

POLITECHNIKA CZĘSTOCHOWSKA

INSTYTUT FIZYKI

ROZPRAWA DOKTORSKA

Ewa Anna Drzazga

Studium stanu nadprzewodzącego
w jedno- i wielopasmowych układach fizycznych
o parowaniu elektronowo-fononowym

Promotor:

Dr hab. Radosław Szczęśniak, Prof. PCz

Promotor pomocniczy:

Dr Dominik Szczęśniak

Częstochowa 2015

„Zmierz, co jest mierzalne, i uczyni mierzalnym to, co takim nie jest”

- *Galileusz*

Składam serdeczne podziękowania:

Panu dr. hab. Radosławowi Szczęśniakowi prof. PCz
oraz Panu dr. Dominikowi Szczęśniakowi za przekazaną wiedzę,
opiekę, cenne uwagi oraz motywację.

Pani mgr Annie Dudzie za owocne dyskusje naukowe.

Panu dr. inż. Arturowi Durajskiemu za udostępnienie i omówienie wyników
badań dotyczących wpływu molekularnej dysocjacji wodoru
na wartość temperatury krytycznej.

Panu dr. inż. Marcinowi Jarosikowi za wszelką okazaną pomoc.

Panu dr. hab. inż. Romanowi Wyrzykowskiemu prof. PCz
za możliwość przeprowadzenia obliczeń numerycznych na sprzęcie komputerowym
stanowiącym część infrastruktury zbudowanej w ramach projektu
No. POIG.02.03.00-00-028//08 „PLATON - Platforma Obsługi Nauki”.

Dorobek naukowy autora rozprawy

Publikacje, na których opiera się rozprawa doktorska:

1. R. Szcześniak, D. Szcześniak, E. A. Drzazga,
Superconducting state in the atomic metallic hydrogen just above the pressure of the molecular dissociation,
Solid State Communications **152**, 2023-2026 (2012).
2. R. Szcześniak, E. A. Drzazga,
Multigap superconducting state in molecular metallic hydrogen,
Solid State Sciences **19**, 167-171 (2013).
3. R. Szcześniak, E. A. Drzazga, A. M. Duda,
The superconducting state in the B₂H₆ compound at 360 GPa,
Solid State Communications **166**, 50-55 (2013).
4. E. A. Drzazga, R. Szcześniak, A. M. Duda,
The phonon-mediated superconductivity in B₂C sheet,
Physica B: Condensed Matter **445**, 68-73 (2014).
5. R. Szcześniak, E. A. Drzazga, D. Szcześniak,
Isotropic and anisotropic description of superconducting state in CaC₆ compound,
European Physical Journal B **88**, 52 (2015).

Dorobek poboczny:

1. R. Szcześniak, A. M. Duda, E. A. Drzazga,
Final state of thermal evolution of Jupiter-type planet,
Physica C: Superconductivity and its Applications **501**, 7-13 (2014).
2. R. Szcześniak, A. M. Duda, E. A. Drzazga, M. A. Sowińska,
The Eliashberg study of the electron-phonon superconductivity in YSn₃ compound,
Physica C: Superconductivity and its Applications **506**, 115-118 (2014).

Prace w przygotowaniu:

1. E. A. Drzazga, R. Szcześniak,
Properties of the superconducting state in CaC_6 compound: the six-band approach.
2. E. A. Drzazga, R. Szcześniak,
Superconducting properties of the alloy of tin and copper.

Rozdziały w monografiach:

1. M. W. Jarosik, A. P. Durajski, A. M. Duda, E. A. Drzazga,
Studium nadprzewodnictwa w atomowym metalicznym wodorze pod wysokim ciśnieniem,
[w:] Wybrane zagadnienia produkcji i zarządzania w przedsiębiorstwie. Pod red. dr inż. Anny Konstanciak i dr inż. Edyty Kardas, Częstochowa 2012.
2. E. A. Drzazga, A. M. Duda, R. Szcześniak,
Phase transitions of high pressure hydrogen,
[in:] Selected Issues In Solid State Physics, A collective monograph edited by dr hab. Michał Szota, dr hab. Radosław Szcześniak, dr inż. Marcin W. Jarosik, Częstochowa 2013.
3. D. Szcześniak, E. A. Drzazga, A. M. Duda, I. Wrona, R. Szcześniak,
Scanning electron microscope analysis of the hydroxy apatite-iron oxide bioceramic,
[in:] Selected Issues In Solid State Physics, A collective monograph edited by dr hab. Michał Szota, dr hab. Radosław Szcześniak, dr inż. Marcin W. Jarosik, Częstochowa 2013.
4. D. Szcześniak, A. M. Duda, E. A. Drzazga, N. Adamczyk, R. Szcześniak,
Investigation of the hydroxyapatite-iron oxide bioceramic by using the X-Ray technique,
[in:] Selected Issues In Solid State Physics, A collective monograph edited by dr hab. Michał Szota, dr hab. Radosław Szcześniak, dr inż. Marcin W. Jarosik, Częstochowa 2013.
5. D. Szcześniak, E. A. Drzazga, A. Duda, K. Knopik, R. Szcześniak,
Mossbauer spectroscopy technique an application to the hydroapatite-iron oxide bioceramic powders,
[in:] Functional Materials In Solid State Physics, A collective monograph edited by prof. nadzw. dr hab. Marcin Nabiałek, dr Katarzyna Błoch, dr Marcin Dośpiał, Częstochowa 2014.

6. E. A. Drzazga, A. M. Duda, Ł. Herok,
Study of the superconducting state in multi-band systems with the electron-phonon pairing mechanism,
[in:] *Functional Materials In Solid State Physics*, A collective monograph edited by prof. nadzw. dr hab. Marcin Nabiałek, dr Katarzyna Błoch, dr Marcin Dośpiał, Częstochowa 2014.
7. A. M. Duda, E. A. Drzazga, M. W. Jarosik, Ł. Herok,
The formula for the critical temperature in the BCS theory: the analytical methods,
[in:] *Functional Materials In Solid State Physics*, A collective monograph edited by prof. nadzw. dr hab. Marcin Nabiałek, dr Katarzyna Błoch, dr Marcin Dośpiał, Częstochowa 2014.

Najważniejsze nagrody otrzymane przez autora rozprawy:

1. Srebrny medal za projekt: *The pairing mechanism for the high- T_C superconductors based on the electron-phonon and electron-electron-phonon interactions. The revolutionary microscopic theory* na wystawie International Warsaw Invention Show IWIS 2012, Warszawa (2012).
2. Brązowy medal za projekt: *Anomalous high-pressure properties of hydrogen-rich compounds. Chemical pre-compression as a new way of getting high-temperature transition in classical superconductors* na wystawie International Warsaw Invention Show IWIS 2012, Warszawa (2012).
3. Pierwsze miejsce na XXXVI Międzynarodowej Studenckiej Sesji Naukowej za wystąpienie: *Opis nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego przy użyciu zmodyfikowanego hamiltonianu Hubbarda*, Częstochowa (2012).
4. Trzecie miejsce na XXXVI Międzynarodowej Studenckiej Sesji Naukowej za wystąpienie: *Wpływ ciśnienia na własności termodynamiczne $CaLi_2$* , Częstochowa (2012).
5. Wyróżnienie na XXXVI Międzynarodowej Studenckiej Sesji Naukowej za wystąpienie: *Wybrane zastosowania zjawiska nadprzewodnictwa*, Częstochowa (2012).
6. Wyróżnienie na XXXVII Sesji Studenckiej za wystąpienie: *Temperatura krytyczna lantanu pod ciśnieniem atmosferycznym: podejście analityczne*, Częstochowa (2013).
7. Nagroda zespołowa II stopnia Rektora Politechniki Częstochowskiej przyznana za osiągnięcia naukowe w roku 2012.
8. Nagroda zespołowa II stopnia Rektora Politechniki Częstochowskiej przyznana za organizację ogólnopolskiej konferencji - XVIII Minisymposium Fizyki Statystycznej w roku 2013.

Spis treści

Abstract	8
Streszczenie pracy	10
Wstęp	12
1 Stan nadprzewodzący	14
1.1 Stan nadprzewodzący, podstawowe właściwości i występowanie	14
1.2 Zarys mikroskopowej teorii BCS	22
1.3 Jedno- i wielopasmowy formalizm Eliashberga	24
1.4 Opis zastosowanych metod numerycznych	31
2 Motywacja do prowadzenia badań	35
3 Właściwości stanu nadprzewodzącego w związku B_2C	38
3.1 Uwagi wstępne	38
3.2 Termodynamika stanu nadprzewodzącego	39
3.3 Dyskusja wyników	46
4 Termodynamika stanu nadprzewodzącego związku CaC_6	48
4.1 Uwagi wstępne	48
4.2 Parametry wejściowe do równań Eliashberga	49
4.3 Parametr porządku	52
4.4 Czynniki renormalizujące funkcję falową	58
4.5 Termodynamiczne pole krytyczne i skok ciepła właściwego	59
4.6 Podsumowanie uzyskanych wyników	60
5 Opis anizotropowego stanu nadprzewodzącego w wodorze pod ciśnieniem 414 GPa	61
5.1 Rozważania wstępne	61
5.2 Parametry wejściowe do równań Eliashberga	62
5.3 Parametry termodynamiczne anizotropowego stanu nadprzewodzącego	65
5.4 Podsumowanie wyników	69

6	Termodynamika stanu nadprzewodzącego w wodorze tuż powyżej ciśnienia dysocjacji molekularnej	71
6.1	Słowo wstępne	71
6.2	Parametry wejściowe do równań Eliashberga	75
6.3	Termodynamika stanu nadprzewodzącego	76
6.4	Podsumowanie uzyskanych wyników	80
7	Analiza stanu nadprzewodzącego w związkach bogatych w wodór na przykładzie B₂H₆	81
7.1	Uwagi wstępne	81
7.2	Parametry wejściowe do równań Eliashberga	82
7.3	Charakterystyka stanu nadprzewodzącego	82
7.4	Omówienie uzyskanych wyników	87
	Podsumowanie	89
	Bibliografia	92
	Spis rysunków	101

Abstract

In the thesis the theoretical analysis of the superconducting phase has been conducted for the selected carbon-based materials (B_2C and CaC_6), for the hydrogen (atomic and molecular at the pressure of 414 GPa and 539 GPa, respectively), as well as for the hydrogen-rich B_2H_6 compound (at the pressure of 360 GPa). Due to the fact that, in the mentioned materials, the superconducting phase is induced by the electron-phonon pairing mechanism, and is characterised by the high value of the electron-phonon coupling constant, the numerical calculations has been conducted within the Eliashberg equations formalism. On the basis of the character of the electron pairing coupling and depairing correlations, the properties of a given systems have been described in the framework of the isotropic or anisotropic approach.

In particular, it has been shown that the low-dimensional B_2C compound is characterized by the critical temperature $T_C \in \langle 13, 20.4 \rangle$ K, for the Coulomb pseudopotential values $\mu^* \in \langle 0.1, 0.2 \rangle$. By considering the specific form of the Eliashberg function as well as the possibility of the appearance of the van Hove singularity close or at the Fermi level, it has been stated that the value of T_C can be further raised. Moreover, it has been predicted that the dimensionless thermodynamic ratios are equal to: $R_\Delta \in \langle 3.87, 3.79 \rangle$, $R_H \in \langle 0.155, 0.157 \rangle$, and $R_C \in \langle 1.67, 1.62 \rangle$, and do not deviate much from the BCS predictions. In the assumed notation, the R_Δ is the ratio of the value of the low-temperature order parameter to the critical temperature, R_H corresponds to the low-temperature value of the critical field, and the R_C ratio is directly related to the specific heat of the superconducting state.

In the case of the second carbon-based material, namely the CaC_6 compound, the numerical calculations have been conducted within the one- and three-band Eliashberg formalism (bands denoted respectively as a , b , and c). It has been shown that the anisotropy of the interactions strongly influences the value of the order parameter. In particular, for the isotropic case the low-temperature order parameter value equals 1.855 meV, whereas in the anisotropic case it amounts: 1.180 meV, 2.364 meV, and 1.864 meV. In the case of the order parameter, the calculated dimensionless thermodynamic ratios for the one-band case are: $R_\Delta = 3.77$, and for the three-band case: $R_\Delta^a = 2.40$, $R_\Delta^b = 4.83$, and $R_\Delta^c = 3.80$. Qualitatively, similar effect has been observed for the value of the electron effective mass (m_e^*), *i.e.*

in the anisotropic case: $m_e^* = 1.831m_e$, and for the anisotropic case: $(m_e^*)^a = 1.682(m_e)^a$, $(m_e^*)^b = 2.258(m_e)^b$, and $(m_e^*)^c = 1.930(m_e)^c$, where m_e denotes electron band mass. It has been also proved that the anisotropy of the interactions leads to the notable decrease of the value of the low-temperature thermodynamic critical field, but does not affect the value of the jump of the specific heat at the critical temperature.

The multi-band calculations have been also conducted for the metallic molecular hydrogen at $p = 414$ GPa. Within the three-band model, it has been stated that $T_C = 84$ K. The values of the dimensionless ratio R_Δ respectively equals: 5.55, 3.96, and 3.53. It should be noted that the first of the listed values strongly deviates from the BCS predictions. Obtained results confirmed also that the discussed anisotropy notably influences values of the normalized total electronic density of states, the thermodynamic critical field, the difference of the free energy, as well as the difference of the specific heat between the superconducting and normal state. At the same time, it has been observed that the isotropic results which can be found in the literature are underestimated. Finally, the maximum values of the electron effective mass in the given band equals: $(m_e^*)^a = 2.99(m_e)^a$, $(m_e^*)^b = 2.10(m_e)^b$, and $(m_e^*)^c = 1.94(m_e)^c$.

Due to the lack of the electron-phonon and electron-electron interactions anisotropy, the thermodynamic properties of the superconducting phase in the atomic hydrogen ($p = 539$ GPa), have been analysed within the one-band Eliashberg formalism. It has been shown that the superconducting condensate is characterized by the very high value of the critical temperature ($T_C = 356$ K), which is much higher than the one predicted for the $p = 414$ GPa case. Furthermore, the values of the corresponding thermodynamic ratios amount: $R_\Delta = 4.95$, $R_H = 0.126$, and $R_C = 2.78$, and deviates from the BCS predictions.

In the last step, the thermodynamic properties of the superconducting state have been discussed for the B_2H_6 hydrogen-rich compound at the pressure value of 360 GPa. The numerical calculations have been conducted in the framework of the one-band Eliashberg equations. It has been observed that regardless of the value of the Coulomb pseudopotential, the critical temperature is high and equals: $T_C \in \langle 147, 87 \rangle$ K, for $\mu^* \in \langle 0.1, 0.3 \rangle$. It has been also shown, that the dimensionless thermodynamic properties present strong discrepancies when compared to the BCS predictions. This effect is especially visible for the low values of the Coulomb pseudopotential: $R_\Delta \in \langle 4.24, 3.98 \rangle$, $R_C \in \langle 2.33, 2.17 \rangle$, and $R_H \in \langle 144, 0.168 \rangle$.

Streszczenie

W rozprawie doktorskiej, analizie teoretycznej poddany został stan nadprzewodzący występujący w wybranych związkach opartych na węglu (B_2C i CaC_6), wodorze (molekularnym i atomowym, odpowiednio pod ciśnieniem 414 GPa i 539 GPa) oraz w bogatym w wodór związku B_2H_6 (pod ciśnieniem 360 GPa). Z uwagi na fakt, że faza nadprzewodząca w wymienionych materiałach indukowana jest przez oddziaływanie elektron-fonon oraz charakteryzuje się wysoką wartością stałej sprzężenia elektron-fonon, obliczenia numeryczne przeprowadzone zostały w ramach formalizmu równań Eliashberga. W zależności od charakteru oddziaływania parującego oraz deparujących korelacji elektronowych, właściwości danego układu opisano w ujęciu izotropowym lub anizotropowym.

W szczególności wykazano, że stan nadprzewodzący w niskowymiarowym układzie B_2C charakteryzowany jest przez następujące wartości temperatury krytycznej: $T_C \in \langle 13; 20,4 \rangle$ K, dla zakresu wartości pseudopotencjału kulombowskiego $\mu^* \in \langle 0,1; 0,2 \rangle$. Ustalono również, że wartość T_C może wzrosnąć ze względu na specyficzną dwuwymiarową postać funkcji Eliashberga lub możliwości pojawienia się osobliwości van Hove'a na poziomie Fermiego. Dodatkowo obliczono wartości bezwymiarowych współczynników termodynamicznych: $R_\Delta \in \langle 3,87; 3,79 \rangle$, $R_H \in \langle 0,155; 0,157 \rangle$ oraz $R_C \in \langle 1,67; 1,62 \rangle$, które nie odbiegają znacznie od przewidywań teorii BCS ($[R_\Delta]_{BCS} = 3,53$, $[R_H]_{BCS} = 0,168$ oraz $[R_C]_{BCS} = 1,43$). W przyjętej notacji R_Δ oznacza stosunek niskotemperaturowego parametru porządku do temperatury krytycznej, R_H odnosi się do termodynamicznego pola krytycznego, natomiast współczynnik R_C związany jest z ciepłem właściwym badanego układu.

W przypadku drugiego materiału opartego na węglu, a mianowicie związku CaC_6 , obliczenia numeryczne zostały przeprowadzone w ramach jedno- oraz trójpasowego formalizmu równań Eliashberga (pasma oznaczone odpowiednio jako a , b i c). Stwierdzono, że anizotropia oddziaływań bardzo wyraźnie wpływa na wartości parametru porządku. W szczególności dla przypadku izotropowego niskotemperaturowy parametr porządku wynosi 1,855 meV, natomiast w przypadku anizotropowym wartości są równe 1,180 meV, 2,364 meV oraz 1,864 meV. Bezwymiarowy współczynnik termodynamiczny dla niskotemperaturowej wartości parametru porządku wyniósł w przypadku jednopasmowym: $R_\Delta = 3,77$, natomiast w ramach opisu trójpasowego: $R_\Delta^a = 2,40$, $R_\Delta^b = 4,83$

oraz $R_{\Delta}^c = 3,80$. Jakościowo analogiczny efekt został potwierdzony dla wartości masy efektywnej elektronu (m_e^*), t.j. w podejściu jednopasmowym: $m_e^* = 1,831m_e$, podczas gdy przypadek trójpasmowy przewiduje: $(m_e^*)^a = 1,682(m_e)^a$, $(m_e^*)^b = 2,258(m_e)^b$ oraz $(m_e^*)^c = 1,930(m_e)^c$, gdzie m_e oznacza masę pasmową elektronu. Udowodniono również, że anizotropia oddziaływań zauważalnie obniża niskotemperaturową wartości termodynamicznego pola krytycznego, nie ma jednak wpływu na wartość skoku ciepła właściwego w temperaturze krytycznej.

