J., van Aubel E. u. Voogd J., Сверхпроводимость Au Pb₂, Pb₂Tl₇, Сопротивление Cu₄Sn, *Comm. Leiden*, Nr. 197d, 1929.
24. De Haas W. J., van Aubel E. u. Voogd J., Температура скачка у Hg₅Tl₂, PbTl₂ сплава AgTl, *Comm. Leiden*, Nr. 208 a, 1930.
25. De Haas u. H. Bremmer, Теплопроводность свинца и олова вплоть до 2° абс.; влияние магнитного поля, *Comm. Leiden*, Nr. 214d, 1931.
26. De Haas u. Jurrianse F., Зависимость сверхпроводимости сплава AuBi от соединения Au₂Bi, *Naturwiss.*, **19**, 33, 706, 1: 31.
27. De Haas u. Kinoshita M., Модуль кручения Sn и Hg выше и ниже точки скачка электропроводности, *Comm. Leiden*, Nr. 187b, 1927.
28. De Haas u. Sizoo G. J. и Voogd J., Серое олово — не сверхпроводник, *Comm. Leiden*, Nr. 187d, 1927.
29. De Haas u. Tuyn W., Sizoo G. J. u. Voogd J., Обзор исследований, посвященных сверхпроводимости за период 1924—1928, *Comm. Leiden. Suppl.*, Nr. 66d, 1928. *Rapports et Commun. V Congrès int. du froid*, I Comm., Rome 1928.

30. De Haas u. Voogd J., Явления гистерезиса в магнитном поле у сверхпроводников Sn, Pb, Tl, Comm. Leiden, Nr. 191d, 1928.
31. De Haas, Сверхпроводимость Ca, Comm. Leiden, Nr. 193b, 1928.
32. De Haas, Гафний и цирконий при низких температурах, Comm. Leiden, Nr. 194c, 1928.
33. De Haas, Точка скачка у Bi_2Te_3 ; влияние магнитного поля на сверхпроводимость Bi_2Te_3 , SnBi, SnCd, Comm. Leiden, Nr. 199c, 1929.
34. De Haas, Точка скачка у Ga, Comm. Leiden, Nr. 199d, 1929.
35. De Haas, Магнитный порог для сверхпроводимости у сплавов: PbTi_3 , Sb_2Sn_3 , PbBi, PbSnBi, PbSnBiCd, Comm. Leiden, Nr. 208b, 1930.
36. De Haas u. Voogd J., Магнитный порог для монокристаллов олова; петля гистерезиса; различие случаев продольного и поперечного поля; зависимость магнитного порога от температуры, Comm. Leiden, Nr. 212c, 1931.
37. De Haas u. Voogd J., Сопротивление индия, таллия и галлия, зависимость порога от температуры для Tl и Hg, Comm. Leiden, Nr. 212d, 1931.
38. De Haas u. Voogd J., Магнитный порог для $\text{PbBi } 35\%$, $\text{PbTi } 40\%$, $\text{PbHg } 15\%$ и для эвтектики AuBi, Comm. Leiden, Nr. 214b, 1931.
39. De Haas u. Voogd J., Прерывный переход к сверхпроводимости у монокристалла олова; температура скачка не зависит от направления тока, Comm. Leiden, Nr. 214c, 1931.
40. De Haas, Sizoo G. J. u. Kamerlingh-Onnes H., Явления гистерезиса у Hg в состоянии сверхпроводимости, Comm. Leiden, Nr. 180d, 1925 u. 1926.
41. Holm R. u. Meissner W., Контакты из сверхпроводников PbPb, SnSn, PbSn, Z. Physik, **74**, 715, 1932.
42. Holm R. u. Meissner W., Предел текучести при низких температурах, Z. Physik, **74**, 736, 1932.
43. Kapitza P., Влияние магнитного поля на металлы, Proc. Roy. Soc. **123**, 292, 342, London (A) 1929.
44. Kapitza P., Сверхпроводимость и остаточное сопротивление, Nature, **123**, 870, London 1929.
45. Kapitza P., Влияние магнитного поля на сопротивление Au; о природе сверхпроводимости, Proc. Roy. Soc., **126**, 683, London (A) 1930.
46. Keesom W. H., Некролог о Камерлинг-Оннесе, Открытие сверхпроводимости, Comm. Leiden Suppl., Nr. 57, 1926.
47. Keesom W. H. u. van den Ende J. H., Отсутствие аномалий в значении характеристической температуры свинца при температурах скачка, Comm. Leiden, Nr. 203d, 1930; Nr. 213c, 1931.
48. Keesom W. и Kamerlingh-Onnes, H. Кристаллическое состояние выше и ниже точки скачка при сверхэлектропроводности Comm. Leiden, Nr. 174b, 1924.
49. Kikoin и B. Lasarew, Константа Холла и сверхпроводимость, Nature, **129**, 57, London 1932.
50. Kretschmann E., Теория сверхпроводимости и долговременных токов, Ann. Physik (4), **74**, 405, 448, 1924; **80**, 109, 1926; **86**, 914, 1928.
51. Kretschmann E., Обзор электронных теорий, Physik Z., **28**, 565, 1927.
52. McLennan J. C., Сверхпроводимость и токи высокой частоты; сверхпроводимость и поляризационный эффект, Nature, London 1931, август 29.
53. McLennan J. C., Сверхпроводимость при высокочастотных токах, Trans. Roy. Soc. Canada, **25** III, 191, 1931.
54. McLennan J. C., Allen J. F. a. Wilhelm J. O., Сверхпроводимость рутения, Trans. Roy. Soc. Canada, **23** III, 283, 1929.
55. McLennan J. C., Allen J. F. a. Wilhelm J. O., Сверхпроводимость у BiPb, PbSb, Bi_2Te_3 металла Розе (Bi_2SnPb), металла Ньютона ($\text{Bi } 50\%$ Sn 19, Pb 31%), металла Вуда (Sn 12,5, Pb 25, Bi 50, Cd 12,5%), Trans. Roy. Soc. Canada, **24**, III, 1930.
56. McLennan J. C., Allen J. F. a. Wilhelm J. O., Сверхпроводимость у Sb_2Te_3 , PbAg, PbAsBi, PbBiSb, PbBiSbAs, PbP, PbAu, PbAg, PbCa, PbLi, SnAs, PbS; сопротивление PbCu, Trans. Roy. Soc. Canada, **24**, III, 1930.

