

# О ТЕПЛОЕМКОСТИ НАНОКЛАСТЕРОВ С ОБОЛОЧЕЧНОЙ СТРУКТУРОЙ

*B. C. Батурин<sup>a</sup>\*, B. B. Лосяков<sup>a,b\*\*</sup>*

*<sup>a</sup> Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук  
119991, Москва, Россия*

*<sup>b</sup> Институт теоретической и экспериментальной физики им. А. И. Алиханова  
117218, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 7 апреля 2010 г.

Проведен анализ эффектов парных корреляций в нанокластерах с оболочечной структурой методом точной диагонализации. На основе полученного многочастичного спектра изучается особенность в поведении теплоемкости таких кластеров.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Интерес к системам, изучаемым в данной работе, резко возрос после экспериментальных исследований Ральфа, Блэка и Тинкхама [1]. Основной вопрос, который там ставился — как изменяются сверхпроводящие свойства металла при переходе от объемного образца к маленьким частицам нанометровых размеров. Авторы поставили эксперимент по туннелированию электронов через единичные кластеры и идентифицировали сверхпроводимость как появление щели в спектре, которая значительно больше межуровневого расстояния и которая может быть сведена к нулю при приложении достаточно сильного магнитного поля.

После этого появилось большое количество теоретических работ по этой теме. Чаще всего спектр кластера считался эквидистантным с межуровневым расстоянием  $d$ . В самых ранних работах [2–4] использовали теорию Бардина, Купера и Шриффера (БКШ) в рамках большого канонического ансамбля. Из этого подхода следовало существование критического межуровневого расстояния  $d_c$  такого, что при  $d > d_c$  парные корреляции исчезают. Этот вывод оказался ошибочным, так как позднее, при переходе к каноническому ансамблю с фиксированным числом частиц, выяснилось, что резкий кроссовер от объемного образца к кластеру — это артефакт

рассмотрения в рамках большого канонического ансамбля (см., например, работу [5]). В этом направлении одной из первых была статья [6], где описана точная диагонализация гамильтониана БКШ методом Ланцша. В этой статье спектр также считался эквидистантным. Здесь еще стоит упомянуть, что большое внимание стало уделяться не только влиянию изменения  $d$ , но и эффектам четности (см., например, работу [2]), т. е. зависимости величин, характеризующих кластер, от того, четно или нечетно количество электронов в системе.

Косвенное свидетельство перехода в сверхпроводящее состояние было получено при изучении теплоемкости отдельных кластеров алюминия. В работе [7] проводились калориметрические исследования, которые показали, что у кластерных ионов  $\text{Al}_{45}^-$  и  $\text{Al}_{47}^-$  существует пик в теплоемкости при  $T \approx 200$  К. Поскольку кластеры алюминия не являются магнитными системами и структурных изменений при указанной температуре не происходит, естественно предположить, что мы имеем дело с переходом в сверхпроводящее состояние. Если дело обстоит именно так, то этот результат примечателен не только тем, что критическая температура перехода намного выше таковой для объемных образцов, но и тем, что данное значение  $T_c$  является на сегодня рекордно высоким.

Основой для попыток объяснения такого сильного проявления сверхпроводящих свойств в кластерах стали особенности электронного спектра. В этом направлении ключевой является работа Найта

\*E-mail:baturin@lpi.ru

\*\*E-mail: losyakov@lpi.ru

и соавторов [8], где обнаружено, что электронные спектры в кластерах соответствуют наличию в них энергетических оболочек, подобных оболочкам атомов или ядер. Каждая оболочка в случае сферически-симметричного кластера сильно вырождена. Можно предположить, что в спаривании участвуют только две оболочки — верхняя заполненная и нижняя незаполненная [9]. Качественно появление сверхпроводимости в такой системе можно объяснить так. Высокая кратность вырождения верхней заполненной оболочки аналогична повышению плотности состояний на уровне Ферми в объемном образце, что ведет к увеличению  $T_c$ .

## 2. МЕТОД ТОЧНОЙ ДИАГОНАЛИЗАЦИИ ГАМИЛЬТОНИАНА

В настоящей работе мы использовали метод точной диагонализации, следуя работе [9] и моделируя кластер двумя указанными выше оболочками.