Obliczenia bazujące na wielopasmowym formalizmie równań Eliashberga zostały przeprowadzone również dla metalicznego molekularnego wodoru pod ciśnieniem $p = 414$ GPa. W ujęciu trójpasmowym stwierdzono, że $T_C = 84$ K. Wartości bezwymiarowego stosunku R_{Δ} wyniosły odpowiednio: 5,55, 3,96 oraz 3,53. Należy zauważyć, że pierwsza wartość znacznie odbiega od wyniku przewidywanego przez model BCS. Uzyskane wyniki potwierdziły, że anizotropia oddziaływania prującego i deparujących korelacji elektronowych istotnie wpływa na całkowitą znormalizowaną funkcję gęstości stanów, termodynamiczne pole krytyczne oraz różnicę ciepła właściwego między stanem nadprzewodzącym a normalnym. Tym samym stwierdzono, że literaturowe wartości tych funkcji, rozpatrywane w ujęciu jednopasmowym, są znacznie niedoszacowane. Ostatecznie wyznaczone maksymalne wartości masy efektywnej elektronu w danym paśmie wyniosły: $(m_e^*)^a = 2,99(m_e)^a$, $(m_e^*)^b = 2,10(m_e)^b$ oraz $(m_e^*)^c = 1,94(m_e)^c$.

Ze względu na brak anizotropii oddziaływania elektron-fonon i elektron-elektron, własności termodynamiczne stanu nadprzewodzącego w atomowym wodorze ($p = 539$ GPa) zostały poddane analizie w ramach jednopasmowego formalizmu Eliashberga. Wykazano, że kondensat nadprzewodzący charakteryzuje się bardzo wysoką wartością temperatury krytycznej ($T_C = 357$ K), znacznie wyższą niż w poprzednio rozpatrywanym przypadku dla $p = 414$ GPa. Dodatkowo wartości odpowiednich stosunków termodynamicznych wyniosły: $R_{\Delta} = 4,95$, $R_H = 0,126$ oraz $R_C = 2,78$. Zwrócono uwagę, że odbiegają one znacznie od przewidywań teorii BCS.

W ostatnim kroku omówiono parametry termodynamiczne stanu nadprzewodzącego indukującego się w związku B_2H_6 pod ciśnieniem 360 GPa. Obliczenia numeryczne zostały przeprowadzone w ramach jednopasmowego formalizmu Eliashberga. Pokazano, że niezależnie od przyjętej wartości pseudopotencjału kulombowskiego temperatura krytyczna jest wysoka i wynosi: $T_C \in \langle 147; 87 \rangle$ K, dla $\mu^* \in \langle 0,1; 0,3 \rangle$. Następnie zwrócono uwagę, że bezwymiarowe parametry termodynamiczne znacznie odbiegają od przewidywań klasycznej teorii BCS, co jest szczególnie widoczne dla niskich wartości pseudopotencjału kulombowskiego: $R_{\Delta} \in \langle 4,24; 3,98 \rangle$, $R_C \in \langle 2,33; 2,17 \rangle$ oraz $R_H \in \langle 0,144; 0,168 \rangle$.

Wstęp

W ramach rozprawy doktorskiej omówiono właściwości termodynamiczne stanu nadprzewodzącego indukowanego przez oddziaływanie elektron-fonon [1], [2], [3]. Wzięto pod uwagę pierwiastki i związki chemiczne, które posiadają stosunkowo wysoką wartość temperatury krytycznej [3], [4], [5], [6], [7], [8].

Obliczenia przeprowadzono przy pomocy jedno- i wielopasmowego formalizmu Eliashberga. Warto zaznaczyć, że metoda ta stanowi naturalne uogólnienie teorii BCS i pozwala na ilościowy opis właściwości termodynamicznych kondensatu par Coopera [9], [10], [11].

Rozprawa doktorska podzielona została na siedem rozdziałów.

W rozdziale pierwszym omówiono fundamentalne cechy stanu nadprzewodzącego oraz szczegółowo opisano pierwiastki i związki chemiczne, w których on występuje. Dodatkowo zaprezentowano zarys mikroskopowej teorii BCS oraz elementy jedno- i wielopasmowego formalizmu Eliashberga [9]. Następnie scharakteryzowano wykorzystane metody numeryczne.

Rozdział drugi szczegółowo uzasadnienia wybrany kierunek badań naukowych.

W rozdziale trzecim znajdują się wyniki, jakie uzyskano, analizując właściwości termodynamiczne stanu nadprzewodzącego występującego w związku B_2C . W rozpatrywanym przypadku faza nadprzewodząca została opisana w ramach jednopasmowego formalizmu Eliashberga.

Kolejny rozdział omawia wyniki otrzymane dla anizotropowego stanu nadprzewodzącego w związku CaC_6 . Właściwości fazy nadprzewodzącej opisano w ramach podejścia jedno- i trójpasmowego. Uzyskane rezultaty pozwoliły na przeprowadzenie wnikliwej analizy wpływu anizotropii oddziaływania elektron-fonon oraz anizotropii deparujących korelacji elektronowych na właściwości termodynamiczne stanu nadprzewodzącego.

Rozdział piąty prezentuje rezultaty otrzymane dla anizotropowego stanu nadprzewodzącego indukującego się w metalicznym molekularnym wodorze pod ciśnieniem 414 GPa. Wymagane obliczenia numeryczne przeprowadzono przy pomocy trójpasmowych równań Eliashberga. Uzyskane wyniki umożliwiły szczegółową dyskusję wpływu anizotropii oddziaływania elektron-fonon oraz anizotropii deparujących korelacji elektronowych na wartości parametrów termodynamicznych.

W kolejnej części pracy (rozdział szósty) opisano stan nadprzewodzący tuż powyżej ciśnienia dysocjacji molekularnego wodoru (~ 500 GPa). Ze względu na brak wyraźnej anizotropii oddziaływań właściwości kondensatu obliczono w ramach jednopasmowego for-

malizmu Eliashberga.

Rozdział siódmy przedstawia rezultaty obliczeń otrzymane dla stanu nadprzewodzącego indukującego się w związku B_2H_6 . Należy zwrócić uwagę, że omawiany materiał należy do grupy związków wodorowanych, które są obecnie bardzo intensywnie badane ze względu na potencjalnie wysoką wartość temperatury krytycznej. W rozpatrywanym przypadku faza nadprzewodząca analizowana była przy pomocy jednopasmowych równań Eliashberga.

Zaprezentowane rozważania kończy podsumowanie, w którym zebrano najistotniejsze uzyskane wyniki.

Rozprawa doktorska zawiera również spis literatury naukowej odnoszący się do poruszanych zagadnień.

Rozdział 1

Stan nadprzewodzący

1.1 Stan nadprzewodzący, podstawowe właściwości i występowanie

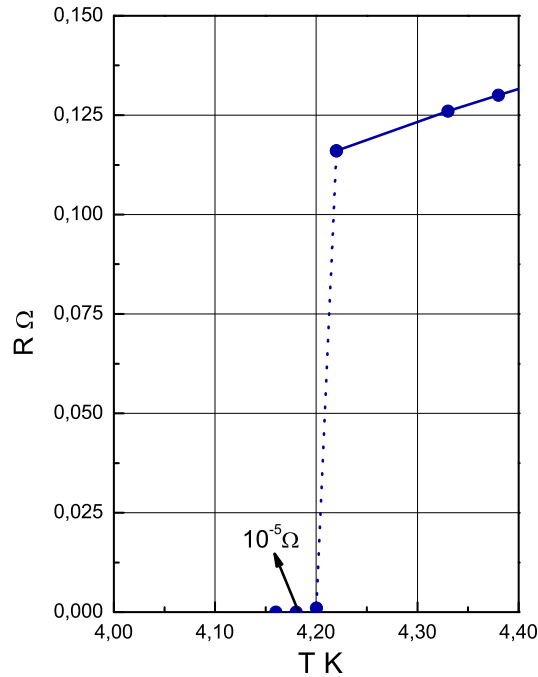
Badania stanu nadprzewodzącego sięgają swymi początkami pierwszych lat ubiegłego stulecia. Za istotny moment w historii niskotemperaturowych eksperymentów można uznać rok 1908, kiedy to Heike Kamerlingh-Onnes skroplił hel. W 1913 roku za to odkrycie Onnes został uhonorowany Nagrodą Nobla w dziedzinie fizyki. Zauważmy, że wynik ten umożliwił prowadzenie badań nad właściwościami materiałów przy bardzo niskich wartościach temperatury. W związku z tym poszerzono wiedzę oraz zweryfikowano wiele wcześniejszych hipotez dotyczących zachowania się materiałów w niskich temperaturach - w tym zjawiska spadku oporu elektrycznego wraz ze spadkiem temperatury. Należy zaznaczyć, że poruszane zagadnienia były również wnikliwie badane przez Zygmunta Wróblewskiego oraz Karola Olszewskiego (pierwsze na świecie skroplenie tlenu i azotu) [12].

W kolejnych latach Heike Kamerlingh-Onnes kontynuował badania niskotemperaturowych właściwości fizycznych dla takich materiałów jak złoto oraz platyna. Następnie zastąpił te pierwiastki ołowiem i rtęcią, z uwagi na możliwość łatwego otrzymywania tych metali w bardzo czystej formie.

Przełom nastąpił w 1911 roku, gdy w trakcie schładzania próbki rtęci Onnes zaobserwował nagły spadek oporu elektrycznego do wartości bliskiej zeru. Co niezwykle istotne, zanik oporu nastąpił przy konkretnej wartości temperatury, która wyniosła $\sim 4,2$ K [13]. Oryginalne wyniki Onnesa dla zależności oporu od temperatury w rtęci zaprezentowano na rysunku (1.1). Jak się okazało, zaobserwowane zjawisko było przejściem fazowym typu metal-nadprzewodnik.

Należy zauważyć, że w późniejszym czasie Onnes przeprowadził również odwrotny eksperyment, wykazując, że powyżej wartości $\sim 4,2$ K opór elektryczny ponownie się pojawia.

W krótkim czasie Onnes zaobserwował podobny efekt w innych materiałach, takich jak ołów oraz cyna. Zmianie ulegała jednak temperatura, przy której następowało przejście fazowe, zwana obecnie temperaturą krytyczną (T_C). Dla ołowiu i cyny były to kolejno



Rysunek 1.1: Zależność oporu elektrycznego od temperatury w rtęci. Rysunek przedstawia oryginalne wyniki Heike Kamerlingha-Onnesa [13].

wartości 7,2 K oraz 3,7 K.

Przez wiele lat zanik oporu oraz związana z nim temperatura krytyczna pozostawały jedynymi znanymi właściwościami charakteryzującymi stan nadprzewodzący.

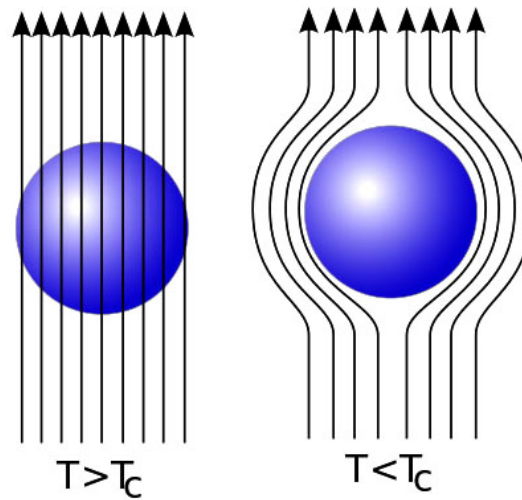
Kolejna istotna cecha stanu nadprzewodzącego została zaobserwowana dopiero w roku 1933 przez Waltera Meissnera i Roberta Ochsenfelda [14]. Pokazali oni, że materiał znajdujący się w stanie nadprzewodzącym wypycha ze swojego wnętrza pole magnetyczne. Efekt ten zobrazowany został na rysunku (1.2).

Zauważmy, że obydwie cechy (zanik oporu elektrycznego i wypychanie pola magnetycznego z wnętrza badanej próbki) stanowią dwa podstawowe warunki, które dany materiał musi bezwzględnie spełnić, aby mógł być uznany za nadprzewodnik.

Na początku lat trzydziestych dwudziestego wieku nie rozumiano jeszcze natury zjawiska nadprzewodnictwa, a co za tym idzie mechanizmu odpowiedzialnego za zanik oporu elektrycznego i indukcję efektu Meissnera-Ochsenfelda.

Efekt Meissnera-Ochsenfelda stał się tematem badań prowadzonych przez braci Fritza i Heinza Londonów. W roku 1935 zaprezentowali oni prosty fenomenologiczny model, bazujący na podejściu dwucieczowym, pozwalający na zrozumienie elektrodynamiki stanu nadprzewodzącego [16].

Próby teoretycznego opisu stanu nadprzewodzącego na poziomie fenomenologicznym były kontynuowane przez Witalija Ginzburga oraz Lwa Landaua. W oparciu o teorię przejść fazowych zaproponowaną w latach 30-tych XX wieku, Ginzburg i Landau podali model pozwalający na ogólny opis kondensatu nadprzewodzącego [17]. W szczególności teoria Ginzburga-Landaua bazowała na założeniu zależności liczby nadprzewodzących no-



Rysunek 1.2: Schemat efektu Meissnera-Ochsenfelda. W fazie metalicznej ($T > T_C$) linie pola magnetycznego wnikają do wnętrza materiału, natomiast w fazie nadprzewodzącej ($T < T_C$) są one wypychane na zewnątrz [15].

śników prądu od wartości przyłożonego pola lub prądu płynącego przez nadprzewodnik. Wielkością centralną teorii był tzw. parametr porządku. Wartość parametru porządku pozostawała niezerowa jedynie w obszarze istnienia fazy nadprzewodzącej. W efekcie, z warunku minimalizacji wartości energii swobodnej, możliwe było uzyskanie dwóch sprzężonych ze sobą równań, z których pierwsze opisuje wartość parametru porządku, a drugie wartość prądu w badanym materiale. Należy jednak zauważyć, że w teorii Ginzburga-Landaua brak jest informacji na temat ładunku oraz masy nadprzewodzących nośników, co oznacza, że niemożliwe jest wytłumaczenie mikroskopowej natury tychże nośników.

Niemniej jednak model Ginzburga-Landaua pozwala na rozróżnienie dwóch typów nadprzewodników. Wynik ten został następnie potwierdzony przez Aleksieja Abrikosova badającego zachowanie nadprzewodników w zewnętrznym polu magnetycznym [18]. W szczególności wykazano, że nadprzewodniki można podzielić na materiały, które wykazują zerową wewnętrzną indukcję magnetyczną w całej objętości (nadprzewodniki I typu) oraz te, które przy odpowiednio wysokiej wartości zewnętrznego pola magnetycznego pozwalają na częściowe wnikanie linii pola do ich wnętrza (nadprzewodniki II typu).

Okazuje się, że właściwe zrozumienie natury stanu nadprzewodzącego wymaga analizy tego zjawiska na poziomie kwantowym.

Pierwszym krokiem w tym kierunku były teoretyczne obserwacje poczynione przez Herberta Frölicha w 1950 roku. Frölich zasugerował, że za indukcję stanu nadprzewodzącego może być odpowiedzialne oddziaływanie elektronów z drganiami sieci krystalicznej (fononami), tzw. oddziaływanie elektron-fonon [19].

Następnie Leon Cooper zaproponował ideę stanu związanego dwóch elektronów o przeciwnych pędach i spinach (tzw. para Coopera) [20].

Idea pary Coopera stała się fundamentem przyszłej mikroskopowej teorii nadprzewodnictwa zaproponowanej przez Johna Bardeena, Leona Coopera oraz Roberta Schrieffera (rok 1957) [10], [11]. Omawiany model, nazwany od pierwszych liter nazwisk jego twórców modelem BCS, jest jak dotąd najistotniejszym teoretycznym osiągnięciem w fizyce stanu nadprzewodzącego. W 1972 roku Bardeen, Cooper i Schrieffer za swoje osiągnięcie zostali uhonorowani Nagrodą Nobla. Ze względu na wagę modelu BCS jego dokładniejszy opis zaprezentowany zostanie w podrozdziale 1.2.

Kolejnym niezwykle ważnym osiągnięciem teoretycznym była uogólniona teoria nadprzewodnictwa zaprezentowana w 1960 roku przez Gerasima Eliashberga [9]. Podejście Eliashberga pozwala na opis właściwości termodynamicznych stanu nadprzewodzącego na poziomie ilościowym. Z uwagi na fakt, iż formalizm Eliashberga jest głównym teoretycznym narzędziem wykorzystywanym w rozprawie doktorskiej, jego dokładna charakterystyka zostanie zaprezentowana w podrozdziale 1.3.

W roku 1962 Brian Josephson zaprezentował wyniki wskazujące na możliwość tunelowania par Coopera pomiędzy dwoma nadprzewodnikami oddzielonymi bardzo cienką warstwą dielektryka, co zapoczątkowało badania przepływu prądu w złączu nadprzewodnik-izolator-nadprzewodnik [21]. Zjawisko to wykorzystywane jest obecnie np. do pomiaru słabych pól magnetycznych, jak również umożliwia budowę bardzo szybkich układów logicznych. W roku 1973 za swoje odkrycie Josephson otrzymał Nagrodę Nobla.

Z punktu widzenia możliwych zastosowań nadprzewodników jedną z najważniejszych kwestii było uzyskanie materiału o możliwie najwyższej wartości temperatury krytycznej. Jednakże, po początkowych sukcesach, już w latach siedemdziesiątych ubiegłego wieku zaczęto mylnie sądzić, że osiągnięty został górny limit temperatury krytycznej. W rezultacie wypchnięto fizykę stanu nadprzewodzącego poza główny nurt badań na ponad jedną dekadę. Zwróćmy uwagę, że najwyższą wartość $T_C = 23$ K wykazywał w tamtych czasach związek Nb_3Ge [22].

Przełom nastąpił w roku 1986, kiedy to Georg Bednorz i Alex Müller odkryli nadprzewodnictwo wysokotemperaturowe w ceramicznych materiałach zawierających tlenki miedzi (miedziany) [23]. Uzyskana wówczas temperatura krytyczna sięgała poziomu 35 K ($La_{2-x}Ba_xCuO_2$). Omawiane odkrycie spowodowało ponowny wzrost zainteresowania materiałami nadprzewodzącymi i tym samym szybki rozwój wykorzystywanych do tego celu metod badawczych. Bednorz i Müller otrzymali za swoje osiągnięcie Nagrodę Nobla w roku 1987.