57. Mc Lennan J. C., Allen J. F. а. Wilhelm J. O., Многочисленные сплавы и соединения, не обнаружившие сверхпроводимости, *Philosophic. Mag.*, **10**, 500, 1930.

58. Mc Lennan J. C., Allen J. F. а. Wilhelm J. O., Отсутствие скачка теплового расширения и магнитострикции вблизи перехода к сверхпроводимости, *Trans. Roy. Soc. Canada.* **25**, III, 1931.

59. Mc Lennan Allen J. а. Wilhelm J., Отсутствие сверхпроводимости у рутения и карбида рутения при $1,96^\circ$ абс.; сверхпроводимость у W_2C при $2,05^\circ$ абс., *Trans. Roy. Soc. Canada.* **25**, III, 1931.

60. Mc Lennan, Burton A. C., Pitt A. а. Wilhelm J. O., Отсутствие сверхпроводимости при высокой частоте, *Philosophic. Mag.*, **12**, 707, 1931.

61. Mc Lennan, Howlett L. E. а. Wilhelm J. O., Сверхпроводимость Na_2 , Pb_2 , Ta ; сопротивление Mo , U , Hf , Zr , W , Mg , Nb , Tl , сплава из редких земель, эвтектики Sb Cd при температурах вплоть до $2,4^\circ$ абс., *Trans. Roy. Soc. Canada.* **23**, III, 287, 1929.

62. Mc Lennan, Hunter R. C. а. McLeod J. H., Фотоэлектрический эффект у свинца и ртути при разных температурах вплоть до точки скачка электропроводности в свинце и ниже; отсутствие скачка фотоэлектрической эмиссии в точке появления сверхпроводимости, *Trans. Roy. Soc. Canada* **24**, III, 269, 1929.

63. Mc Lennan, McLeod, H. а. Wilhelm J. O., Рассеяние и абсорбция быстрых электронов при прохождении их через свинец до температуры скачка и ниже нее, там же, **23**, III, 269, 1929.