Остановимся кратко на описании метода. Основой для практически любого теоретического исследования сверхпроводимости является гамильтониан БКШ

$$H = H_0 + H_{int}, \quad (1)$$

$$\begin{aligned} H_0 &= \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} a_{\alpha}^{\dagger} a_{\alpha}, \\ H_{int} &= - \sum_{\alpha\beta} V_{\alpha,\beta} a_{\alpha}^{\dagger} a_{-\alpha}^{\dagger} a_{-\beta} a_{\beta}. \end{aligned} \quad (2)$$

В этом гамильтониане операторы рождения  $a_{\alpha}^{\dagger}$  и уничтожения  $a_{\alpha}$  электрона в состоянии  $\alpha$  подчиняются каноническим антисимметрическим соотношениям. Состояния  $\alpha$  устроены таким образом, что для каждого состояния  $\alpha$  существует состояние  $-\alpha$ , обращенное по времени. Состояние электронов в кластере с оболочечной структурой характеризуется главным квантовым числом  $n = 1, 2, 3, \dots$ , орбитальным моментом  $l = 0, 1, \dots$ , проекцией момента на выделенную ось  $m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l$  и проекцией спина на эту же ось  $m_s = \pm 1/2$ , т. е.  $\alpha = \{n, l, m_l, m_s\}$ ; при этом  $-\alpha = \{n, l, -m_l, -m_s\}$ .

В дальнейшем будем также считать, что спектр  $\varepsilon_{\alpha}$  одиночных возбуждений невозмущенной взаимодействием системы и матричный элемент  $V_{\alpha\beta}$  удовлетворяют соотношениям

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\alpha} &= \varepsilon_{-\alpha}, \\ V_{\alpha,\beta} &= -V_{-\alpha,\beta} = -V_{\alpha,-\beta}. \end{aligned} \quad (3)$$

Рассмотрим  $N$ -частичное состояние. Пусть задано множество  $\mathcal{S}$  из  $N$  неповторяющихся занятых одиночных состояний,

$$\mathcal{S} = \{\alpha_1, \dots, \alpha_N\}. \quad (4)$$

Все состояния, как уже отмечалось, разбиты на пары  $\alpha$  и  $-\alpha$ . Поэтому среди занятых состояний есть такие, в которых оба парных состояния, заняты и такие, в которых одно состояние занято, а парное ему — свободно. Это разделение существенно, так как в гамильтониане БКШ учитывается взаимодействие лишь парных состояний. Формально указанное разделение можно провести следующим образом. Определим «положительные» состояния с  $\alpha > 0$  как состояния, в которых проекция спина на выделенную ось положительна. Тогда можно определить подмножество  $\mathcal{E}$  положительных состояний из множества  $\mathcal{S}$ , у которых есть пара в  $\mathcal{S}$ , т. е.

$$\mathcal{E} = \{\alpha > 0, -\alpha \in \mathcal{S}\}. \quad (5)$$

Обозначим такие состояния  $\mathcal{E} = \{\alpha_1, \dots, \alpha_K\}$ , причем  $2K \leq N$ . Определим также подмножество  $\mathcal{O}$  неспаренных состояний из множества  $\mathcal{S}$ , т. е.

$$\mathcal{O} = \{\alpha \in \mathcal{S}, -\alpha \notin \mathcal{S}\}. \quad (6)$$

Число таких состояний равно  $N - 2K$ . Теперь базисное  $N$ -частичное состояние можно записать в виде

$$|\mathcal{S}\rangle = |\mathcal{O}\rangle \otimes |\mathcal{E}\rangle, \quad (7)$$

где

$$|\mathcal{O}\rangle = \prod_{\alpha \in \mathcal{O}} a_{\alpha}^{\dagger} |0\rangle, \quad |\mathcal{E}\rangle = \prod_{\alpha \in \mathcal{E}} a_{\alpha}^{\dagger} a_{-\alpha}^{\dagger} |0\rangle, \quad (8)$$