Na chwilę obecną miedzianem o najwyższej temperaturze krytycznej, równej 164 K, jest związek $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+y}$ (rok 1994) [24]. Należy zaznaczyć, że wartość ta uzyskana została pod ciśnieniem (p) 31 GPa.

Zwróćmy uwagę, że w przeciwieństwie do klasycznie indukowanego stanu nadprzewodzącego do dnia dzisiejszego nie powstała ogólnie akceptowana teoria opisująca nadprze-

hydrogen 1 H 1.0079																	helium 2 He 4.0026																		
lit 3 Li 6.941	beryll 4 Be 9.0122																	boron 5 B 10.811	carbon 6 C 12.011	nitrogen 7 N 14.007	oxygen 8 O 15.999	fluorine 9 F 18.998	neon 10 Ne 20.180												
sodium 11 Na 22.990	magnesium 12 Mg 24.305																	aluminium 13 Al 26.981	silicon 14 Si 28.086	phosphorus 15 P 30.974	sulfur 16 S 32.065	chlorine 17 Cl 35.453	argon 18 Ar 39.948												
potassium 19 K 39.098	calcium 20 Ca 40.078	scandium 21 Sc 44.956	titanium 22 Ti 47.887	vanadium 23 V 50.942	chromium 24 Cr 51.996	manganese 25 Mn 54.938	iron 26 Fe 55.845	cobalt 27 Co 58.933	nickel 28 Ni 58.693	copper 29 Cu 63.546	zinc 30 Zn 65.38	galium 31 Ga 69.723	germanium 32 Ge 72.64	arsenic 33 As 74.922	seleń 34 Se 78.96	bromine 35 Br 79.904	krypton 36 Kr 83.798																		
rubidium 37 Rb 85.468	strontium 38 Sr 87.62	yttrium 39 Y 88.906	zirconium 40 Zr 91.224	niobium 41 Nb 92.906	molibden 42 Mo 95.96	technetium 43 Tc [98]	rurowy 44 Ru 101.07	rodem 45 Rh 102.91	palladium 46 Pd 106.42	silver 47 Ag 107.87	cadmium 48 Cd 112.41	indium 49 In 114.82	stan 50 Sn 118.71	antymon 51 Sb 121.76	tellurium 52 Te 127.60	jodine 53 I 126.90	xenon 54 Xe 131.29																		
caesium 55 Cs 132.91	barium 56 Ba 137.33																	hafnium 72 Hf 178.49	tantalum 73 Ta 180.95	wolfram 74 W 183.84	renium 75 Re 186.21	osmium 76 Os 190.23	irydium 77 Ir 192.22	platyna 78 Pt 195.08	złoto 79 Au 196.97	rtęć 80 Hg 200.59	talium 81 Tl 204.38	ołód 82 Pb 207.2	bismut 83 Bi 208.98	polonium 84 Po [209]	astatine 85 At [210]	radon 86 Rn [222]			
francjum 87 Fr [223]	radium 88 Ra [226]																	rutherfordium 104 Rf [261]	dubnium 105 Db [262]	seaborgium 106 Sg [264]	bohrium 107 Bh [277]	hasjum 108 Hs [268]	meitnium 109 Mt [271]	damstadium 110 Ds [272]	roentgenium 111 Rg [272]										
																		lantan 57 La [138.9]	ceprum 58 Ce 140.12	praseodym 59 Pr 140.91	neodym 60 Nd 144.24	prometium 61 Pm [145]	samarium 62 Sm 150.36	europium 63 Eu 151.96	gadolinium 64 Gd 157.25	terbium 65 Tb 158.93	dysprosium 66 Dy 162.50	holmium 67 Ho 164.93	erbi 68 Er 167.26	tulium 69 Tm 168.93	ytterbium 70 Yb 173.05	lutetium 71 Lu 174.97			
																		aktynium 89 Ac [227]	torium 90 Th 232.04	protaktynium 91 Pa 231.04	uranium 92 U 238.03	neptunium 93 Np [237]	plutonium 94 Pu [244]	amerycjum 95 Am [243]	berkelium 96 Cm [247]	kalifornium 97 Bk [247]	californium 98 Cf [251]	einsteinium 99 Es [252]	fermium 100 Fm [257]	mendelevium 101 Md [258]	nobelium 102 No [259]	lawrencjum 103 Lr [262]			

Rysunek 1.3: Układ okresowy pierwiastków z wyróżnionymi pierwiastkami będącymi nadprzewodnikami. Na ciemnoniebiesko zaznaczono pierwiastki, w których stan nadprzewodzący otrzymywany jest pod ciśnieniem atmosferycznym. Kolorem jasnoniebieskim zaznaczono pierwiastki, w których możliwe jest to dopiero pod ciśnieniem wyższym niż atmosferyczne [30].

wodnictwo wysokotemperaturowe w miedzianach [25], [26], [27], [28].

Odkrycie nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego spowodowało ponowny wzrost wysiłków w badaniach nad nadprzewodnictwem klasycznym.

Pierwszy znaczący sukces w tym nurcie odnotowano w roku 2001, gdy pod uwagę wzięto dwuborek magnezu (MgB_2), który nadprzewodzi już w temperaturze 39,4 K [29]. Oznaczało to prawie dwukrotny wzrost temperatury krytycznej w stosunku do nadprzewodnika Nb_3Ge . Co ciekawe związek MgB_2 wykazuje silną anizotropię oddziaływania parującego i deparującego korelacji elektronowych, wymuszając tym samym opis jego właściwości termodynamicznych w ramach podejścia wielopasmowego.

Niedługo po tym odkryciu rozpoczęto najpopularniejszy obecnie kierunek badań w dziedzinie nadprzewodnictwa indukowanego przez oddziaływanie elektron-fonon, czyli badanie nadprzewodnictwa wysokociśnieniowego.

Na chwilę obecną nadprzewodniki wysokociśnieniowe można podzielić na dwie zasadnicze grupy: pierwiastki oraz związki chemiczne.

W pierwszej z wymienionych grup wyróżnia się 23 pierwiastki, w których istnienie stanu nadprzewodzącego zostało potwierdzone eksperymentalnie.

Na rysunku (1.3) przedstawiono układ okresowy z zaznaczonymi pierwiastkami, które uznawane są za układy nadprzewodzące pod wysokim ciśnieniem. Najwyższa dla pier-

wiastków wartość T_C wynosi obecnie 29 K i została otrzymana dla wapnia ($p = 219$ GPa) [31]. Należy jednak zaznaczyć, że istnieje praca, która podważa uzyskany wynik, sugerując temperaturę krytyczną równą 21 K [32].

Z punktu widzenia wysokociśnieniowych materiałów nadprzewodzących o klasycznym charakterze parowania niezwykle istotne są również wyniki teoretyczne uzyskane dla czystego wodoru.

Już w 1968 roku Neil Ashcroft zasugerował możliwość istnienia wysokotemperaturowego stanu nadprzewodzącego w wodorze pod ekstremalnie wysokim ciśnieniem [33]. W ostatnich latach ten kierunek badań był niezwykle popularny i zaowocował wieloma pracami teoretycznymi [3], [7], [8], [34], [35], [36]. Niestety, z uwagi na ograniczenia aparatury badawczej stan nadprzewodzący w wodorze do dnia dzisiejszego nie został otrzymany eksperymentalnie.

Druga z wymienionych grup nadprzewodników klasycznych w głównej mierze obejmuje materiały zawierające wodór.

W 2004 roku, na bazie swoich wcześniejszych badań nad stanem nadprzewodzącym, Neil Ashcroft przewidział, że wprowadzenie wodoru do sieci krystalicznej cięższych pierwiastków chemicznych, prowadzi będzie do prekompresji chemicznej [37]. Tym samym możliwe powinno być obniżenie wartości ciśnienia w stosunku do wartości ciśnienia wymaganego do indukcji stanu nadprzewodzącego w czystym wodorze. Jednocześnie należy się spodziewać utrzymania wysokiej temperatury krytycznej.

Rzeczywiście, w następnych latach badania teoretyczne potwierdziły możliwość istnienia stanu nadprzewodzącego, charakteryzującego się wysokimi wartościami temperatury krytycznej w wielu związkach wodorowanych [38]. Niestety, znacząca większość tych odkryć, podobnie jak w przypadku wodoru, nie została do tej pory potwierdzona eksperymentalnie. Nie mniej jednak ten kierunek badań należy obecnie uznać za jeden z najbardziej obiecujących. Potwierdzeniem tych przypuszczeń są niedawno zaprezentowane wysokociśnieniowe wyniki eksperymentalne dla związków H_2S i H_3S które sugerują, że temperatura krytyczna wynosi odpowiednio ~ 150 K oraz ~ 190 K ($p \sim 150$ GPa) [39]. Należy dodatkowo zauważyć, że wyniki eksperymentalne są zgodne z wcześniejszymi przewidywaniami teoretycznymi [40].

Zauważmy, że jeżeli odkrycie wysokotemperaturowego stanu nadprzewodzącego w H_3S zostanie potwierdzone przez inne grupy badawcze, ustanowiony zostanie nowy rekord wartości temperatury krytycznej dla układów nadprzewodzących. Co ciekawe zostanie to uzyskane dla układu o elektronowo-fononowym mechanizmie parowania. Tym samym omawiane wyniki eksperymentalne można będzie uznać za kolejny przełom w badaniach z zakresu nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego.

Informacje o związkach nadprzewodzących, o klasycznym charakterze parowania należy jeszcze uzupełnić o inną niezwykle ciekawą grupę materiałów, którymi są związki zbudowane na bazie atomów węgla.

Z punktu widzenia fizyki nadprzewodnictwa zainteresowanie materiałami węglowymi sięga lat 60-tych ubiegłego wieku i zostało zapoczątkowane przez badania nad stanem nadprzewodzącym w interkalowanych związkach grafitu [41]. Idea interkalacji grafitu polega na wprowadzeniu pomiędzy dwuwymiarowe płaszczyzny węglowe (związane ze sobą słabymi oddziaływaniami van der Waalsa) atomów obcych pierwiastków, co umożliwia przejście półmetal-metal. Tak stosunkowo proste w syntezie związki pozwalają następnie, w wybranych przypadkach, na indukcję stanu nadprzewodzącego. Samo zainteresowanie grafitem jako materiałem bazowym dla tego typu nadprzewodników wynika między innymi z faktu, iż materiał ten bardzo dobrze przewodzi prąd w kierunku równoległym do płaszczyzn grafitowych.

Pierwszymi z odkrytych nadprzewodników z rodziny grafitowych związków interkalowanych były materiały typu XC_8 , gdzie $X = K, Rb$, lub Cs , charakteryzujące się niskimi wartościami temperatury krytycznej ($T_C < 1$ K) [41]. Przez wiele kolejnych lat, w procesie dalszych badań, nie zaobserwowano znaczącego przełomu w tej dziedzinie nauki. Punktem zwrotnym okazało się dopiero odkrycie stanu nadprzewodzącego w interkalowanych fulerenach (sferycznych układach zbudowanych z parzystej liczby atomów węgla) na początku lat 90-tych ubiegłego stulecia. Dla przykładu wartość temperatury krytycznej uzyskana dla związku K_3C_{60} wynosi 19,5 K [42], natomiast dla związku Rb_3C_{60} $T_C = 30$ K [43]. Najwyższe wartości temperatury krytycznej dla nadprzewodników bazujących na fulerenach uzyskano dla materiałów $RbCs_2C_{60}$ ($T_C = 33$ K) [44] oraz Cs_3C_{60} ($T_C = 38$ K) [45], odpowiednio pod ciśnieniem atmosferycznym oraz ciśnieniem zewnętrznym równym $\sim 0,7$ GPa.

Zainteresowanie nadprzewodnikami fulerenowymi nie przesunęło jednak na boczny tor badań dotyczących nadprzewodników opartych bezpośrednio o interkalowany grafit.

W roku 2005 zaprezentowano wyniki potwierdzające możliwość indukcji stanu nadprzewodzącego w układzie YbC_6 , w którym temperatura krytyczna wyniosła 6,5 K [46]. W tej samej pracy potwierdzono występowanie fazy nadprzewodzącej w materiale CaC_6 charakteryzującego się wartością $T_C = 11,5$ K. Na szczególną uwagę zasługuje drugi z wymienionych układów, gdyż ustanowił on rekordowo wysoką wartość temperatury krytycznej dla grafitowych związków interkalowanych.

Odkrycie nadprzewodnictwa w związku CaC_6 okazało się być również impulsem do badań nad możliwością indukcji stanu nadprzewodzącego w niskowymiarowych układach węglowych, w szczególności w grafenie (dwuwymiarowej odmianie alotropowej węgla). Z najciekawszych przykładów tego typu nadprzewodników należy wymienić grafen domieszkowany litem [47], [48], grafen silnie domieszkowany wodorem (tzw. grafan) [49], [50] oraz związek B_2C [4], [51].

Trzeba jednak zauważyć, że z uwagi na wczesny etap omawianych badań możliwość występowania stanu nadprzewodzącego w wymienionych materiałach nie została jeszcze potwierdzona eksperymentalnie. Niemniej jednak kierunek ten jest niezwykle interesujący, ponieważ może on prowadzić do stworzenia nowych niskowymiarowych i bardziej wydaj-

nych nadprzewodzących układów elektronicznych [52], [53].

1.2 Zarys mikroskopowej teorii BCS

Punktem wyjścia teorii BCS jest hamiltonian zdefiniowany wzorem [10], [11]:

$$H = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} - V \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}' c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow}, \quad (1.1)$$

gdzie: wielkość $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ determinuje energię stanu elektronowego, natomiast V jest potencjałem parującym. Symbole $c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}$ oraz $c_{\mathbf{k}\sigma}$ oznaczają odpowiednio operator kreacji i anihilacji stanu elektronowego o pędzie \mathbf{k} i spinie σ .

Zauważmy, że znak ' stojący przy drugiej sumie we wzorze (1.1) oznacza sumowanie po stanach spełniających warunek $-\Omega_{\max} < \varepsilon_{\mathbf{k}} < \Omega_{\max}$, gdzie Ω_{\max} jest częstością Debye'a. Z fizycznego punktu widzenia powyższe założenie oznacza, że potencjał parujący przyjmuje wartości dodatnie wyłącznie dla stanów elektronowych znajdujących się w pobliżu powierzchni Fermiego.

Z uwagi na fakt, że ścisła analiza operatora (1.1) jest niezwykle złożona, stosujemy przybliżenie średniego pola do członu oddziaływania:

$$c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow} \simeq \langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \rangle c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow} + c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \langle c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow} \rangle. \quad (1.2)$$

Stąd otrzymujemy następującą formę hamiltonianu:

$$H = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} - (V \sum_{\mathbf{k}}' \langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \rangle) \sum_{\mathbf{k}'}' c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow} - (V \sum_{\mathbf{k}'}' \langle c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow} \rangle) \sum_{\mathbf{k}}' c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger}, \quad (1.3)$$

gdzie $\langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \rangle$ i $\langle c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow} \rangle$ są średnimi termodynamicznymi opisującymi odpowiednio pary Coopera wykreowane w układzie oraz pary usunięte z układu.

W tym punkcie należy zaznaczyć, że przybliżenie średniego pola nie pozwala analizować w sposób ilościowy stanu nadprzewodzącego indukowanego przez silne oddziaływanie elektron-fonon [54].

W celu wyznaczenia wielkości termodynamicznych charakteryzujących fazę nadprzewodzącą wygodnie jest zapisać operator (1.3) w następującej postaci:

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} (c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\uparrow} + c_{\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\downarrow}) - \Delta^* \sum_{\mathbf{k}}' c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} - \Delta \sum_{\mathbf{k}}' c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger}, \quad (1.4)$$

przy czym:

$$\Delta \equiv V \sum_{\mathbf{k}}' \langle c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle \quad (1.5)$$

oraz

$$\Delta^* \equiv V \sum_{\mathbf{k}}' \langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \rangle, \quad (1.6)$$

gdzie Δ reprezentuje parametr porządku dla fazy nadprzewodzącej.

Kontynuując rachunki, należy skorzystać z formalizmu termodynamicznych funkcji

Greena [55], który pozwala w stosunkowo prosty sposób wyprowadzić równanie na parametr porządku:

$$1 = V \sum_{\mathbf{k}}' \frac{1}{2\sqrt{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + |\Delta(T)|^2}} \tanh \frac{\sqrt{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + |\Delta(T)|^2}}{2k_B T}, \quad (1.7)$$

gdzie k_B oznacza stałą Boltzmanna.

Równanie (1.7) można rozwiązać analitycznie w granicznych przypadkach: $T \rightarrow 0$ K oraz $T \rightarrow T_C$. W wyniku otrzymuje się wzory:

$$\Delta(0) = 2\Omega_{\max} \exp \left[-\frac{1}{\lambda} \right], \quad (1.8)$$

$$k_B T_C = 1,13\Omega_{\max} \exp \left[-\frac{1}{\lambda} \right], \quad (1.9)$$

przy czym stałą sprzężenia elektron-fonon można obliczyć przy pomocy formuły:

$\lambda \equiv \rho(0) V$ (symbol $\rho(0)$ oznacza elektronową gęstość stanów na powierzchni Fermiego).

Zauważmy, że parametry $\Delta(0)$ oraz T_C zależą w identyczny sposób od Ω_{\max} i λ . Tym samym, w ramach teorii BCS, wartość stosunku omawianych wielkości jest stałą uniwersalną:

$$R_{\Delta} \equiv \frac{2\Delta(0)}{k_B T_C} = 3,53. \quad (1.10)$$

W modelu BCS definiuje się dodatkowo dwie stałe uniwersalne związane z termodynamicznym polem krytycznym (H_C) i ciepłem właściwym (C) [54]:

$$R_H \equiv \frac{T_C C^N(T_C)}{H_C^2(0)} = 0,168 \quad (1.11)$$

oraz

$$R_C \equiv \frac{C^S - C^N}{C^N} = 1,43, \quad (1.12)$$

gdzie indeksy górne S i N oznaczają odpowiednio parametr termodynamiczny obliczony w stanie nadprzewodzącym i normalnym (metalicznym).