64. Mc Lennan, а. Niven C. D., Измерения сопротивления Pb , Cd , In , Be , Cr , Rb , Th при низких температурах, *Philosophic. Mag.*, **4**, 386, 1927.

65. Mc Lennan, Niven C. D. а. Wilhelm J. O., Влияние примесей Cd на сверхпроводимость Pb , *Trans. Roy. Soc. Canada* **6**, 678, 1928.

66. Mc Lennan, Niven C. D. а. Wilhelm J. O., Сопротивление As и Sb , там же, **6**, 666, 1928.

67. Mc Lennan, Niven C. D. а. Wilhelm J. O., Сопротивление Cs , Cr , Co , там же, **6**, 672, 1928.

68. Lippmann G., Индуцирование непрекращающихся токов в сверхпроводниках, *C. R. Acad. Sci. Paris* **168**, 73, 1919.

69. Lorentz H. A., Ток в шаровой оболочке в магнитном поле, *Comm. Leiden, Suppl. Nr. 50b*, 1924.

70. Meissner W., Константан, свинец, олово, монокристаллы золота в интервале от $273,2^\circ$ до $1,6^\circ$ абс., *Physik. Z.* **26**, 689, 1925.

71. Meissner W., Монокристаллы и проволоки из Au , Zn , Cd ; проволоки из Pt , Ni , Fe , Ag в интервале от $273,2^\circ$ до $1,3^\circ$ абс., *Z. Physik* **38**, 647, 1926.

72. Meissner W., Au , Zn , Cd , Pt , Ni , Fe , Ag при низких температурах, *Physik. Z.* **27**, 725, 1926.

73. Meissner W., Чистые металлы при низких температурах, термоэлектродвижущая сила сверхпроводников, *Z. Kälte-Ind.* **34**, 197, 1927.

74. Meissner W., Cu , Al , Fe , Be , Co , Mo , Rh , Pt , W , Li , Sb , нейзильбер, уголь при низких температурах; опыты с Sn в трубке из нейзильбера и по установлению нижней границы тока сверхпроводимости; сверхпроводимость тантала, *Physik. Z.* **29**, 897, 1928.

75. Meissner W., Сверхпроводимость Th , *Naturwiss.* **17**, 390, 1929.

76. Meissner W., Сверхпроводимость CuS , *Z. Physik* **58**, 570, 1929.

77. Meissner W., Сверхпроводимость Ti , там же, **60**, 181, 1930.

78. Meissner W., Сверхпроводимость Ta и Th , там же, **61**, 191, 1930.

79. Meissner W., Сверхпроводимость ниобия, карбидов и нитридов, *Z. Kälte-Ind.* **37**, 174, 1930.

80. Meissner W., Состояние исследований по сверхпроводимости, *Metallwirtschaft* **10**, Nr. 15 u. 16, 289—295, 310—313, 1931.

81. Meissner W., Сопротивление свинца в магнитном поле; остаточное сопротивление свинца; гипотеза Капицы; формула сопротивления Грюнейзена, *Ann. Physik* (5), **13**, 641, 1932.