что соответствует описанному выше разбиению на спаренные и неспаренные состояния. В этих выражениях  $|0\rangle$  — вакуумное состояние, т. е.  $a_{\alpha}|0\rangle = 0$  для всех  $\alpha$ . Коммутатор  $[H_{int}, a_{\alpha}^{\dagger}]$  имеет вид

$$[H_{int}, a_{\alpha}^{\dagger}] = -2 \sum_{\beta} V_{\beta,\alpha} a_{\beta}^{\dagger} a_{-\beta}^{\dagger} a_{-\alpha}, \quad (9)$$

из чего следует, что  $H_{int}|\mathcal{O}\rangle = 0$  (так как на вакуумное состояние действует оператор уничтожения) и

$$H|\mathcal{O}\rangle = \sum_{\alpha \in \mathcal{O}} \varepsilon_{\alpha} |\mathcal{O}\rangle. \quad (10)$$

Это соотношение явно иллюстрирует хорошо известное утверждение из модели БКШ: если начальное состояние содержит неспаренные электроны ( $\alpha \in \mathcal{O}$ ), то они эволюционируют свободным образом, не участвуя во взаимодействии.

Исследуем, как действует гамильтониан на состояние  $|\mathcal{E}\rangle$ . Для этого вычислим коммутатор

$$\begin{aligned} [H_{int}, a_\alpha^\dagger a_{-\alpha}^\dagger] &= \\ &= -2 \sum_\beta V_{\beta,\alpha} a_\beta^\dagger a_{-\beta}^\dagger \left(1 - a_\alpha^\dagger a_\alpha - a_{-\alpha}^\dagger a_{-\alpha}\right). \end{aligned} \quad (11)$$

Используя это соотношение, получим

$$H |\mathcal{E}\rangle = \sum_{\mathcal{E}'} H_{\mathcal{E}\mathcal{E}'} |\mathcal{E}'\rangle, \quad (12)$$

$$\begin{aligned} H_{\mathcal{E}\mathcal{E}'} &= 2 \sum_{k=1}^K \left( \prod_{i=1}^{k-1} \delta_{\alpha_i, \beta_i} \right) \times \\ &\times (\varepsilon_{\alpha_k} \delta_{\alpha_k, \beta_k} - 2V_{\alpha_k, \beta_k}) \left( \prod_{i=k+1}^K \delta_{\alpha_i, \beta_i} \right). \end{aligned} \quad (13)$$

Процедура получения спектра нашей  $N$ -частичной системы состоит из следующих действий. Каждое одночастичное состояние  $\alpha$  порождает пространство состояний  $h_\alpha$ , состоящее из двух векторов,  $|0\rangle_\alpha$  и  $a_\alpha^\dagger |0\rangle_\alpha$  ( $a_\alpha |0\rangle_\alpha = 0$ ). Пусть число состояний  $\alpha$  равно  $2M$ . Полное фоковское пространство исследуемой системы можно определить как

$$\mathcal{H} = \otimes_\alpha h_\alpha, \quad (14)$$

полное число базисных состояний в этом пространстве равно  $2^{2M}$ , число же  $N$ -частичных состояний находится вычислением биномиального коэффициента

$$C_{2M}^N = \frac{(2M)!}{N!(2M-N)!}.$$

На первом шаге фиксируем количество парных операторов  $a_\alpha^\dagger a_{-\alpha}^\dagger$  в собственном состоянии гамильтониана многочастичной системы, равное  $K$ . Это корректная процедура, так как действие гамильтониана на такие состояния не меняет заданного количества пар. Тем самым мы фиксируем и количество неспаренных электронов, равное  $N - 2K$ . Число  $K$  для четного значения  $N$  пробегает значения

$$K = 0, 1, \dots, N/2, \quad (15)$$

а для нечетного значения  $N$  —

$$K = 0, 1, \dots, (N-1)/2. \quad (16)$$

Строго говоря, если число состояний больше числа электронов, то минимальное число пар больше нуля; однако такая ситуация представляется нам нефизической.