1.3 Jedno- i wielopasmowy formalizm Eliashberga

Równania Eliashberga stanowią naturalne uogólnienie teorii BCS. Należy je wyprowadzić wprost z hamiltonianu uwzględniającego w sposób jawny fononowe stopnie swobody badanego układu [19], [56]:

$$H = \sum_{\mathbf{k}\sigma\alpha} \varepsilon_{\mathbf{k}}^{\alpha} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\alpha\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\alpha} + \sum_{\mathbf{q}\nu} \omega_{\mathbf{q}}^{\nu} b_{\mathbf{q}}^{\nu\dagger} b_{\mathbf{q}}^{\nu} + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}\sigma\alpha\nu} g_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\alpha\nu} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^{\alpha\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\alpha} (b_{-\mathbf{q}}^{\nu\dagger} + b_{\mathbf{q}}^{\nu}), \quad (1.13)$$

gdzie: α oznacza indeks pasma elektronowego, $\omega_{\mathbf{q}}^{\nu}$ reprezentuje fononową relację dyspersyjną (ν numeruje daną gałąź), $g_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\alpha\nu}$ to elementy macierzowe oddziaływania elektron-fonon. Symbole $b_{\mathbf{q}}^{\nu\dagger}$ i $b_{\mathbf{q}}^{\nu}$ oznaczają odpowiednio: operator kreacji i anihilacji stanu fononowego.

Szczegółowe wyprowadzenie równań Eliashberga polega na zapisaniu operatora (1.13) w reprezentacji spinorowej Nambu. Następnie definiuje się macierzową funkcję Greena typu Matsubary, która umożliwia uzyskanie równania Dysona z dokładnością do drugiego rzędu w rozwinięciu odpowiednich równań ruchu. Układ Eliashberga uzyskuje się po zastosowaniu procedury samouzgodnienia do energii własnej. Szczegółowe obliczenia zostały zaprezentowane w pracy [54].

Warto podkreślić fakt, że uogólnienie teorii BCS w ramach formalizmu Eliashberga polega na uwzględnieniu efektów retardacyjnych i silnosprężeniowych, przy czym elektronowa struktura pasmowa, fononowa relacja dyspersyjna i elementy macierzowe dla oddziaływania elektron-fonon obliczane są w sposób jak najbardziej dokładny.

W najprostszym przypadku (na poziomie ilościowym) właściwości termodynamiczne stanu nadprzewodzącego mogą być analizowane przy pomocy jednopasmowych równań Eliashberga określonych na osi urojonej ($i \equiv \sqrt{-1}$) [9]:

$$\Delta_n Z_n = \pi k_B T \sum_{m=-M}^M \frac{[K(i\omega_n - i\omega_m) - \mu^*(\omega_m)] \Delta_m}{\sqrt{\omega_m^2 + \Delta_m^2}} \Delta_m \quad (1.14)$$

oraz

$$Z_n = 1 + \pi k_B T \sum_{m=-M}^M \frac{K(i\omega_n - i\omega_m) \omega_m}{\sqrt{\omega_m^2 + \Delta_m^2} \omega_n} Z_m, \quad (1.15)$$

gdzie symbol $\Delta_n \equiv \Delta(i\omega_n)$ oznacza parametr porządku, a $Z_n \equiv Z(i\omega_n)$ to czynnik renormalizujący funkcję falową.

Wartości jądra parującego determinowane są przez postać oddziaływania elektron-fonon:

$$K(z) \equiv 2 \int_0^{+\infty} d\Omega \frac{\Omega}{\Omega^2 - z^2} \alpha^2 F(\Omega), \quad (1.16)$$

przy czym $\alpha^2 F(\Omega)$ to funkcja Eliashberga. Wielkość $\alpha^2 F(\Omega)$ można wyznaczyć korzysta-

jąc z danych uzyskanych w ramach eksperymentu tunelowego lub obliczając ją z pierwszych zasad [3], [4]:

$$\alpha^2 F(\Omega) \equiv \frac{1}{\rho(0)} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \sum_{\nu} |g_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{\nu}|^2 \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}'}) \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}'}) \delta(\Omega - \omega_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}^{\nu}). \quad (1.17)$$

Symbol $\delta(z)$ reprezentuje dystrybucję delta Diraca.

W rozpatrywanym formalizmie deparujące korelacje elektronowe modelowane są przy użyciu funkcji: $\mu^*(\omega_m) \equiv \mu^* \theta(\omega_C - |\omega_m|)$, gdzie: μ^* reprezentuje pseudopotencjał kulombowski, θ to funkcja Heaviside'a, a ω_C oznacza częstość odcięcia. Zazwyczaj: $\omega_C = 3\Omega_{\max}$.

Należy zwrócić uwagę, że pseudopotencjał kulombowski został zdefiniowany przez Morla i Andersona w publikacji [57]:

$$\mu^* \equiv \frac{\mu}{1 + \mu \ln\left(\frac{\omega_e}{\omega_{ph}}\right)}. \quad (1.18)$$

Wartość parametru μ wynosi $\rho(0)U$, gdzie U oznacza całość kulombowską:

$U \equiv \int \int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 |\Phi_i(\mathbf{r}_1)|^2 V_C(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) |\Phi_i(\mathbf{r}_2)|^2$, $\Phi_i(\mathbf{r})$ to funkcja Wanniera. Symbole ω_e , ω_{ph} reprezentują odpowiednio charakterystyczną częstość elektronową i fononową.

Pseudopotencjał kulombowski można obliczyć z pierwszych zasad, jednak jest to zadanie bardzo skomplikowane. W przypadku braku danych *ab initio* oraz danych eksperymentalnych rozpatruje się dość szeroki przedział wartości μ^* . Gdy znana jest wartość eksperymentalna temperatury krytycznej, μ^* dobiera się w ten sposób, by temperatura krytyczna oszacowana w ramach równań Eliashberga zgadzała się z wartością $[T_C]_{\text{exp}}$.

Anizotropowe właściwości stanu nadprzewodzącego należy badać w ramach wielopasmowego formalizmu Eliashberga. Odpowiednie równania przyjmują postać:

$$\Delta_n^{\alpha} Z_n^{\alpha} = \pi k_B T \sum_{\beta} \sum_{m=-M}^M \frac{[K^{\alpha\beta}(i\omega_n - i\omega_m) - \mu_{\alpha\beta}^*(\omega_m)] \Delta_m^{\beta}}{\sqrt{\omega_m^2 + (\Delta_m^{\beta})^2}} \Delta_m^{\beta} \quad (1.19)$$

oraz

$$Z_n^{\alpha} = 1 + \pi k_B T \sum_{\beta} \sum_{m=-M}^M \frac{K^{\alpha\beta}(i\omega_n - i\omega_m) \omega_m}{\sqrt{\omega_m^2 + (\Delta_m^{\beta})^2}} \frac{1}{\omega_n} Z_m^{\beta}, \quad (1.20)$$

gdzie symbol β to indeks pasmowy.

W rozpatrywanym przypadku jądra parujące oblicza się przy pomocy wzoru:

$$K^{\alpha\beta}(z) = \lambda^{\alpha\beta} \frac{\Omega_C^2}{\Omega_C^2 - z^2}, \quad (1.21)$$

gdzie $\lambda^{\alpha\beta}$ to stałe sprzężenia dla oddziaływania elektron-fonon obliczone w ramach formalizmu Eliashberga:

$$\lambda^{\alpha\beta} \equiv 2 \int_0^{+\infty} d\Omega \frac{\alpha_{\alpha\beta}^2 F_{\alpha\beta}(\Omega)}{\Omega}. \quad (1.22)$$

Wielkość Ω_C reprezentuje charakterystyczną częstość, której wartość powinna zostać wyznaczona numerycznie przy pomocy warunku: $[\Delta_{n=1}(\Omega_C)]_{T=T_C} = 0$.

Departujące korelacje elektronowe determinowane są przez funkcje: $\mu_{\alpha\beta}^*(\omega_m) \equiv \mu_{\alpha\beta}^* \theta(\omega_c - |\omega_m|)$, przy czym parametry $\mu_{\alpha\beta}^*$ oznaczają anizotropowe pseudopotencjały kulombowskie.

W ogólnym przypadku, rozwiązując równania Eliashberga na osi urojonej, uzyskuje się wartości funkcji parametru porządku i czynników renormalizujących funkcję falową zależnie od temperatury.

Omawiane przebiegi najwygodniej jest prześledzić, wykreślając funkcje: $\Delta_{n=1}^\alpha(T)$ oraz $Z_{n=1}^\alpha(T)$.

Należy zwrócić uwagę, że z fizycznego punktu widzenia wielkość $2\Delta_{n=1}^\alpha(T)$ z dobrym przybliżeniem wyznacza wartość przerwy energetycznej w obszarze powierzchni Fermiego powiązanej z danym pasmem. Z drugiej strony $Z_{n=1}^\alpha(T)$ determinuje masę efektywną elektronu $(m_e^*)^\alpha$. W szczególności: $(m_e^*)^\alpha \simeq Z_{n=1}^\alpha(T) (m_e)^\alpha$, gdzie symbol m_e^α reprezentuje masę pasmową elektronu.

Zauważmy, że funkcje $\Delta_{n=1}^\alpha(T)$ i $Z_{n=1}^\alpha(T)$ mogą zostać sparametryzowane przy pomocy wzorów:

$$\Delta_{n=1}^\alpha(T) = \Delta_{n=1}^\alpha(T_0) \sqrt{1 - \left(\frac{T}{T_C}\right)^\Gamma} \quad (1.23)$$

oraz

$$Z_{n=1}^\alpha(T) = Z_{n=1}^\alpha(T_0) + [Z_{n=1}^\alpha(T_C) - Z_{n=1}^\alpha(T_0)] \left(\frac{T}{T_C}\right)^\Gamma. \quad (1.24)$$

Symbol Γ oznacza wartość odpowiednio dobranego wykładnika. Funkcje $\Delta_{n=1}(T_0)$ i $Z_{n=1}(T_0)$ zazwyczaj mają postać:

$$\Delta_{n=1}^\alpha(T_0) = A_\Delta^\alpha(T_0) [\mu^*]^2 + B_\Delta^\alpha(T_0) \mu^* + C_\Delta^\alpha(T_0), \quad (1.25)$$

$$Z_{n=1}^\alpha(T_0) = A_Z^\alpha(T_0) [\mu^*]^2 + B_Z^\alpha(T_0) \mu^* + C_Z^\alpha(T_0), \quad (1.26)$$

gdzie wielkości $A_\Delta^\alpha(T_0) - C_Z^\alpha(T_0)$ reprezentują odpowiednio dobrane współczynniki liczbowe.

Wartość $Z_{n=1}^\alpha(T_C)$ należy obliczyć na podstawie formuły:

$$Z_{n=1}^\alpha(T_C) = 1 + \lambda^\alpha, \quad (1.27)$$

przy czym: $\lambda^\alpha \equiv \sum_\beta \lambda^{\alpha\beta}$.

Należy zauważyć, że stabilne rozwiązania równań Eliashberga na osi urojonej można uzyskać jedynie dla temperatur wyższych lub równych T_0 . Wartość T_0 zależy od liczby równań branych pod uwagę podczas wykonywania obliczeń numerycznych. Zazwyczaj dla $M=1100$, temperatura T_0 jest rzędu kilku kelwinów.

W przypadku izotropowym temperaturę krytyczną można oszacować na podstawie wzorów analitycznych. Najprostsza jest formuła McMillana [58]:

$$k_B T_C = \frac{\omega_{\ln}}{1,2} \exp \left[\frac{-1,04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0,62\lambda)} \right] \quad (1.28)$$

gdzie:

$$\omega_{\ln} \equiv \exp \left[\frac{2}{\lambda} \int_0^{+\infty} d\Omega \frac{\alpha^2 F(\Omega)}{\Omega} \ln(\Omega) \right]. \quad (1.29)$$

Wzór (1.28) został udoskonalony przez Allena i Dynesa poprzez dodanie dwóch funkcji korekcji (f_1 i f_2) [59]:

$$k_B T_C = f_1 f_2 \frac{\omega_{\ln}}{1,2} \exp \left[\frac{-1,04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0,62\lambda)} \right], \quad (1.30)$$

przy czym:

$$f_1 \equiv \left[1 + \left(\frac{\lambda}{\Lambda_1} \right)^{\frac{3}{2}} \right]^{\frac{1}{3}}, \quad (1.31)$$

$$f_2 \equiv 1 + \frac{\left(\frac{\sqrt{\omega_2}}{\omega_{\ln}} - 1 \right) \lambda^2}{\lambda^2 + \Lambda_2^2}. \quad (1.32)$$

Dodatkowo:

$$\Lambda_1 \equiv 2,46(1 + 3,8\mu^*) \quad (1.33)$$

oraz

$$\Lambda_2 \equiv 1,82(1 + 6,3\mu^*) \frac{\sqrt{\omega_2}}{\omega_{\ln}}. \quad (1.34)$$

Wielkość ω_2 należy wyznaczyć w następujący sposób:

$$\omega_2 \equiv \frac{2}{\lambda} \int_0^{+\infty} d\Omega \alpha^2 F(\Omega) \Omega. \quad (1.35)$$

Zwróćmy uwagę, że temperatura krytyczna obliczona na podstawie wzoru Allena-Dynesa pokrywa się z wartością T_C wyznaczoną z równań Eliashberga jedynie dla niskich wartości pseudopotencjału kulombowskiego ($\mu^* \sim 0,1$). Dla wyższych μ^* formuła Allena-Dynesa istotnie zaniża wartość T_C [59], [60], [61]. Oczywiście jeszcze mniej dokładny jest wzór McMillana.

W celu obliczenia termodynamicznego pola krytycznego i ciepła właściwego stanu nadprzewodzącego należy skorzystać ze wzoru na różnicę energii swobodnej pomiędzy stanem

nadprzewodzącym i normalnym [10]:

$$\begin{aligned}\Delta F &\equiv F^{(S)} - F^{(N)} \\ &= -2\pi k_B T \sum_{n=1}^M \sum_{\alpha} \rho_{\alpha}(0) \left[\sqrt{\omega_n^2 + (\Delta_n^{\alpha})^2} - |\omega_n| \right] \left[Z_n^{\alpha, (S)} - Z_n^{\alpha, (N)} \frac{|\omega_n|}{\sqrt{\omega_n^2 + (\Delta_n^{\alpha})^2}} \right].\end{aligned}\quad (1.36)$$

W szczególności termodynamiczne pole krytyczne wyznacza się na podstawie wyrażenia:

$$H_C = \sqrt{-8\pi\Delta\bar{F}}. \quad (1.37)$$

Różnicę ciepła właściwego pomiędzy stanem nadprzewodzącym i normalnym określa formuła:

$$\Delta C \equiv C^S - C^N = -T \frac{d^2 \Delta F}{dT^2}. \quad (1.38)$$

W przypadku izotropowym ciepło właściwe w stanie normalnym dane jest wzorem:

$$C^N = \frac{2\pi^2}{3} \rho(0) k_B^2 T \left[1 + \frac{6}{\pi k_B T} \int_0^{+\infty} d\Omega E \left(\frac{\Omega}{2\pi k_B T} \right) \alpha^2 F(\Omega) \right]. \quad (1.39)$$

Funkcję $E(x)$ należy obliczyć na podstawie wzoru:

$$E(x) \equiv -x - 2x^2 \operatorname{Im} \left[\frac{d\psi(ix)}{dx} \right] - 2x^3 \operatorname{Re} \left[\frac{d^2\psi(ix)}{dx^2} \right], \quad (1.40)$$

gdzie symbol $\psi(x)$ oznacza funkcję digamma. Zauważmy, że w przypadku asymptotycznym ($T \rightarrow 0$ K) otrzymujemy:

$$C^N = \gamma T, \quad (1.41)$$

przy czym stała Sommerfelda ma postać: $\gamma \equiv \frac{2}{3}\pi^2 k_B^2 \rho(0) (1 + \lambda)$. Przypadek anizotropowy jest dużo bardziej skomplikowany:

$$C^N = \frac{2\pi^2}{3} \rho_{tot}(0) k_B^2 T + \frac{4\pi}{k_B} \sum_{\alpha\beta} \rho_{\alpha}(0) I_{\alpha\beta}, \quad (1.42)$$

gdzie: $\rho_{tot}(0) \equiv \sum_{\alpha} \rho_{\alpha}(0)$ oraz:

$$I_{\alpha\beta} \equiv \int_0^{+\infty} d\Omega E \left(\frac{\Omega}{2\pi k_B T} \right) \alpha_{\alpha\beta}^2 F_{\alpha\beta}(\Omega). \quad (1.43)$$

Z fizycznego punktu widzenia równania Eliashberga na osi urojonej pozwalają wyznaczyć dokładną wartość temperatury krytycznej, różnicę energii swobodnej pomiędzy stanem nadprzewodzącym i normalnym, a także termodynamiczne pole krytyczne i ciepło właściwe stanu nadprzewodzącego. Przy ich pomocy nie można jednak ściśle obliczyć

wartości przerwy energetycznej ($2\Delta^\alpha$) oraz masy efektywnej elektronu (m_e^*) $^\alpha$.

W celu dokładnego wyznaczenia parametrów $2\Delta^\alpha$ i (m_e^*) $^\alpha$ rozwiązania równań Eliashberga określone na osi urojonej należy analitycznie kontynuować na oś rzeczywistą.