82. Meissner W. u. Franz, H., Сверхпроводимость Nb , *Z. Physik* **63**, 558, 1930.

83. Meissner W. u. Franz H., Сверхпроводимость карбидов и нитридов; сопротивление оксидов, *Naturwiss.* **18**, 418, 1930; *Z. Physik*, **65**, 30, 1930.
84. Meissner W., Franz H. u. Westerhoff, H., Сопротивление бария, индия, таллия, графита и титана при низких температурах, *Ann. d. Phys.* (5), **13**, 555, 1932.
85. Meissner W., Franz H. u. Westerhoff, Сверхпроводимость карбидов, нитридов, баридов и силицидов, *Z. Physik*, **75**, 521, 1932.
86. Meissner W., Franz H. u. Westerhoff, Исследование на сверхпроводимость сплавов различных концентраций InPb, PbHg, SnTi, InTi, MoC, *Ann. Physik* (5), **13**, 505, 1932.
87. Meissner W., Franz H. u. Westerhoff, Исследование на сверхпроводимость сплавов различных концентраций PbTb, PbBi, там же (5), **13**, 967, 1932.
88. Meissner W. u. Scheffers, H. Влияние магнитного поля на Au при низких температурах; гипотеза Капицы о сверхпроводимости, *Physik Z.* **30**, 827, 1929; **31**, 574, 1930.
89. Meissner W. u. Scheffers H., Влияние магнитного поля на сверхпроводимость, *Naturwiss.*, **18**, 110, 1929.
90. Meissner W. u. Steiner K., Медленные электроны не проходят через сверхпроводящую фольгу олова, *Z. Physik*, **76**, 201, 1932.
91. Meissner W. u. Voigt B., Сопротивление большинства металлов при низких температурах; значение характеристической температуры металлов, *Ann. Physik* (5), **7**, 761, 892, 1930.
92. Mendelsohn K. u. Simon F., Отсутствие аномалий теплоемкости в точке скачка, — больших чем 30% уд. тепл. или 10^{-3} RT, *Z. phys. Chem.* (B), **16**, 72, 1932.
93. Kamerlingh-Onnes H., Сверхпроводимость Hg, *Comm. Leiden*, № 122b, 124c, 1911; № 133a, 133c, 1913.
94. Kamerlingh-Onnes H., Сверхпроводимость Hg; влияние силы тока и магнитного поля; нобелевская речь, там же, *Suppl.*, Nr. 35b, 1913.
95. Обзор по сверхпроводимости на III Международном конгрессе по вопросам холода, там же, *Suppl.*, Nr. 34b, 1913.
96. Kamerlingh-Onnes H., Влияние тока у Hg; опыты с Hg в стальной трубке и с константаном (с примесью Sn); о сущности сверхпроводимости; сверхпроводимость у сплавов Hg—Au, Hg—Cd, Hg—Sn и чистых Sn и Sb, там же, Nr. 133a—133d, 1913.
97. Kamerlingh-Onnes H., Сверхпроводящий ключ из Pb, там же, Nr. 141b, 1914.
98. Kamerlingh-Onnes H., Предел для остаточного сопротивления в сверхпроводящем свинце; природа сверхпроводящих токов, *Rep. u. Comm. IV Международного конгресса по вопросам холода*, London 1924.
99. Kamerlingh-Onnes H., Непрерывающиеся токи в сверхпроводниках; отсутствие смещения тока в сверхпроводящей сферической оболочке; эквивалентность критического значения магнитного поля и температуры; влияние упругого деформирования; классы сверхпроводников; атомы сверхпроводников; о сущности сверхпроводимости, *Comm. Leiden, Suppl.*, Nr. 50a, 1924.
100. Kamerlingh-Onnes H., Опыты по сверхпроводимости, о природе сверхпроводимости, *Rapp. et Discuss. d. IV Conseil Solvay. Paris Gauthier-Villars*, 1927, S. 251.
101. Kamerlingh-Onnes H. u. Clay J., Висмут, *Comm. Leiden*, Nr. 99c, 1907.
102. Kamerlingh-Onnes H. u. Hof K., Отсутствие Холл-эффекта в сверхпроводящем олове и свинце, там же, № 142b, 1914.
103. Kamerlingh-Onnes H., Holst G., Hg, Sn, Cd, Cu, Fe вплоть до 272° абс.; удельная теплоемкость и теплопроводность ртути в точке скачка там же, Nr. 142a, 142c, 1914.
104. Kamerlingh-Onnes H. u. Tuyn W., Сверхпроводимость в талии точка скачка у Pb и уранового Pb, там же, Nr. 160a u. b, 1922.
105. Kamerlingh-Onnes H., Сводка о сопротивлении металлов при низких температурах, там же, *Suppl.* Nr. 58, 1926.