Второй шаг. Заданное количество неспаренных электронов  $N - 2K$  можно «разбросать» по всем одночастичным состояниям  $\alpha$  разными способами, число которых равно

$$q_{max} = 2^{N-2K} C_M^{N-2K}.$$

Каждый такой способ фиксирует некий набор одночастичных состояний  $\mathcal{O}_q$ , которые мы пронумеруем индексом  $q = 1, \dots, q_{max}$ . Отметим, что вид подмножества  $\mathcal{O}_q$  определяется и числом  $K$ ; это обстоятельство мы будем обозначать зависимостью  $q(K)$ . Многочастичное состояние неспаренных электронов, представляющее собой часть собственного состояния гамильтониана БКШ, имеет вид первого выражения в (8), а его вклад в энергию следует из (10).

Третий шаг. Определим подпространство пространства  $\mathcal{H}$ , в котором происходит взаимодействие пар. Для заданного  $q(K)$  из прямого произведения (14) нужно исключить те  $h_\alpha$ , которые соответствуют одночастичным состояниям  $\alpha \in \mathcal{O}_{q(K)}$ , а также парные им состояния  $-\alpha, \alpha \in \mathcal{O}_{q(K)}$ , так как они также недоступны при взаимодействии пар. В полученном таким образом пространстве число парных состояний вида  $a_\alpha^\dagger a_{-\alpha}^\dagger |0\rangle$  равно  $M - N + 2K$ . Подпространство этого пространства, в котором рассеиваются ровно  $K$  пар, обозначим  $\mathcal{H}_\mathcal{E}$ . Его размерность  $p_{max} = C_{M-N+2K}^K$ . Введем в  $\mathcal{H}_\mathcal{E}$  базис  $|\mathcal{E}_p\rangle, p = 1, \dots, p_{max}$ , который имеет вид второго выражения в (8). По построению очевидно, что базис  $|\mathcal{E}_p\rangle$  зависит от выбора  $q(K)$ . Этот факт опять-таки будет обозначаться зависимостью  $p(q(K))$ . Теперь нужно диагонализовать матрицу (13)  $H_{\mathcal{E}_p, \mathcal{E}'_p} \equiv H_{p,p'}$ . Пусть собственные значения этой матрицы равны  $E_{p(q(K))}, p = 1, \dots, p_{max}$ .

Теперь можно сделать еще один шаг и найти собственные значения энергии нашей многочастичной системы:

$$E_n \equiv E_{K,q(K),p(q(K))} = \sum_{\alpha \in \mathcal{O}_q(K)} \varepsilon_\alpha + E_{p(q(K))}, \quad (17)$$

$$K = 0, \dots, \frac{N}{2} \left(\text{или } \frac{N-1}{2}\right),$$

$$q = 1, \dots, 2^{N-2K} C_M^{N-2K}, \quad p = 1, \dots, C_{M-N+2K}^K.$$

Полное число уровней энергии равно

$$\sum_{K=0}^{N/2} 2^{N-2K} C_M^{N-2K} C_{M-N+2K}^K = C_{2M}^N. \quad (18)$$

Итак, для вычисления спектра нам необходима следующая информация:

- 1) одиночесточный спектр  $\varepsilon_\alpha$ ,  $\alpha = 0, 1, \dots, n$ ;
- 2) кратность вырождения  $g_\alpha$  каждого уровня спектра ( $\alpha = 0, 1, \dots, n$ );
- 3) Матричные элементы взаимодействия  $V_{\alpha,\beta} = \overline{V_{\beta,\alpha}}$  ( $\alpha, \beta = 0, 1, \dots, n$ );
- 4) Число частиц  $N$ .

Зная многочастичный энергетический спектр, можно найти зависимость теплоемкости нашей физической системы от температуры, используя следующие формулы<sup>1)</sup>:

$$C_V = \frac{1}{T^2} \left( \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \right), \quad (19)$$

$$\langle E^2 \rangle = \frac{1}{Z} \sum_n E_n^2 \exp \left( -\frac{E_n}{T} \right), \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \frac{1}{Z} \sum_n E_n \exp \left( -\frac{E_n}{T} \right), \\ Z &= \sum_n \exp \left( -\frac{E_n}{T} \right), \end{aligned} \quad (21)$$

где  $T$  — температура.

Была написана программа, реализующая описанную процедуру. Программа позволяет получить

- 1) энергетический спектр  $N$ -частичной системы;
- 2) гистограмму плотности многочастичных энергетических состояний;
- 3) зависимость теплоемкости исследуемой системы от температуры,  $C_V(T)$ .