W przypadku jednopasmowym do tego celu można wykorzystać równania:

$$\begin{aligned}
 \phi(\omega + i\delta) &= \pi k_B T \sum_{m=-M}^M [K(\omega - i\omega_m) - \mu^*(\omega_m)] \frac{\phi_m}{\sqrt{\omega_m^2 Z_m^2 + \phi_m^2}} \\
 &+ i\pi \int_0^{+\infty} d\omega' \alpha^2 F(\omega') \left[[f_{BE}(\omega') + f_{FD}(\omega' - \omega)] \right. \\
 &\times \left. \frac{\phi(\omega - \omega' + i\delta)}{\sqrt{(\omega - \omega')^2 Z^2(\omega - \omega' + i\delta) - \phi^2(\omega - \omega' + i\delta)}} \right] \\
 &+ i\pi \int_0^{+\infty} d\omega' \alpha^2 F(\omega') \left[[f_{BE}(\omega') + f_{FD}(\omega' + \omega)] \right. \\
 &\times \left. \frac{\phi(\omega + \omega' + i\delta)}{\sqrt{(\omega + \omega')^2 Z^2(\omega + \omega' + i\delta) - \phi^2(\omega + \omega' + i\delta)}} \right]
 \end{aligned} \tag{1.44}$$

oraz

$$\begin{aligned}
 Z(\omega + i\delta) &= 1 + \frac{i}{\omega} \pi k_B T \sum_{m=-M}^M K(\omega - i\omega_m) \frac{\omega_m Z_m}{\sqrt{\omega_m^2 Z_m^2 + \phi_m^2}} \\
 &+ \frac{i\pi}{\omega} \int_0^{+\infty} d\omega' \alpha^2 F(\omega') \left[[f_{BE}(\omega') + f_{FD}(\omega' - \omega)] \right. \\
 &\times \left. \frac{(\omega - \omega') Z(\omega - \omega' + i\delta)}{\sqrt{(\omega - \omega')^2 Z^2(\omega - \omega' + i\delta) - \phi^2(\omega - \omega' + i\delta)}} \right] \\
 &+ \frac{i\pi}{\omega} \int_0^{+\infty} d\omega' \alpha^2 F(\omega') \left[[f_{BE}(\omega') + f_{FD}(\omega' + \omega)] \right. \\
 &\times \left. \frac{(\omega + \omega') Z(\omega + \omega' + i\delta)}{\sqrt{(\omega + \omega')^2 Z^2(\omega + \omega' + i\delta) - \phi^2(\omega + \omega' + i\delta)}} \right],
 \end{aligned} \tag{1.45}$$

gdzie symbole $f_{BE}(\omega)$ i $f_{FD}(\omega)$ oznaczają odpowiednio funkcję Bosego-Einsteina i funkcję Fermiego-Diraca. Zauważmy, że na osi rzeczywistej parametr porządku zdefiniowany jest jako stosunek $\Delta(\omega) \equiv \phi(\omega) / Z(\omega)$.

W przypadku anizotropowym wartość parametru porządku na osi rzeczywistej można uzyskać, wykorzystując wzór [62]:

$$\Delta^\alpha(\omega) = \frac{p_{\Delta_1}^\alpha + p_{\Delta_2}^\alpha \omega + \dots + p_{\Delta_r}^\alpha \omega^{r-1}}{q_{\Delta_1}^\alpha + q_{\Delta_2}^\alpha \omega + \dots + q_{\Delta_r}^\alpha \omega^{r-1} + \omega^r}, \tag{1.46}$$

gdzie $p_{\Delta_1}^\alpha$ oraz $q_{\Delta_r}^\alpha$ są odpowiednio dobranymi liczbami. Warto zaznaczyć, że w analogiczny

sposób determinuje się postać funkcji $Z^\alpha(\omega)$.

Następnie, fizyczną wartość parametru porządku oblicza się na podstawie równania:

$$\Delta^\alpha(T) = \text{Re}[\Delta^\alpha(\omega = \Delta^\alpha(T), T)]. \quad (1.47)$$

Zauważmy, że parametr porządku na osi rzeczywistej również może zostać sparymetryzowany przy pomocy wzoru:

$$\Delta^\alpha(T) = \Delta^\alpha(T_0) \sqrt{1 - \left(\frac{T}{T_C}\right)^\Gamma}. \quad (1.48)$$

Znormalizowaną gęstość stanów można otrzymać, korzystając z wyrażenia:

$$\frac{N_S(\omega)}{N_N(\omega)} \equiv \sum_{\alpha \in \{a,b,c\}} \chi_\alpha \frac{N_S^\alpha(\omega)}{N_N^\alpha(\omega)}, \quad (1.49)$$

gdzie $N_S^\alpha(\omega)$ oraz $N_N^\alpha(\omega)$ opisują pasmowe funkcje gęstości dla stanu nadprzewodzącego i normalnego. Symbole χ_α oznaczają odpowiednio dobrane wagi. Ponadto:

$$\frac{N_S^\alpha(\omega)}{N_N^\alpha(\omega)} = \text{Re} \left[\frac{|\omega - iw|}{\sqrt{(\omega - iw)^2 - (\Delta^\alpha(\omega))^2}} \right], \quad (1.50)$$

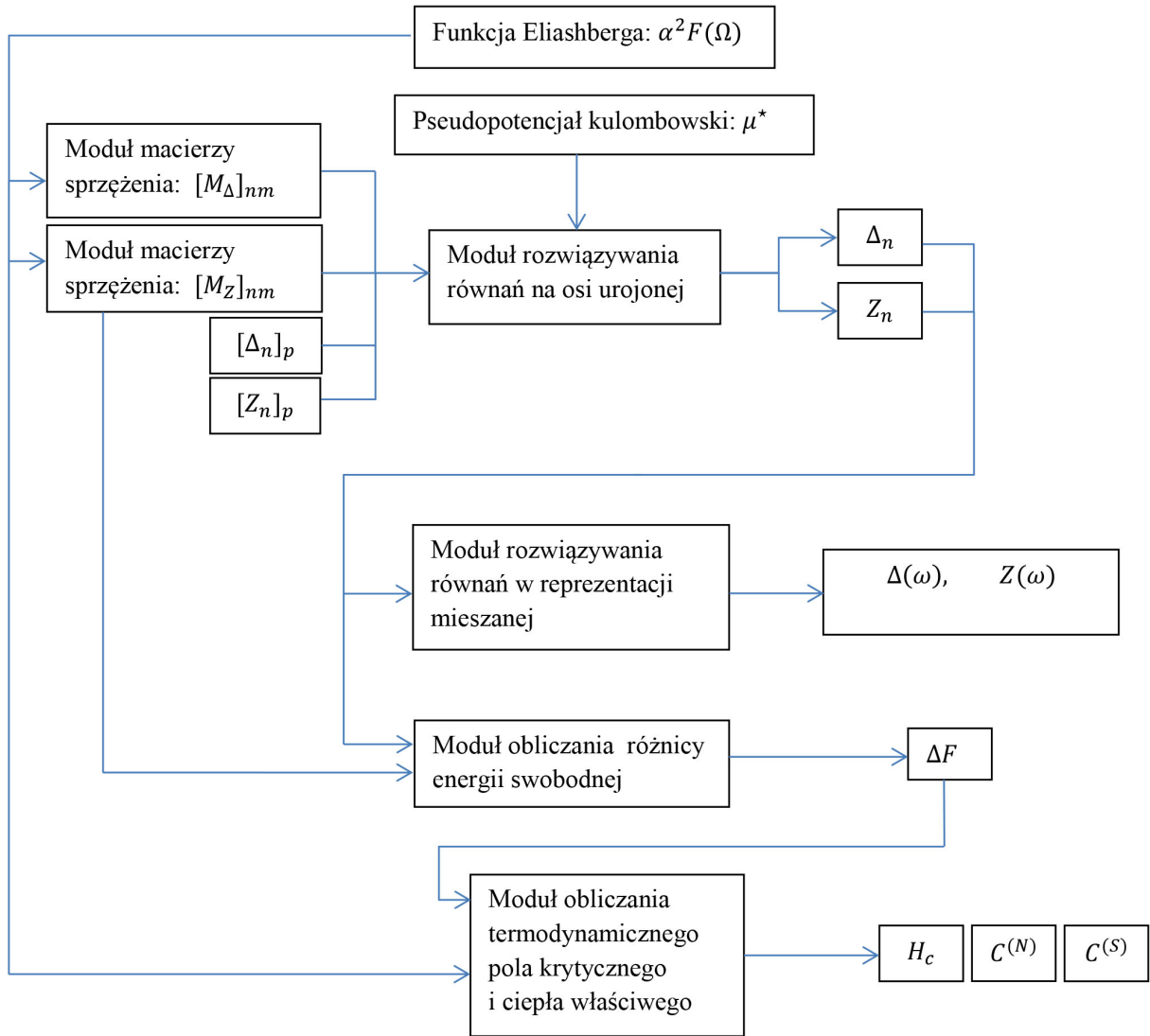
przy czym przyjęto, że parametr w wynosi 0,1 meV.

W ramach teorii Eliashberga dokładną wartość masy efektywnej elektronu $(m_e^*)^\alpha$ należy obliczyć przy pomocy formuły:

$$(m_e^*)^\alpha = \text{Re}[[Z^\alpha(T)]_{\omega=0}] (m_e)^\alpha. \quad (1.51)$$

W ostatnim kroku zauważmy, że wpływ temperatury na wartość masy efektywnej elektronu można scharakteryzować analitycznie. W tym celu wprowadza się oznaczenie pomocnicze: $Z^\alpha(T) \equiv \text{Re}[[Z^\alpha(T)]_{\omega=0}]$. Stąd,

$$Z^\alpha(T) = Z^\alpha(T_0) + [Z^\alpha(T_C) - Z^\alpha(T_0)] \left(\frac{T}{T_C}\right)^\Gamma. \quad (1.52)$$



Rysunek 1.4: Schemat środowiska numerycznego służącego do wyznaczania parametrów termodynamicznych stanu nadprzewodzącego w ramach jednopasmowego formalizmu Eliashberga.

1.4 Opis zastosowanych metod numerycznych

Z matematycznego punktu widzenia równania Eliashberga są zbyt skomplikowane, by można je było rozwiązać przy pomocy metod analitycznych. Z tego powodu postać parametru porządku i czynnika renormalizującego funkcję falową oblicza się numerycznie.

W przypadku jednopasmowym schemat środowiska numerycznego został zaprezentowany na rysunku 1.4.

Można zauważyć, że rozwiązanie równań Eliashberga wymaga podania dwóch parametrów wejściowych: funkcji Eliashberga i pseudopotencjału kulombowskiego.

Funkcja Eliashberga jest bezpośrednio wykorzystywana do wyznaczenia wartości macierzy sprzężenia $[M_\Delta]_{nm}$ i $[M_Z]_{nm}$, które zdefiniowane są przy pomocy wzorów:

$$[M_{\Delta}]_{nm} \equiv K(i\omega_n - i\omega_m) + K(i\omega_n - i\omega_{-m+1}) \quad (1.53)$$

oraz

$$[M_Z]_{nm} \equiv K(i\omega_n - i\omega_m) - K(i\omega_n - i\omega_{-m+1}). \quad (1.54)$$

Formuły determinujące macierze sprzężenia można uzyskać bezpośrednio z równań Eliashberga określonych na osi urojonej, biorąc pod uwagę symetrię rozwiązań.

Macierze $[M_{\Delta}]_{nm}$ i $[M_Z]_{nm}$ stanowią parametry wejściowe do modułu służącego do rozwiązywania równań Eliashberga na osi urojonej. Dodatkowo należy określić początkowe wartości parametru porządku i czynnika renormalizującego funkcję falową ($[\Delta_n]_p$ i $[Z_n]_p$). Podkreślmy, że nie jest wymagana szczególna staranność przy wyborze $[\Delta_n]_p$ i $[Z_n]_p$. Niemniej jednak, im dokładniej funkcje $[\Delta_n]_p$ i $[Z_n]_p$ odtwarzają docelowe rozwiązania, tym obliczenia trwają krócej.

Standardowo moduł rozwiązywania równań Eliashberga na osi urojonej pozwala analizować 1100 równań dla funkcji Δ_n i Z_n , przy czym zużywa do tego celu około 8 GB pamięci RAM. Oczywiście można również rozwiązać układy równań o większej liczbie niewiadomych. Wiąże się to jednak ze znacznym wydłużeniem czasu obliczeń bez wyraźnego wzrostu dokładności uzyskanych wyników.

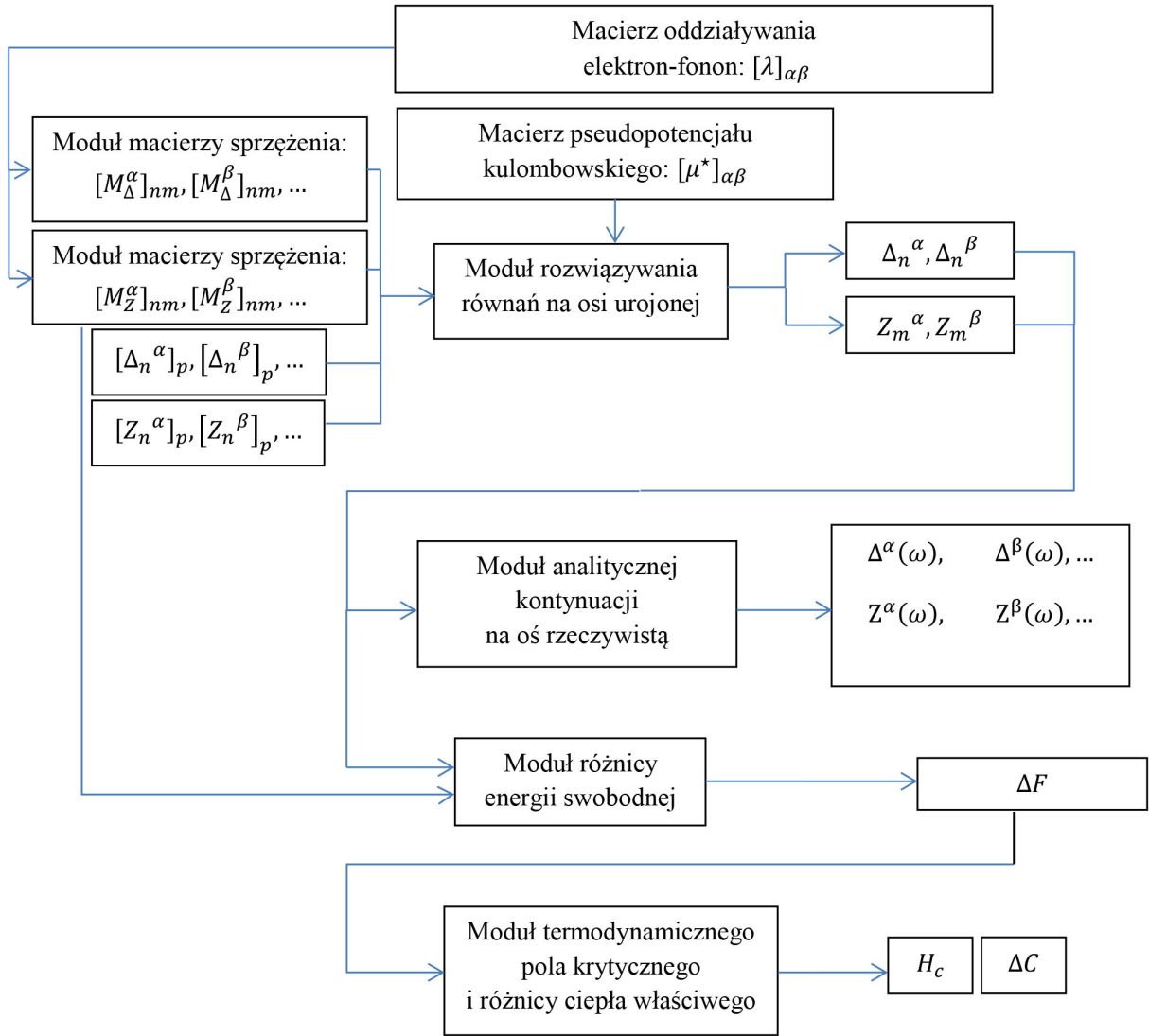
Otrzymane funkcje Δ_n i Z_n wykorzystywane są następnie jako parametry wejściowe do modułu służącego do rozwiązywania równań w reprezentacji mieszanej oraz modułu obliczania różnicy energii swobodnej pomiędzy stanem nadprzewodzącym i normalnym.

Z informatycznego punktu widzenia moduł rozwiązywania równań Eliashberga w reprezentacji mieszanej jest najbardziej skomplikowany ze względu na fakt, że obliczenia przeprowadza się na osi rzeczywistej, gdzie rozwiązania równań Eliashberga zazwyczaj posiadają punkty osobliwe.

Ostatni pakiet numeryczny służy do obliczania wartości termodynamicznego pola krytycznego i ciepła właściwego. Zwróćmy uwagę, że szczególnie starannie należy wyznaczyć różnicę ciepła właściwego, gdyż wyraża się ona przez drugą pochodną różnicy energii swobodnej.

Wszystkie moduły numeryczne zostały napisane w języku C++. Wkład autora rozprawy doktorskiej do rozwoju omawianego oprogramowania polegał na modyfikacji i usprawnieniu działania modułów macierzy sprzężenia. W szczególności wykorzystano metody obliczeń równoległych oraz metody automatyzacji procesu wczytywania funkcji Eliashberga.

Środowisko numeryczne służące do obliczania wartości parametrów termodynamicznych anizotropowego stanu nadprzewodzącego zostało schematycznie zaprezentowane na



Rysunek 1.5: Schemat środowiska numerycznego służącego do wyznaczania wielkości termodynamicznych stanu nadprzewodzącego w ramach wielopasmowego formalizmu Eliashberga.

rysonku 1.5.

Pierwszym parametrem wejściowym jest macierz oddziaływania elektron-fonon $[\lambda]_{\alpha\beta}$ o elementach $\lambda^{(\alpha\beta)}$. Służy ona do wyznaczania macierzy sprzężenia dla parametrów porządku $([M_{\Delta}^{\alpha}]_{nm}, [M_{\Delta}^{\beta}]_{nm}, \dots)$ oraz macierzy sprzężenia dla czynników renormalizujących funkcję falową $([M_Z^{\alpha}]_{nm}, [M_Z^{\beta}]_{nm}, \dots)$.

Obliczone macierze oraz wartości początkowe rozwiązań równań Eliashberga są następnie wykorzystywane do uzyskania ścisłych postaci funkcji: $\Delta_n^{\alpha}, \Delta_n^{\beta}, \dots$ oraz $Z_n^{\alpha}, Z_n^{\beta}, \dots$.

Pod uwagę brana jest również anizotropia deparujących korelacji elektronowych $[\mu^*]_{\alpha\beta}$.

Rozwiązania równań Eliashberga na osi urojonej są analitycznie kontynuowane na oś rzeczywistą przy pomocy pakietu: moduł analitycznej kontynuacji na oś rzeczywistą. Warto zaznaczyć, że wykorzystywana jest metoda, która wymaga olbrzymiej dokładności obliczeń. Standardowo liczby reprezentowane są do 3000 miejsc po przecinku.

Funkcje $\Delta_n^\alpha, \Delta_n^\beta, \dots$ oraz $Z_n^\alpha, Z_n^\beta, \dots$ są dodatkowo wykorzystywane do wyznaczenia różnicy energii swobodnej, termodynamicznego pola krytycznego i różnicy ciepła właściwego.

Oprogramowanie napisane jest w języku C++. Wkład autora rozprawy doktorskiej w rozwój środowiska numerycznego polegał na usprawnieniu działania modułu analitycznej kontynuacji (obliczenia równoległe).

Rozdział 2

Motywacja do prowadzenia badań

Głównym celem badań prowadzonych w ramach fizyki stanu nadprzewodzącego jest uzyskanie materiału charakteryzującego się temperaturą krytyczną porównywalną z temperaturą pokojową.