106. Schachenmeier R., Теория сверхпроводимости на основе волновой механики, Z. Physik, **74**, 503, 1932.
107. Silsbee F. B., Соотношение между критическим значением тока и магнитным полем при сверхпроводимости, J. Washington Acad. Sci. **6**, 597, 1910; Sci. Pap. Bur. Stand., **14**, Nr. 307, S. 305, 1917.
108. Silsbee F. B., Теория опытов Туина и Камерлинг-Оннеса, поставленных для проверки гипотезы Сильсби, Proc. nat. Acad. Sci. U. S. A. **13**, 516, 1927; Sci. Pap. Bur. Sand., Nr. 556, 1927.
109. Silsbee F. B. u. Scott R. B., Cook J. W. u. Brichwedde F. G., Сверхпроводимость при высокочастотных токах подтверждена вплоть до частоты $1,4 \cdot 10^6$ герц, Phys. Rev. (2), **39**, 379, 1932.
110. Sizoo G. J., Влияние растяжения и всестороннего сжатия на сверхпроводимость и магнитный порог у олова и индия; гистерезис критического значения магнитного поля у олова и ртути; сверхпроводимость тонких слоев; распределение тока в параллельных проволоках из Sn, Diss. Leiden, 1926.
111. Sizoo G. J., de Haas W. J. u. Kamerlingh-Onnes H., Магнитное поле и упругие деформации в сверхпроводном In; явления гистерезиса, Comm. Leiden, Nr. 180c., 1926.
112. Sizoo G. J. u. Kamerlingh-Onnes H., Сверхпроводные тонкие пленки, там же Nr. 180 a, 1925.
113. Sizoo G. J. u. Kamerlingh-Onnes H., Влияние упругого деформирования на сверхпроводимость в Sn и In, там же, Nr. 180b, 1925.
114. Thomson J. J., Теория сверхпроводимости в твердой электронной решетке; время соударений приблизительно равно периоду атомных колебаний, Philosophic. Mag. (6), **44**, 657, 1922.
115. Tuyn W., Сопротивление металлов и сплавов при температуре жидкого гелия; критическое значение магнитного поля и силы тока, Diss. Leiden, 1924.
116. Tuyn W., Влияние магнитного поля на сверхпроводимость Tl, Conn. Leiden, Nr. 191b, 1928.
117. Tuyn W., Сопротивление Cd, Cu, Au, In, Pb, Pt, Tl, Sn u Zn при низких температурах, там же, Nr. 196b, 1929.
118. Tuyn W., Опыты по получению продолжительных токов в сверхпроводниках и проводниках, составленных из Pb и Zn, там же, Nr. 98a, 1929.
119. Tuyn W. u. Kamerlingh-Onnes H., Сверхпроводимость у индия, там же, Nr. 167a, 1923.
120. Tuyn W. u. Kamerlingh-Onnes H., Критическое значение магнитного поля для индия, олова и свинца; критическое значение для тока в олове и свинце; сверхпроводящий оловянный цилиндр в магнитном поле коаксиального поперечного тока, там же, Nr. 174a, 1925.
121. Tuyn W. u. Kamerlingh-Onnes H., Сводка данных о сверхпроводимости сплавов: Hg, Sn, Pb, урановой Pb, Tl, In, Cd, Zn, Ga, Ge, Pt, Au, Cu, Fe, Ag, Ni, Be, K, Na, Li, PbSn, там же, Nr. 181, 1926.
122. Schenck R., Kurzen F. u. Wesselkock H., Z. Anorg. u. allg. Chem. **203**, 181, 1931.
123. Becker K. u. Ebert F., Z. Physik **31**, 268, 1925.
124. То же.
125. Westgren W. u. Phragman W., Z. anorg. u. allg. Chem. **156**, 27, 1925.
126. Meissner W., Tätigkeitsbericht der Phys-Techn. Reichsanstalt., Z. Instrumentenkunde **49**, 166, 1929.
127. Hume-Rothery, Металлическое состояние, Philosophic. Mag. **9**, 65, 1930; **11**, 649, 1931, Oxford 1931.
128. Hund E., Линейные спектры и периодическая система элементов, Berlin, Julius Springer, 1927.
129. Friederich E., Techn.-wissensch. Ab. a.d. Osrem-Konzern **1**, 335, 1930.
130. Friederich, Fortschr. Chem. Phys. u. phys. Chem., **18**, 713, 1926; Z. Physik **31**, 813, 1925.
131. Friederich u. L. Sittig, Z. anorg. u. allg. Chem. **145**, 251, 1925.
132. Френкель Я. И., Теория сверхпроводимости, Журнал экспериментальной и теоретической физики, т. III, 1933.