Программа быстро и эффективно работает на стандартном РС, если

$$C_M^{N/2} \lesssim 3000, \text{ при этом } M = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^n g_\alpha. \quad (22)$$

Из перечисленных возможностей нас в данном случае будет интересовать третий пункт — теплоемкость.

### 3. ВЫЧИСЛЕНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ МОДЕЛЬНОГО КЛАСТЕРА

Для тестирования программы была вычислена зависимость теплоемкости от температуры для системы, содержащей  $N = 10$  частиц на десяти двукратно вырожденных эквидистантных одиночесточных уровнях. Матричный элемент брался не зависящим от индексов уровней и равным  $V = 0.224d$ , где

<sup>1)</sup> Используется система измерений физических величин, в которой постоянная Больцмана  $k_B = 1$ .

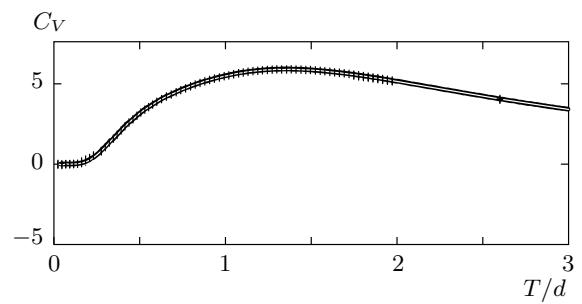


Рис. 1. Теплоемкость эквидистантной системы, состоящей из десяти частиц на десяти двукратно вырожденных уровнях (половинное заполнение). Сравнение результатов точного расчета (сплошная кривая) и расчетов методом Монте-Карло (вертикальные штрихи)

$d$  — расстояние между уровнями. Эта задача была решена ранее [10] методом Монте-Карло. Сравнение результатов приведено на рис. 1. Видим, что результаты расчетов полностью совпадают.

Подход, основанный на вычислении многочастичного энергетического спектра, был нами применен для качественного анализа экспериментальных данных по изучению кластеров  $\text{Al}_{45}^-$  и  $\text{Al}_{47}^-$  [7].

Итак, будем рассматривать кластер  $\text{Al}_{45}^-$  как двухуровневую систему, соответствующую двум оболочкам — верхней заполненной ( $3p$ , кратность вырождения  $g = 6$ , количество электронов, заполняющих оболочку,  $N = 4$ ) и нижней незаполненной ( $1j$ , кратность вырождения 30). Расстояние между уровнями  $d = 40$  мэВ. Приведенные параметры взяты из работы [7]. Учет только двух оболочек ограничивает наш анализ невысокими температурами (около 80 К в нашем случае), поскольку при более высоких температурах происходит насыщение верхней оболочки и нельзя не принимать во внимание другие оболочки кластера. Зависимостью матричных элементов взаимодействия от состояний мы пренебрежем, т. е.  $V_{\alpha,\beta} = V$  для всех  $\alpha$  и  $\beta$ , а величину  $V$  будем считать свободным параметром, варьируя который, мы можем проследить за изменением свойств нашей системы.

На рис. 2 представлены зависимости теплоемкости от температуры, вычисленные для различных значений парного потенциала. Вид приведенных зависимостей говорит о существенном влиянии парных корреляций на термодинамические свойства кластеров, которое проявляется в возникновении пика на зависимости теплоемкости от температуры, как и в объемных сверхпроводниках. Проделав вы-

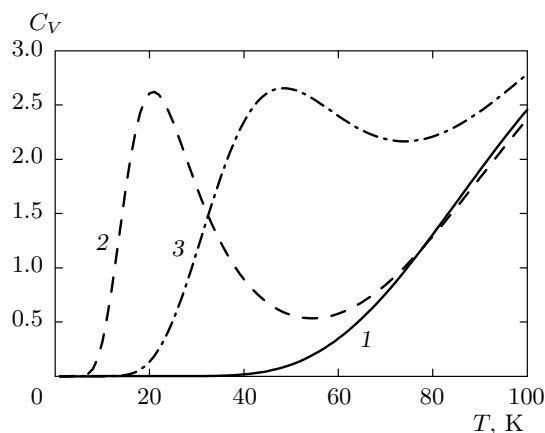


Рис. 2. Теплоемкость системы в модели двух оболочек с числом электронов  $N = 4$  при разных константах связи  $V$ : 1 — 0; 2 — 2 мэВ; 3 — 4 мэВ