Jak już o tym wspomniano, obecnie najwyższą potwierdzoną niezależnie przez wielu badaczy temperaturę krytyczną posiada związek $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+y}$, który pod ciśnieniem 31 GPa ma T_C wynoszącą 164 K [24].

Warto podkreślić, że od czasu odkrycia nadprzewodników wysokotemperaturowych opartych na miedzi (rok 1986), nie zanotowano dalszego istotnego przełomu. W przypadku miedzianów fakt ten niewątpliwie ma związek z brakiem powszechnie akceptowalnej teorii, co bardzo utrudnia ukierunkowanie badań eksperymentalnych. Jednakże ostatnio opublikowane prace sugerują istotne znaczenie nieklasycznego oddziaływania elektron-fonon związanego z potencjałem kulombowskim. W szczególności odpowiedni hamiltonian ma postać [26], [27], [28]:

$$\begin{aligned} H = & \sum_{\mathbf{k}\sigma} (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{q}} \omega_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{q}} \\ & + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}\sigma} v_{\mathbf{k}}^{(1)}(\mathbf{q}) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} (b_{-\mathbf{q}}^\dagger + b_{\mathbf{q}}) \\ & + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{q}\mathbf{l}\sigma} v_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{(2)}(\mathbf{q},\mathbf{l}) c_{\mathbf{k}-\mathbf{l}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}'+\mathbf{l}+\mathbf{q}-\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'-\sigma} (b_{-\mathbf{q}}^\dagger + b_{\mathbf{q}}), \end{aligned} \quad (2.1)$$

gdzie μ reprezentuje potencjał chemiczny, przez $v_{\mathbf{k}}^{(1)}(\mathbf{q})$ i $v_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{(2)}(\mathbf{q},\mathbf{l})$ oznaczono odpowiednio macierz dla oddziaływania elektron-fonon oraz tensor dla oddziaływania elektron-elektron-fonon.

Zupełnie inaczej wygląda sytuacja w grupie materiałów, w której stan nadprzewodzący indukowany jest przez klasyczne oddziaływanie elektron-fonon. Powszechnie wiadomo, że ich właściwości nadprzewodzące mogą być z powodzeniem wyjaśnione w ramach formalizmu Eliashberga.

Tablica 2.1: Pierwiastki i związki chemiczne analizowane w rozprawie doktorskiej.

Układ	Warunki ułatwiające powstanie wysokotemperaturowego stanu nadprzewodzącego	Metoda analizy
B ₂ C	quasi-dwuwymiarowość układu	formalizm jednopasmowy
CaC ₆	anizotropia	formalizm jedno- i trójpa-smowy
H ₂	wysokie ciśnienie, anizotropia	formalizm trójpasmowy
H	wysokie ciśnienie, brak struktury molekularnej wodoru	formalizm jednopasmowy
B ₂ H ₆	wysokie ciśnienie, prekompresja chemiczna	formalizm jednopasmowy

Należy zauważyć, że w literaturze istnieją wyniki eksperymentalne, które sugerują możliwość indukcji stanu nadprzewodzącego o wysokim T_C przez klasyczne oddziaływanie elektron-fonon. Warto w tym miejscu zwrócić uwagę na związek MgB_2 o temperaturze krytycznej wynoszącej 39,4 K [29] lub związki węgla o temperaturach krytycznych: 19,5 K, 30 K, 33 K lub 35 K, odpowiednio dla K_3C_{60} , Rb_3C_{60} , $RbCs_2C_{60}$ oraz CsC_{60} [63], [64], [65], [66].

Co ciekawe przewidywania teoretyczne w przypadku oddziaływania elektron-fonon są jeszcze bardziej optymistyczne. W szczególności zwrócono uwagę na możliwości indukcji wysokotemperaturowego stanu nadprzewodzącego w domieszkowanym grafenie [47], [48], [49], [50]. Jakkolwiek najwyższe wartości T_C oczekiwane są dla wodoru i związków wodorowanych znajdujących się pod działaniem wysokiego ciśnienia. Przykładowo dla $p = 2000$ GPa temperatura krytyczna w wodorze prawdopodobnie może osiągnąć nawet 631 K [34], [35].

W związkach wodorowanych stan nadprzewodzący tworzyć się będzie przy znacznie niższych ciśnieniach, a najwyższą wartością temperatury krytycznej charakteryzować się będzie stan nadprzewodzący w CaH_6 ($T_C = 243$ K) [67].

Uwzględniając powyższe informacje w ramach prowadzonych badań skupiono uwagę na wyznaczeniu właściwości termodynamicznych fononowo indukowanego stanu nadprzewodzącego w związkach chemicznych zawierających węgiel i wodór. Dodatkowo wzięto pod uwagę również czysty metaliczny wodór, znajdujący się pod działaniem wysokiego ciśnienia.

Badane układy fizyczne dobrano w ten sposób, by można było uwzględnić różne czynniki ułatwiające oddziaływaniami elektronowo-fononowemu indukcję fazy nadprzewodzącej o wysokiej wartości T_C . Wszystkie analizowane w pracy układy fizyczne zebrano w tabeli 2.1.

Oczywiście należy uwzględnić fakt, że nie wszystkie warunki, przy których dochodzić będzie do indukcji stanu nadprzewodzącego, prowadzić będą realnie do odpowiednio wysokiego wzrostu T_C .

Niemniej jednak ostatnie odkrycia eksperymentalne dotyczące stanu nadprzewodzącego w H_2S i H_3S opisane w publikacji [39] sugerują, że w związkach zawierających wodór prawdopodobnie można wytworzyć wysokotemperaturowy stan nadprzewodzący ($T_C \sim 150$ K oraz $T_C \sim 190$ K).

W tym miejscu należy wyraźnie podkreślić, że niekiedy w przypadku badanych układów poprawny opis właściwości stanu nadprzewodzącego wymaga uogólnienia jednopasmowego formalizmu Eliashberga ze względu na potrzebę uwzględnienia silnej anizotropii oddziaływania elektron-fonon i deparujących korelacji elektronowych. W prezentowanej rozprawie doktorskiej wpływ omawianych anizotropii na stan nadprzewodzący analizowano w ramach podejścia trójpasowego (tabela 2.1).

Rozdział 3

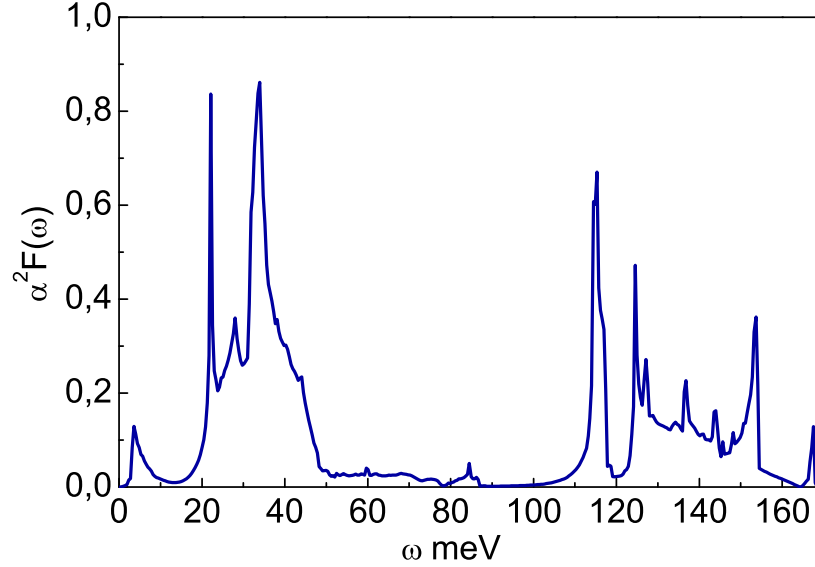
Właściwości stanu nadprzewodzącego w związku B₂C

Wyznaczono wartości parametrów termodynamicznych stanu nadprzewodzącego indukowanego przez oddziaływanie elektron-fonon w warstwie B₂C. Stwierdzono, że temperatura krytyczna może się zmieniać w zakresie od 20,4 K do 13 K dla pseudopotencjału kulombowskiego należącego do przedziału od 0,1 do 0,2. Uogólniając wyniki wykazano, że maksymalna wartość T_C w przypadku pojedynczej warstwy atomowej wynosi 25 K. Następnie dla warstwy B₂C obliczono: parametr porządku, termodynamiczne pole krytyczne i ciepło właściwe dla stanu nadprzewodzącego i normalnego. Uzyskane wyniki dowodzą, że wartości bezwymiarowych stosunków termodynamicznych: R_Δ, R_H oraz R_C odbiegają od przewidywań klasycznej teorii BCS. W szczególności: R_Δ ∈ <3,87;3,79>, R_H ∈ <0,155;0,157> oraz R_C ∈ <1,67;1,62> [51].

3.1 Uwagi wstępne

W rozdziale w ramach jednopasmowego formalizmu Eliashberga obliczone zostały wartości parametrów termodynamicznych stanu nadprzewodzącego indukującego się w pojedynczej warstwie B₂C.

Na potencjalnie interesujące właściwości nadprzewodzące rozpatrywanego układu zwrócono uwagę w 2012 roku. Na podstawie obliczeń *ab initio*, Dai i współpracownicy zasugerowali, że w pojedynczej warstwie B₂C może się indukować stan nadprzewodzący o temperaturze krytycznej wynoszącej około 20 K, a więc znacznie wyższej niż temperatura wrzenia ciekłego helu [4]. Podkreślić trzeba, że według autorów pracy [4] stosunkowo wysoka wartość stałej sprzężenia elektron-fonon w B₂C wynika z oddziaływania stanów elektronowych typu π z fononami o niskiej częstotliwości (patrz rysunek 3.1). Uzyskane w pracy [4] wyniki sugerują, że warstwa B₂C może stanowić dobry układ wyjściowy do badań nad otrzymaniem stanu nadprzewodzącego w układach niskowymiarowych o temperaturze krytycznej wyższej niż 20 K. W przypadku B₂C należy zwrócić uwagę na wszelkie modyfi-



Rysunek 3.1: Funkcja Eliashberga dla warstwy B₂C. Największy wkład do stałej sprzężenia elektron-fonon dają fonony o niskich wartościach energii $\omega < 50$ meV. Maksymalna częstość fononowa wynosi 168,41 meV [4].

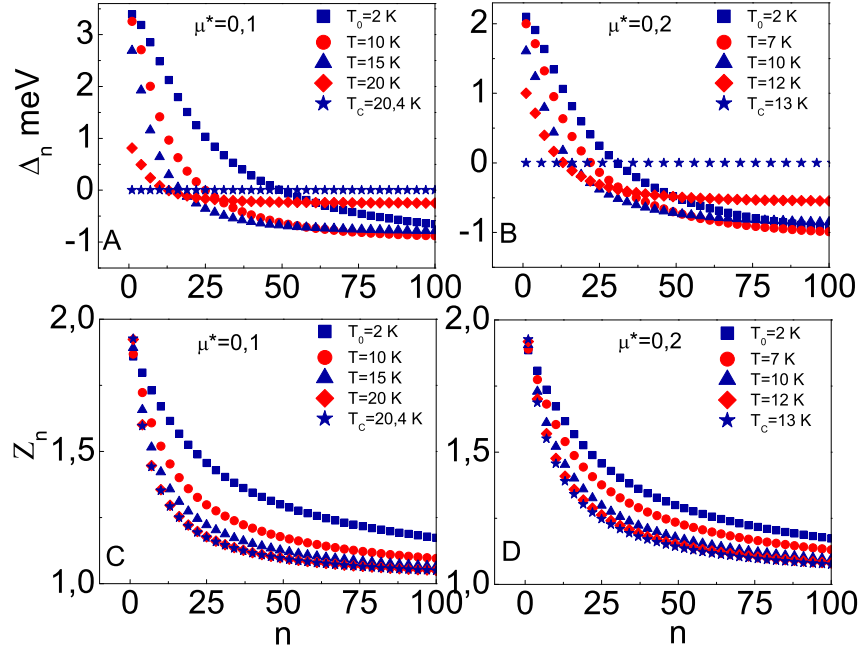
kacje prowadzące do przesunięcia pasm typu σ w kierunku poziomu Fermiego, gdyż stany elektronowe typu σ łatwo sprzęgają się z modami fononowymi o wysokiej częstości.

Należy zwrócić uwagę, że optymalizację struktury geometrycznej i wyznaczenie pasm elektronowych uzyskano w ramach metody DTF-LDA [68], [69], [70], [71]. Właściwości układu fononowego oraz sprzężenie elektron-fonon określono przy pomocy metody DFP-TLR [72].

3.2 Termodynamika stanu nadprzewodzącego

Stabilność rozwiązań równań Eliashberga uzyskano dla temperatur wyższych lub równych $T_0 = 2$ K, przy czym $M = 1100$. Właściwości termodynamiczne stanu nadprzewodzącego w warstwie B₂C wyznaczono dla pseudopotencjału kulombowskiego należącego do przedziału od 0,1 do 0,2. Należy zwrócić uwagę, że dolną granicę parametru μ^* reprezentuje liczba zazwyczaj przyjmowana w obliczeniach numerycznych odnoszących się do stanu nadprzewodzącego indukowanego przez oddziaływanie elektron-fonon. Z drugiej strony, górną granicę rozpatrywanego przedziału oszacowano na podstawie wzoru (1.18). Mianowicie, biorąc pod uwagę strukturę elektronową B₂C, można przyjąć $\omega_e \simeq 22$ eV [4]. Standardowo charakterystyczna częstość fononowa jest rzędu Ω_{\max} . Stąd, w granicznym przypadku $\mu \rightarrow +\infty$, na podstawie wzoru (1.18), uzyskujemy: $[\mu^*]_{\max} \simeq 0,2$.

Na rysunku 3.2 zaprezentowano przykładowe rozwiązania równań Eliashberga na osi urojonej. Widać, że wraz ze wzrostem pseudopotencjału kulombowskiego wartości parametru porządku silnie maleją. Z drugiej strony, wpływ pseudopotencjału kulombowskiego



Rysunek 3.2: (A)-(B) Parametr porządku oraz (C)-(D) czynnik renormalizujący funkcję falową na osi urojonej. Przyjęto wybrane wartości pseudopotencjału kulombowskiego i temperatury. Wzięto pod uwagę 100 pierwszych wartości liczby n [51].

na czynnik renormalizujący funkcję falową jest znacznie słabszy.

W przypadku formalizmu Eliashberga związanego z osią urojoną funkcje $\Delta_{n=1}(T)$ i $Z_{n=1}(T)$ posiadają prostą interpretację fizyczną. W szczególności, jak już o tym wspomniano, $\Delta_{n=1}(T)$ z dobrym przybliżeniem wyznacza wartość połówkową przerwy energetycznej na poziomie Fermiego, natomiast $Z_{n=1}(T)$ określa masę efektywną elektronu.

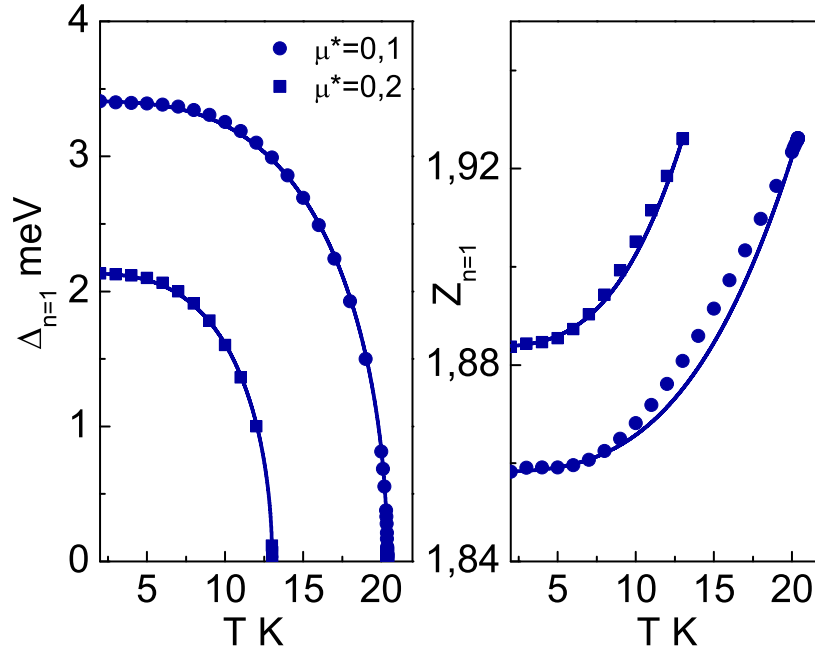
Pełną postać funkcji $\Delta_{n=1}(T)$ i $Z_{n=1}(T)$ wykreślono na rysunku 3.3.

Dla parametru porządku zaprezentowane wyniki można z bardzo dobrym przybliżeniem odtworzyć przy pomocy wyrażenia (1.23), gdzie: $\Delta_{n=1}(T_0) = -234,2(\mu^*)^2 + 57,5\mu^*$ meV oraz $\Gamma = 3,2$. Zauważmy, że teoria BCS przewiduje $\Gamma = 3$.

Czynnik renormalizujący funkcję falową można sparametryzować przy pomocy wzoru (1.24), gdzie: $Z_{n=1}(T_0) = -91,6(\mu^*)^2 + 27,7\mu^*$. Stała sprzężenia elektron-fonon, która jest potrzebna do wyznaczenia wartości $Z_{n=1}(T_C)$ wynosi 0,926.

Należy dodatkowo zwrócić uwagę, że temperatura krytyczna bardzo istotnie zależy od przyjętej wartości pseudopotencjału kulombowskiego. W rozpatrywanym przypadku T_C zmienia się w zakresie od 20,4 K do 13 K, dla $\mu^* \in \langle 0,1; 0,2 \rangle$. Z fizycznego punktu widzenia uzyskany rezultat oznacza, że nawet dla silnych deparujących korelacji elektronowych T_C jest stosunkowo wysoka.