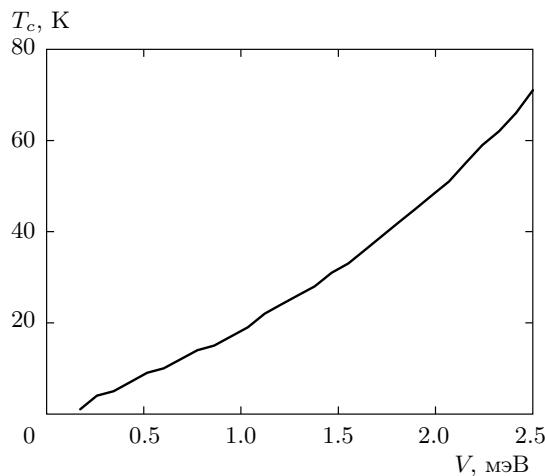


Рис. 3. Зависимость температуры, отвечающей пику теплоемкости, от константы связи  $V$

числения для различных значений параметра  $V$ , можно построить зависимость положения пика теплоемкости от величины парного потенциала (рис. 3). Для объемного сверхпроводника положение этого пика соответствует температуре перехода в сверхпроводящее состояние. Как и следовало ожидать, увеличение потенциала притяжения приводит к росту температуры, отвечающей пику теплоемкости.

Теперь проиллюстрируем утверждение, что именно взаимодействие притяжения (как и в объемных сверхпроводниках) приводит к рассматриваемому эффекту, а не просто взаимодействие между электронами, изменяющее структуру оболочечного энергетического спектра кластера.

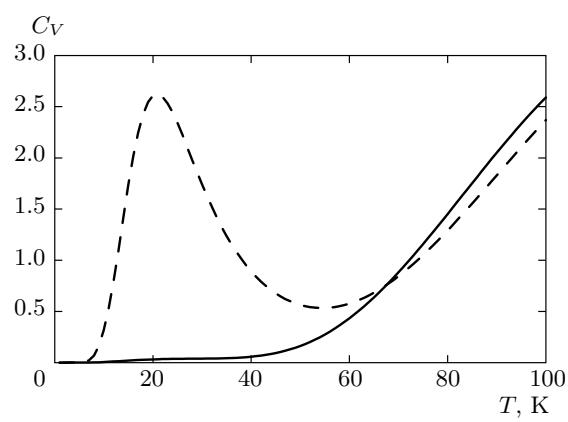


Рис. 4. Теплоемкость системы в модели двух оболочек для потенциалов отталкивания ( $V = -2$  мэВ, сплошная кривая) и притяжения ( $V = 2$  мэВ, штриховая кривая)

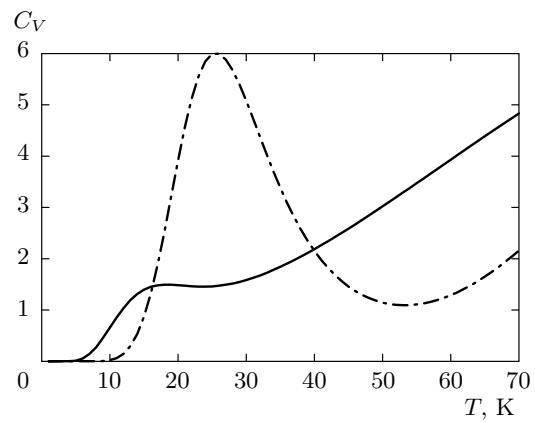


Рис. 5. Сравнение поведения теплоемкостей оболочечной (штрихпунктирная кривая) и эквидистантной (сплошная кривая) структур с одинаковым числом состояний

На рис. 4 приведены зависимости теплоемкости кластера от температуры для случая потенциала притяжения ( $V = 2$  мэВ) и отталкивания ( $V = -2$  мэВ). Знаки здесь согласованы с записью гамильтониана (2). Как видно из рисунка, пик на температурной зависимости теплоемкости пропадает, если взаимодействие между электронами имеет характер отталкивания, что опять-таки подчеркивает роль характерных для сверхпроводников парных корреляций в рассматриваемых системах.

Для того чтобы прояснить тот факт [9], что оболочечная структура кластера существенно усиливает роль парных корреляций, рассмотрим модельный кластер с сильно вырожденной верхней заполненной

оболочкой ( $g_1 = 14$ ,  $g_2 = 10$ ,  $\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = 40$  мэВ), содержащей  $N = 12$  частиц. Далее расщепим оболочечную структуру энергетического спектра в эквидистантную с сохранением «центра тяжести» мультиплетов (расстояние между уровнями 11 мэВ, кратность вырождения  $g_1 = g_5 = 2$ , для остальных уровней  $g = 4$ ). На рис. 5 сравнивается поведение теплоемкостей в этих случаях ( $V = 1.5$  мэВ). Из приведенных зависимостей ясно видно, что оболочечная энергетическая структура кластера существенно усиливает влияние парных корреляций на особенность поведения его теплоемкости.

В нашей двухуровневой модели кластера верхний заполненный уровень заполнен не полностью (степень этого «незаполнения» должна быть минимально возможной, так как в противном случае эффект Яна–Теллера может сильно искажить оболочечную структуру [9]). Это открывает возможность парного взаимодействия с электронами, находящимися на более низком, полностью заполненном уровне. Для выяснения вопроса, насколько существенно указанное влияние, мы рассмотрели модель кластера (число электронов  $N = 14$ ) с тремя оболочками: полностью заполненной нижней ( $\varepsilon_1 = 0$ ,  $g_1 = 10$ ), почти заполненной нижней ( $\varepsilon_2 = 30$  мэВ,  $g_2 = 6$ ) и незаполненной верхней ( $\varepsilon_3 = 70$  мэВ,  $g_3 = 10$ ), и посчитали зависимость теплоемкости от температуры. С другой стороны, мы нашли ту же зависимость так же, как мы это делали раньше, исключив нижнюю полностью заполненную оболочку, т. е. учитывая лишь два уровня с  $\varepsilon_2 = 30$  мэВ,  $g_2 = 6$ ,  $\varepsilon_3 = 70$  мэВ,  $g_3 = 10$  и числом электронов  $N = 4$ . Из рис. 6 видно, что в пределах нашего качественного рассмотрения влияние полностью заполненной оболочки не существенно.

В экспериментах исследуются кластеры с разным количеством электронов. Поэтому мы также изучили зависимость особенности поведения теплоемкости в рассматриваемой модели кластера ( $\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = 40$  мэВ,  $g_1 = 14$ ,  $g_2 = 10$ ) от количества электронов на верхней заполненной оболочке. На рис. 7 приведены зависимости теплоемкости от температуры при числе электронов  $N = 3, 4, 5, 6$ . Простой анализ этих графиков позволяет сделать следующие выводы. Для кластера с полностью заполненной верхней оболочкой (в нашем случае это  $N = 6$ , что соответствует магическому кластеру Al<sub>46</sub> [9]) пик в поведении теплоемкости отсутствует. Это напрямую соотносится с результатами экспериментальной работы [7]. Сравнение кривых с  $N = 3, 4, 5$  позволяет говорить об эффекте четности в нашей модели: пик при  $N = 3$  подавлен по

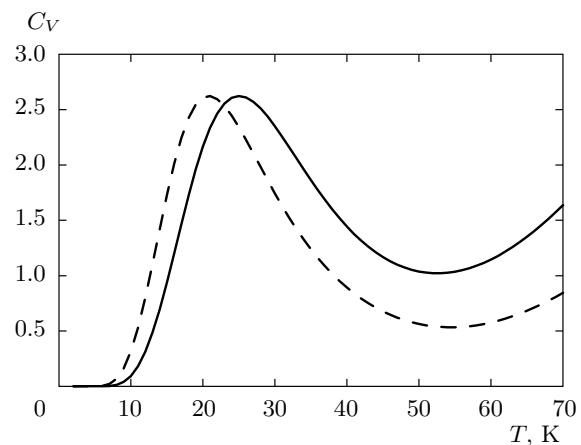


Рис. 6. Влияние нижней полностью заполненной оболочки на теплоемкость ( $V = 2$  мэВ): сплошная кривая — теплоемкость с учетом полностью заполненной оболочки; штриховая — без ее учета