Poniżej podano wzór, który pozwala w prosty sposób obliczyć temperaturę krytyczną dla pojedynczej warstwy B₂C. Rozpatrywane wyrażenie uzyskano modyfikując klasyczną formułę Allena-Dynesa tak, by odtwarzała ona dokładnie wyniki numeryczne otrzymane



Rysunek 3.3: Zależność pierwszej wartości parametru porządku i pierwszej wartości czynnika renormalizującego funkcję falową od temperatury dla μ^* równego 0,1 i 0,2. Symbole uzyskano na podstawie obliczeń numerycznych. Krzywe otrzymano przy użyciu wzorów (1.23) i (1.24) [51].

przy pomocy równań Eliashberga:

$$k_B T_C = f_1 f_2 \frac{\omega_{\text{ln}}}{8,79} \exp \left[\frac{-1,27(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^*(1 + 0,17\lambda)} \right]. \quad (3.1)$$

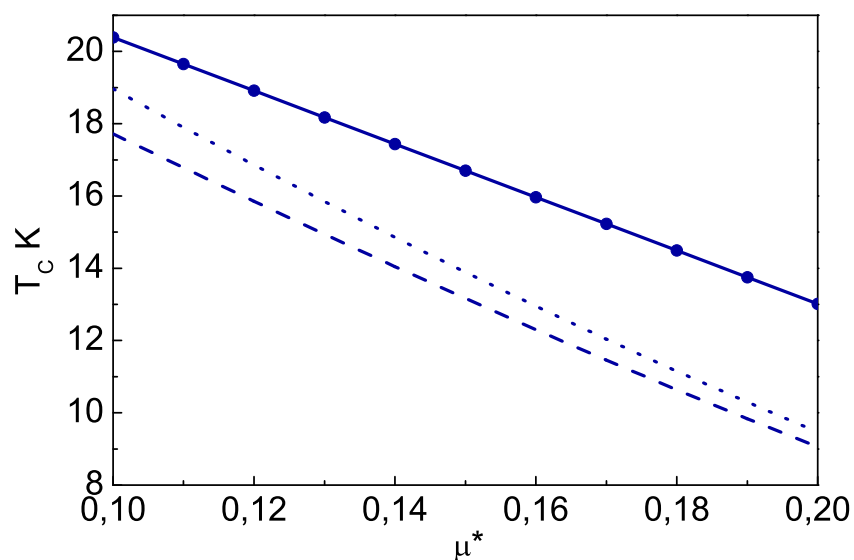
Na rysunku 3.4 zaprezentowano pełną zależność temperatury krytycznej od pseudopotencjału kulombowskiego.

Łatwo można zauważyć, że wzór (3.1) poprawnie odtwarza rezultaty numeryczne. Dodatkowo, na rysunku 3.4 wykreślono postać funkcji $T_C(\mu^*)$ otrzymaną przy użyciu klasycznego wzoru McMillana i Allena-Dynesa [58], [59]. Uzyskane wyniki dowodzą, że klasyczne wzory na T_C wyraźnie zaniżają wartość temperatury krytycznej, zwłaszcza dla wyższych wartości μ^* .

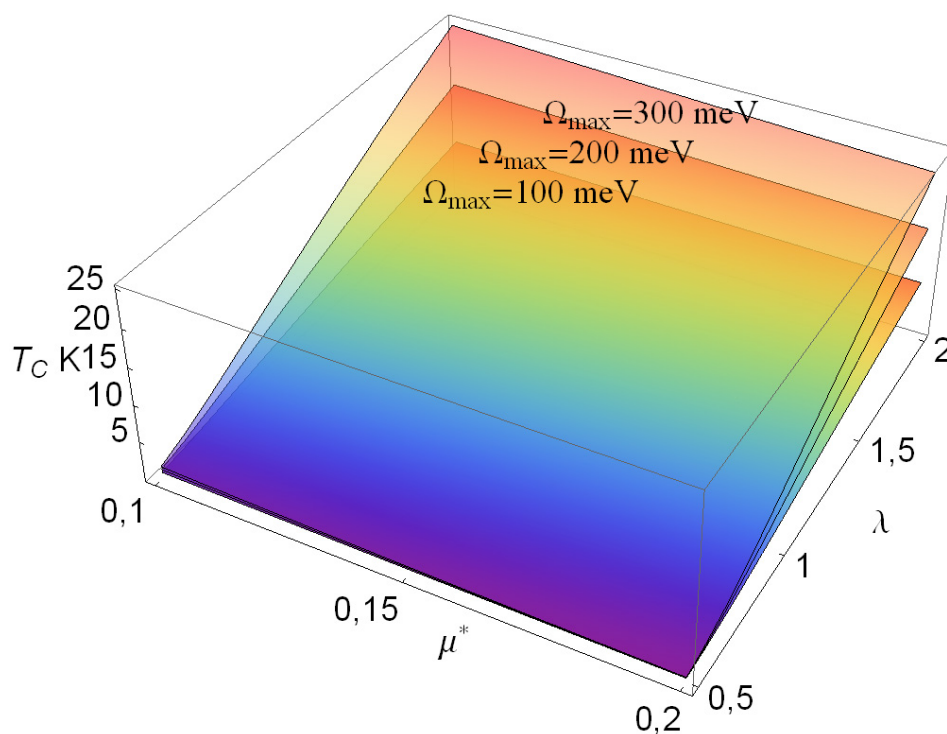
Dodatkowo można oszacować maksymalną wartość temperatury krytycznej dla stanu nadprzewodzącego indukowanego przez oddziaływanie elektron-fonon dla dowolnej pojedynczej warstwy. W tym celu wykorzystano ogólną postać funkcji Eliashberga dla układu quasi-dwuwymiarowego [73], [74]:

$$\alpha^2 F(\Omega) = \frac{\lambda}{2} \left(\frac{\Omega}{\Omega_{\text{max}}} \right) \Theta(\Omega_{\text{max}} - \Omega). \quad (3.2)$$

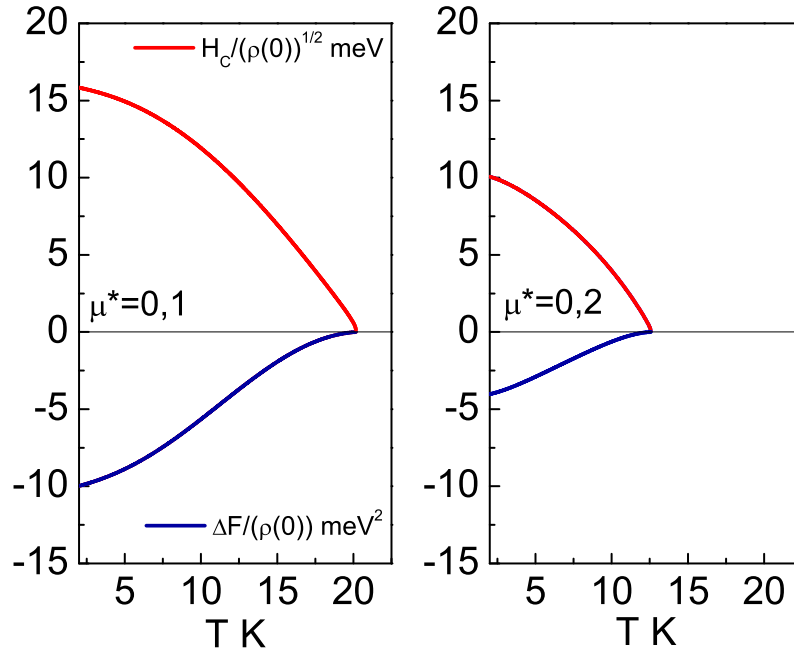
W rozpatrywanym przypadku: $\omega_{\text{ln}} = \Omega_{\text{max}}/2,718$ oraz $\sqrt{\omega_2} = \Omega_{\text{max}}/\sqrt{3}$. Stąd wzór na T_C przyjmuje postać:



Rysunek 3.4: Temperatura krytyczna w funkcji pseudopotencjału kulombowskiego. Koła odpowiadają wynikom numerycznym otrzymanym z równań Eliashberga. Linia ciągła odpowiada wartościom T_C otrzymanym przy pomocy formuły (3.1). Kropkowana i przerywana linia reprezentuje wyniki dla T_C wyprowadzone przy użyciu wzorów Allena-Dynesa i McMillana [51].



Rysunek 3.5: Temperatura krytyczna w funkcji μ^* i λ . Przyjęto wybrane wartości Ω_{\max} [51].



Rysunek 3.6: Różnica energii swobodnej oraz termodynamiczne pole krytyczne w funkcji temperatury dla wybranych wartości parametru μ^* [51].

$$k_B T_C = f_1 f_2 \frac{\Omega_{\max}}{23,89} \exp \left[\frac{-1,27(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^*(1 + 0,17\lambda)} \right], \quad (3.3)$$

gdzie: f_1 pozostaje bez zmian, natomiast funkcję f_2 należy obliczyć, korzystając z wyrażenia:

$$f_2 \equiv 1 + \frac{0,569\lambda^2}{\lambda^2 + \Lambda_2^2}, \quad (3.4)$$

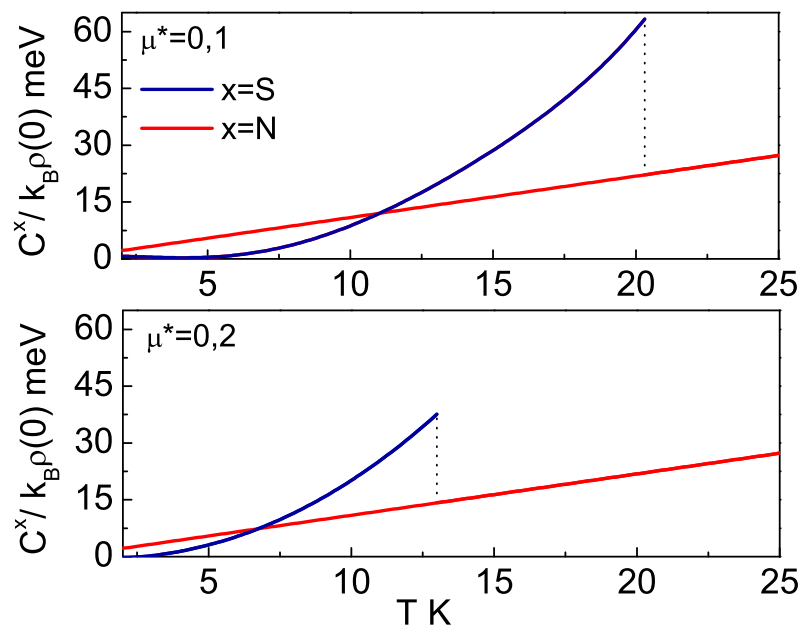
przy czym: $\Lambda_2 \equiv 3,66(1 - 2,35\mu^*)$.

Zależność temperatury krytycznej od pseudopotencjału kulombowskiego oraz od stałej sprzężenia elektron-fonon została zaprezentowana na rysunku 3.5.

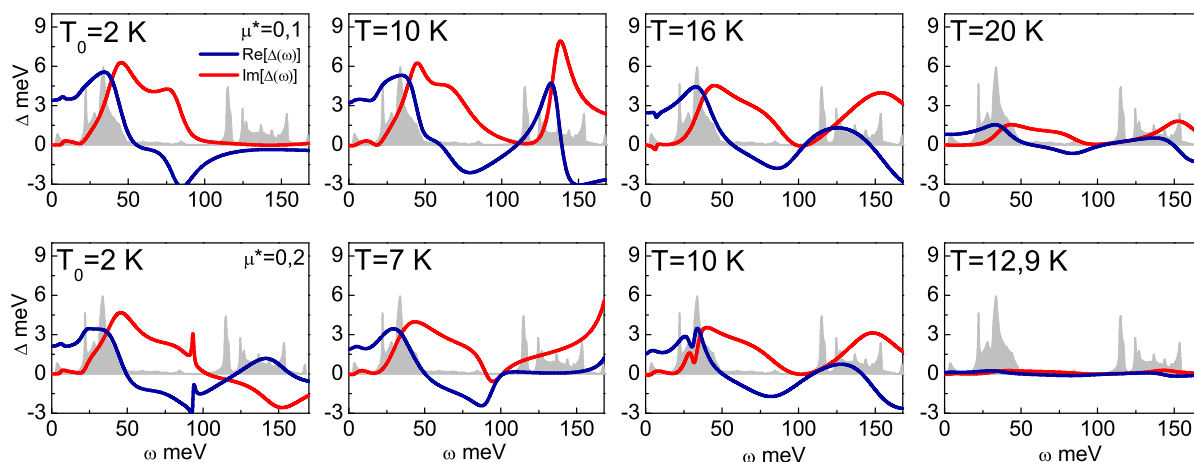
Uzyskane wyniki sugerują, że dla pojedynczej warstwy maksymalna wartość T_C wynosi 25 K, przy czym założono: $\mu^* = 0,1$, $\lambda = 2$ oraz $\Omega_{\max} = 300$ meV. Od strony fizycznej otrzymany rezultat oznacza, że w pojedynczej warstwie atomowej klasyczne oddziaływanie elektron-fonon może co najwyżej wyidukować stan nadprzewodzący o wartości T_C nieznacznie przewyższającej temperaturę wrzenia ciekłego wodoru (20,4 K).

Warto jednak zwrócić uwagę, że oddziaływanie elektron-fonon w kooperacji z innymi czynnikami może być przyczyną powstawania stanu nadprzewodzącego o znacznie wyższej wartości temperatury krytycznej niż 25 K. W szczególności należy zwrócić dużą uwagę na układy fizyczne, dla których w elektronowej gęstości stanów, blisko poziomu Fermiego, występuje osobliwość van Hove'a [75], [76], [77].

Poniżej, na podstawie rozwiązań równań Eliashberga na osi urojonej, obliczono różnicę energii swobodnej pomiędzy stanem nadprzewodzącym i normalnym [78].



Rysunek 3.7: Ciepło właściwe dla stanu nadprzewodzącego i normalnego w funkcji temperatury. Przyjęto $\mu^* = 0,1$ oraz $\mu^* = 0,2$. Skok ciepła właściwego w temperaturze krytycznej oznaczono przy pomocy pionowej linii [51].



Rysunek 3.8: Postać parametru porządku na osi rzeczywistej dla wybranych wartości T i μ^* . Zaciemniony obszar reprezentuje przeskalowaną funkcję Eliashberga ($70\alpha^2 F(\Omega)$) [51].

Otrzymane wyniki przedstawiono na dolnych panelach rysunku 3.6.

Łatwo można zauważyć, że wzrost pseudopotencjału kulombowskiego powoduje bardzo drastyczny spadek wartości bezwzględnej różnicy energii swobodnej ($[\Delta F(T_0)]_{\mu^*=0,1} / [\Delta F(T_0)]_{\mu^*=0,2} = 2,54$). Z fizycznego punktu widzenia oznacza to dużą podatność stanu nadprzewodzącego warstwy B₂C na utratę stabilności termodynamicznej wywołaną przez deparujące korelacje elektronowe.

Termodynamiczne pole krytyczne obliczono na podstawie wzoru (1.37).

Pierwiastkowa zależność pola krytycznego od różnicy energii swobodnej powoduje, że niekorzystny wpływ deparujących korelacji elektronowych na H_C jest wyraźnie mniejszy: $[H_C(0)]_{\mu^*=0,1} / [H_C(0)]_{\mu^*=0,2} = 1,59$, gdzie $H_C(0) \equiv H_C(T_0)$.

Różnicę ciepła właściwego należy obliczyć na podstawie formuły (1.38).

W dużo prostszy sposób wyznacza się wartości ciepła właściwego dla stanu normalnego (wzór (1.41)).

Na rysunku 3.7 zaprezentowano wpływ temperatury na wartość ciepła właściwego dla stanu nadprzewodzącego i normalnego.

Stwierdzono, że skok ciepła właściwego w temperaturze krytycznej ulega silnemu obniżeniu wraz ze wzrostem pseudopotencjału kulombowskiego. W szczególności, uzyskano: $[\Delta C(T_C)]_{\mu^*=0,1} / [\Delta C(T_C)]_{\mu^*=0,2} = 1,68$.

Dokładną wartość parametru porządku na powierzchni Fermiego obliczono na podstawie rozwiązań równań Eliashberga w reprezentacji mieszanej. Zauważmy, że w przypadku, gdy parametr porządku określony jest na osi rzeczywistej, przyjmuje on wartości zespolone. Z fizycznego punktu widzenia część rzeczywista parametru porządku determinuje szerokość połówkową przerwy energetycznej na powierzchni Fermiego. Z drugiej strony część urojona parametru porządku określa efekty tłumienia [79].

Na rysunku 3.8 przedstawiono postać części rzeczywistej i urojonej parametru porządku na osi rzeczywistej. Wybrano przykładowe wartości temperatury i pseudopotencjału kulombowskiego. Dodatkowo na rozpatrywanym rysunku wykreślono kształt przeskalowanej funkcji Eliashberga.

Można zauważyć, że dla małych wartości ω niezerowa jest tylko część rzeczywista parametru porządku. Przy wyższych częstościach uwidaczniają się silne efekty tłumienia, które modelowane są przez część urojoną funkcji $\Delta(\omega)$. Należy dodatkowo podkreślić, że widoczna jest również wyraźna korelacja pomiędzy przebiegiem funkcji Eliashberga i przebiegiem parametru porządku.

Fizyczną wartość parametru porządku należy obliczyć na podstawie równania (1.47).

W przypadku najbardziej interesującym fizycznie ($T = T_0$) uzyskano $\Delta(0) \equiv \Delta(T_0) \in \langle 3,41; 2,13 \rangle$ meV dla $\mu^* \in \langle 0,1; 0,2 \rangle$.

W ostatnich akapitach rozdziału zwrócono uwagę na fakt, że wyznaczone funkcje termodynamiczne pozwalają na obliczenie bezwymiarowych stosunków: R_Δ , R_H oraz R_C . Uzyskane rezultaty dowodzą, że rozpatrywane parametry odbiegają od przewidywań teo-

rii BCS [11]. W szczególności, dla warstwy B₂C otrzymano: $R_{\Delta}(\mu^*) \in \langle 3,87; 3,79 \rangle$, $R_H(\mu^*) \in \langle 0,155; 0,157 \rangle$ oraz $R_C(\mu^*) \in \langle 1,67; 1,62 \rangle$, gdzie $\mu^* \in \langle 0,1; 0,2 \rangle$.

Należy podkreślić, że różnice pomiędzy przewidywaniami teorii BCS a wynikami uzyskanymi w ramach formalizmu Eliashberga wynikają z faktu istnienia efektów silno-sprężeniowych i retardacyjnych w warstwie B₂C. W najprostszym przypadku efekty te można oszacować przy pomocy parametru: $r \equiv k_B T_C / \omega_{\ln}$. Dla związku B₂C uzyskano: $r(\mu^*) \in \langle 0,006; 0,004 \rangle$. W granicy BCS otrzymujemy: $r = 0$.

3.3 Dyskusja wyników

W rozdziale wyznaczono najistotniejsze parametry stanu nadprzewodzącego indukującego się w pojedynczej warstwie B₂C. Wymagane obliczenia przeprowadzono w ramach jednopasmowego formalizmu Eliashberga.