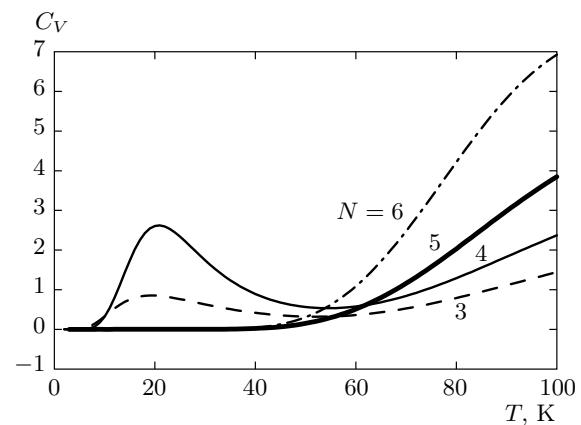


Рис. 7. Теплоемкость для различного числа частиц в нижней частично заполненной оболочке ( $V = 2$  мэВ)

сравнению со случаем  $N = 4$ ; случай  $N = 5$  фактически соответствует полностью заполненной оболочке, так как одно свободное одночастичное состояние не участвует во взаимодействии пар в нашей модели.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Здесь следует обратить внимание на то, что полученные результаты носят качественный характер. Как уже отмечалось, температура, при которой проявляются особенности в поведении теплоемкости этих кластеров ( $T_c \approx 200$  К), достаточно высока для того, чтобы ограничиться только верхней заполнен-

ной и нижней незаполненной оболочками при рассмотрении вопроса о влиянии сверхпроводящих корреляций на такое поведение. Это требует введения большого числа одночастичных состояний и детального знания оболочечной структуры кластера, которыми мы не располагаем. Кроме того, вопрос о величине матричного элемента взаимодействия спаривания  $V_{\alpha,\beta}$  в кластерах, на наш взгляд, еще далек от полного разрешения.

Итак, наши вычисления, основанные на получении энергетического спектра точных многочастичных состояний, показывают, что парные корреляции типа БКШ могут приводить к появлению пика на зависимости теплоемкости кластера от температуры, причем оболочечная структура энергетического спектра кластера способствует усилению этого эффекта.

Хотелось бы поблагодарить Е. Г. Максимова за мотивацию работы и постоянный интерес к ней, П. И. Арсеева за ценные замечания и участников руководимого им семинара за полезные обсуждения. Работа выполнена при поддержке научных программ Президиума РАН и Отделения физических наук РАН, РФФИ (грант № 08-02-00757) и гранта Президента РФ № МК-89.2009.2.

## ЛИТЕРАТУРА

1. C. T. Black, D. C. Ralph, and M. Tinkham, Phys. Rev. Lett. **76**, 688 (1996).
2. J. von Delft, A. D. Zaikin, D. S. Golubev, and W. Tichy, Phys. Rev. Lett. **77**, 3189 (1996).
3. F. Braun, J. von Delft, D. C. Ralph, and M. Tinkham, Phys. Rev. Lett. **79**, 921 (1997).
4. F. Braun, J. von Delft et al., Phys. Rev. B **59**, 9527 (1999).
5. К. А. Матвеев, А. И. Ларкин, Phys. Rev. Lett. **78**, 3749 (1997).
6. A. Mastellone, G. Falci, and R. Fazio, Phys. Rev. Lett. **80**, 4542 (1998).
7. B. Cao, C. M. Neal, A. K. Starace et al., J. Supercond. Nov. Magn. **21**, 163 (2008).
8. W. D. Knight, K. Clemenger, W. A. de Heer et al., Phys. Rev. Lett. **52**, 2141 (1984).
9. В. З. Кресин, Ю. Н. Овчинников, УФН **178**, 449 (2008).
10. K. Van Houcke, S. M. A. Rombouts, and L. Pollet, Phys. Rev. B **73**, 132509 (2006).