Stwierdzono, że temperatura krytyczna może się zmieniać w zakresie od 20,4 K do 13 K dla $\mu^* \in \langle 0,1; 0,2 \rangle$. Następnie wykazano, że górna granica T_C dla pojedynczej warstwy atomowej wynosi około 25 K.

Pozostałe funkcje termodynamiczne pozwoliły na obliczenie wartości bezwymiarowych stosunków R_{Δ} , R_H oraz R_C . Udowodniono, że rozpatrywane parametry przyjmują wartości różniące się od wyników przewidywanych przez klasyczną teorię BCS. Od strony fizycznej uzyskany rezultat ma związek z występowaniem znacznych efektów silnosprężeniowych i retardacyjnych w warstwie B₂C.

Podkreślić trzeba, że omówione wyniki otrzymano przy założeniu braku istnienia osobliwości van Hove'a w elektronowej gęstości stanów blisko poziomu Fermiego. Stąd poszukiwanie układów węglowych (quasi-dwuwymiarowych) z odpowiednio ułożoną osobliwością van Hove'a wydaje się być bardzo obiecującym kierunkiem badań.

Na uwagę zasługuje fakt, że w rozpatrywanym przypadku wartość temperatury krytycznej powinna zostać obliczona przy pomocy wzoru [76], [80]:

$$k_B T_C = \frac{ab_2}{Z} e^{-\frac{1}{\lambda_{eff}}}, \quad (3.5)$$

gdzie efektywna stała sprzężenia elektron-fonon ma postać:

$$\frac{1}{\lambda_{eff}} \equiv \left[\ln^2 \left(\frac{W}{b_2} \right) + \ln^2(2a) - \frac{2}{\lambda_1} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.6)$$

oraz

$$\frac{1}{\lambda_1} \equiv \frac{Z}{\lambda b_1} + 1 + \frac{2}{\pi} \left[\ln \left(\frac{Z\Omega_{\max}}{b_2} \right) i_1 \left(\frac{W}{Z\Omega_{\max}} \right) + i_2 \left(\frac{W}{Z\Omega_{\max}} \right) \right]. \quad (3.7)$$

Parametry liczbowe wynoszą odpowiednio: $a = 1,13$, $b_1 = -0,04687t^{-1}$ oraz $b_2 = 21,17796t$. Symbol t oznacza całkę przeskoju pomiędzy najbliższymi sąsiadami, a Z to wartość czynnika renormalizującego funkcję falową (w obliczeniach modelowych można

przyjąć $Z = 1 + \lambda$). Wielkość W to połówkowa szerokość pasma elektronowego.

Funkcje $i_1(x)$ - $i_2(x)$ są zdefiniowane przy pomocy szeregów:

$$i_1(x) \equiv \frac{\pi}{2} \ln(x) + \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)^2} \frac{1}{x^{2n+1}}, \quad (3.8)$$

$$i_2(x) \equiv \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)^2} \frac{1}{x^{2n+1}} \left[\ln(x) + \frac{1}{2n+1} \right] + \frac{\pi}{4} \ln^2(x) + 2K, \quad (3.9)$$

przy czym:

$$K \equiv \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{(2n+1)^3} \simeq -0,96894. \quad (3.10)$$

Przyjmując rozsądne wartości parametrów wejściowych, można wykazać [76], [80], że maksymalna temperatura krytyczna ($\mu^* = 0$) dla układów quasi-dwuwymiarowych z osobliwością van Hove'a na powierzchni Fermiego wynosi około 200 K.

Rozdział 4

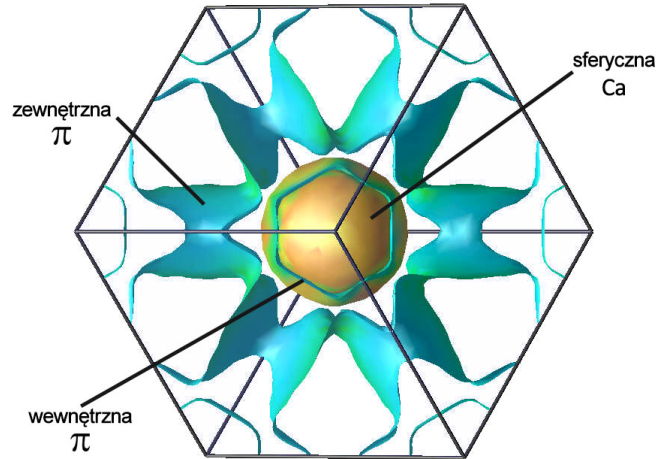
Termodynamika stanu nadprzewodzącego związku CaC_6

Właściwości fazy nadprzewodzącej w związku CaC_6 są istotnie determinowane przez anizotropię oddziaływania elektron-fonon i elektron-elektron. W prezentowanym rozdziale wyznaczono parametry termodynamiczne stanu nadprzewodzącego w CaC_6 w ramach izotropowego i anizotropowego formalizmu Eliashberga. Uzyskane rezultaty pozwoliły określić wpływ anizotropii na wartości badanych funkcji termodynamicznych. Stwierdzono, że anizotropia stałej sprzężenia elektron-fonon i pseudopotencjału kulombowskiego bardzo wyraźnie wpływa na parametr porządku i czynnik renormalizujący funkcję falową. Powyższe rezultaty oznaczają, że powinna ona być również widoczna w całkowitej znormalizowanej gęstości stanów. W przypadku termodynamicznego pola krytycznego anizotropia zaniża jego wartości w obszarze niskich temperatur. Z drugiej jednak strony nie wpływa na skok ciepła właściwego w temperaturze krytycznej [81].

4.1 Uwagi wstępne

Zazwyczaj klasyczne nadprzewodniki, w których kondensat par Coopera indukowany jest przez oddziaływanie elektron-fonon, charakteryzują się niskimi wartościami temperatury krytycznej [82]. Fakt ten znacznie ogranicza możliwość ich praktycznego zastosowania. Stąd od wielu lat podejmowane są próby znalezienia układów fizycznych, w których stan nadprzewodzący charakteryzowałby się jak najwyższą wartością T_C .

W przypadku układów o elektronowo-fononowym mechanizmie parowania istotny przełom nastąpił w roku 2001, gdy odkryto właściwości nadprzewodzące dwuborku magnezu [29]. W szczególności stwierdzono, że wysoka wartość temperatury krytycznej w MgB_2 ($T_C = 39,4$ K) wynika z istnienia dwupasmowej struktury elektronowej (pasmo σ oraz pasmo π) [83]. Warto podkreślić, że anizotropia właściwości elektronowych rozpatrywanego układu dodatkowo skutkuje znacznymi odstępstwami parametrów termodynamicz-



Rysunek 4.1: Powierzchnia Fermiego dla CaC_6 : zewnętrzna π , sferyczna Ca oraz wewnętrzna powierzchnia π [86].

nych stanu nadprzewodzącego od przewidywań teorii BCS [84].

W prezentowanym rozdziale przeanalizowane zostały parametry termodynamiczne stanu nadprzewodzącego indukującego się w związku CaC_6 [85]. Jest to nadprzewodnik o pośredniej anizotropowości i temperaturze krytycznej wynoszącej 11,5 K. Zauważono, że dla CaC_6 minimalna liczba efektywnych pasm elektronowych wynosi trzy [86]. Niemniej jednak, w celach porównawczych, zaprezentowano również wyniki uzyskane w ramach podejścia jednopasmowego.

Z fizycznego punktu widzenia rozróżnienia na efektywne pasma w CaC_6 dokonano ze względu na podział powierzchni Fermiego na trzy odrębne części. Wyodrębniono zewnętrzną powierzchnię π , sferyczną powierzchnię Ca i wewnętrzną powierzchnię π . Omawiany podział zaprezentowano na rysunku 4.1.

4.2 Parametry wejściowe do równań Eliashberga

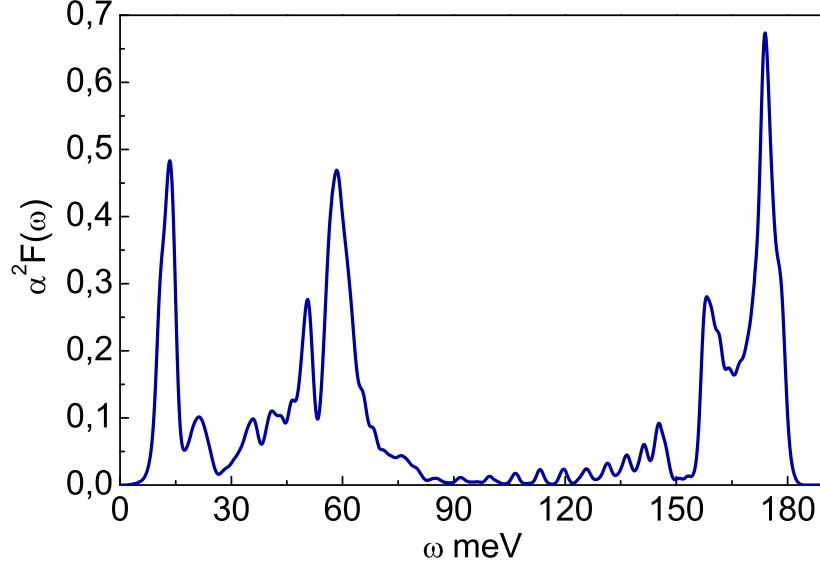
Trójpasmowe równania Eliashberga dla CaC_6 zostały rozwiązane dla 1201 częstości Matsubary ($M = 600$). Stabilne rozwiązania otrzymano dla $T \geq T_0 = 2$ K.

Standardowo równania Eliashberga posiadają dwa parametry wejściowe: funkcję Eliashberga i pseudopotencjał kulombowski. Ewentualnie funkcja Eliashberga może zostać zastąpiona odpowiadającą jej stałą sprzężenia oraz charakterystyczną częstością fononową.

W przypadku jednopasmowym do opisu własności stanu nadprzewodzącego w związku CaC_6 wykorzystano funkcję Eliashberga obliczoną w pracy [87]. Jej postać zaprezentowano na rysunku 4.2.

Odpowiadająca jej wartość stałej sprzężenia wynosi: 0,831. Maksymalna wartość częstości fononowej jest równa: 183,4 meV. Dodatkowo przyjęto $\omega_C = 10\Omega_{\max}$.

Wartość pseudopotencjału kulombowskiego została obliczona przy pomocy równania:



Rysunek 4.2: Formalizm jednopasmowy: Funkcja Eliashberga dla CaC_6 . Największy wkład do wartości stałej sprzężenia elektron-fonon wnosi obszar $\omega < 75$ meV [87].

$[\Delta_{n=1}(\mu^*)]_{T=T_C} = 0$. Warto zaznaczyć, że postać parametru porządku na osi urojonej dla wybranych wartości μ^* została przedstawiona na rysunku 4.3 (A). Dodatkowo, rysunek 4.3 (B) prezentuje pełny przebieg funkcji $\Delta_{n=1}(\mu^*)$. Na podstawie zaprezentowanych rezultatów stwierdzono, że wartość parametru μ^* wynosi 0,21. Z fizycznego punktu widzenia jest ona stosunkowo wysoka co oznacza, że deparujące korelacje elektronowe w związku CaC_6 są istotne.

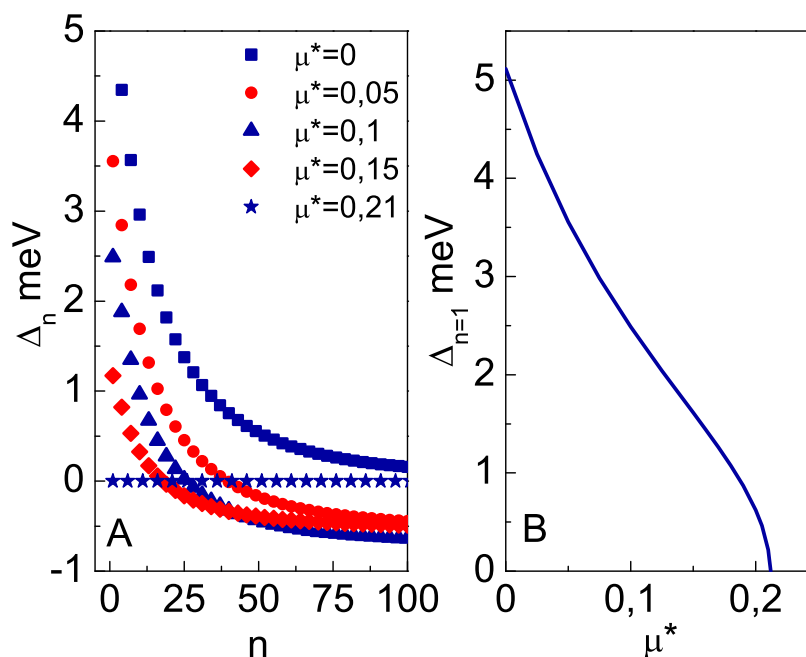
W przypadku trójpasmowym macierz stałych sprzężenia elektron-fonon została wyznaczona numerycznie w pracy [86]. W szczególności, otrzymano:

$$[\lambda]_{\alpha\beta} = \begin{bmatrix} 0,286 & 0,173 & 0,223 \\ 0,518 & 0,315 & 0,425 \\ 0,382 & 0,245 & 0,303 \end{bmatrix}. \quad (4.1)$$

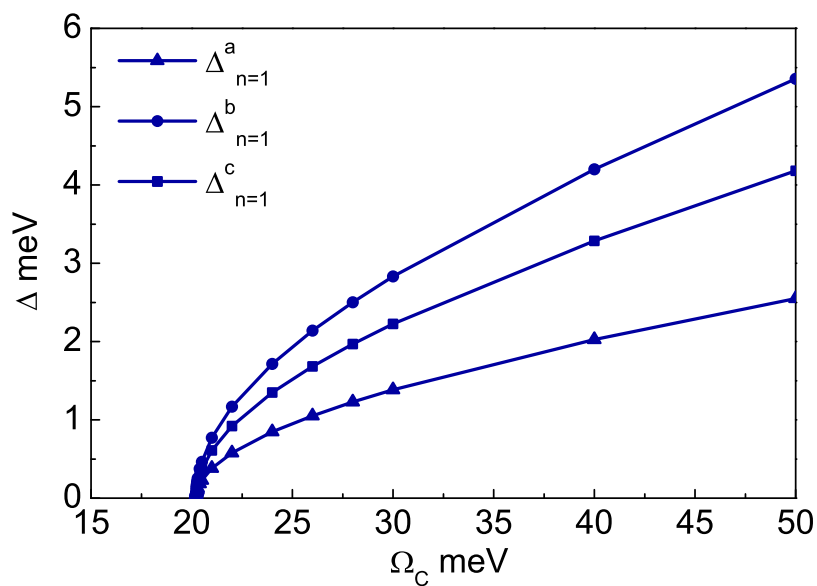
W następnym kroku obliczono macierz pseudopotencjału kulombowskiego:

$$\begin{aligned} [\mu]_{\alpha\beta} &= \mu_3^* \begin{bmatrix} \frac{\rho_a(0)}{\rho(0)} & \frac{\rho_a(0)}{\rho(0)} & \frac{\rho_a(0)}{\rho(0)} \\ \frac{\rho_b(0)}{\rho(0)} & \frac{\rho_b(0)}{\rho(0)} & \frac{\rho_b(0)}{\rho(0)} \\ \frac{\rho_c(0)}{\rho(0)} & \frac{\rho_c(0)}{\rho(0)} & \frac{\rho_c(0)}{\rho(0)} \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} 0,108 & 0,108 & 0,108 \\ 0,038 & 0,038 & 0,038 \\ 0,063 & 0,063 & 0,063 \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (4.2)$$

Warto podkreślić, że parametr μ_3^* jest równy 0,21 [88]. Natomiast wektor elektronowej



Rysunek 4.3: Formalizm jednopasmowy: (A) Postać parametru porządku na osi urojonej dla wybranych wartości pseudopotencjału kulombowskiego ($T = T_C$). Zaprezentowano wyniki dla 100 pierwszych częstotści Matsubary. (B) Zależność maksymalnej wartości parametru porządku od pseudopotencjału kulombowskiego [81].



Rysunek 4.4: Formalizm trójpasmowy: Zależność parametrów porządku od wartości charakterystycznej częstotści fononowej ($T = T_C$) [81].

gęstości stanów ma postać [86]:

$$[\rho(0)]_\alpha = \begin{bmatrix} 0,79 \\ 0,27 \\ 0,45 \end{bmatrix} \frac{\text{states}}{\text{eV} \cdot \text{cell}}, \quad (4.3)$$

gdzie: $\rho(0) = \sum_\alpha \rho_\alpha(0)$.

W ostatnim kroku, dysponując jawną postacią macierzy $[\lambda]_{\alpha\beta}$ oraz $[\mu^*]_{\alpha\beta}$, wyznaczono fizyczną wartość charakterystycznej częstości fononowej. W tym celu rozwiązano równanie: $[\Delta_{n=1}^\alpha(\Omega_C)]_{T=T_C} = 0$. W wyniku obliczeń uzyskano: $\Omega_C = 20,21$ meV. Pełną zależność parametrów $\Delta_{n=1}^\alpha$ od Ω_C zaprezentowano na rysunku 4.4.

Poniżej przedyskutowano relację pomiędzy parametrami wejściowymi dla przypadku jedno- i trójpasmowego. Należy przypomnieć, że w ramach formalizmu jednopasmowego otrzymano: $\lambda = 0,831$ oraz $\mu^* = 0,21$. Oczywiście, w opisie trójpasmowym nie dysponuje się skalarnymi parametrami wejściowymi, lecz macierzami: $[\lambda]_{\alpha\beta}$ oraz $[\mu^*]_{\alpha\beta}$. Zauważyć jednak trzeba, że przy ich pomocy można wyznaczyć wartości odpowiadające λ i μ^* . W szczególności, zgodnie z metodą zaproponowaną przez Suhla, Matthiasa i Walkera, należy w tym celu obliczyć wszystkie wartości własne rozpatrywanych macierzy i wziąć pod uwagę ich największe wartości [89]. W rozpatrywanym przypadku uzyskano: $\langle \lambda \rangle = 0,911$ oraz $\langle \mu^* \rangle = 0,21$.

Na podstawie powyższych rezultatów można zauważyć, że parametry $\langle \lambda \rangle$ i $\langle \mu^* \rangle$ z bardzo dobrym przybliżeniem odtwarzają wyniki otrzymane w ramach formalizmu jednopasmowego.

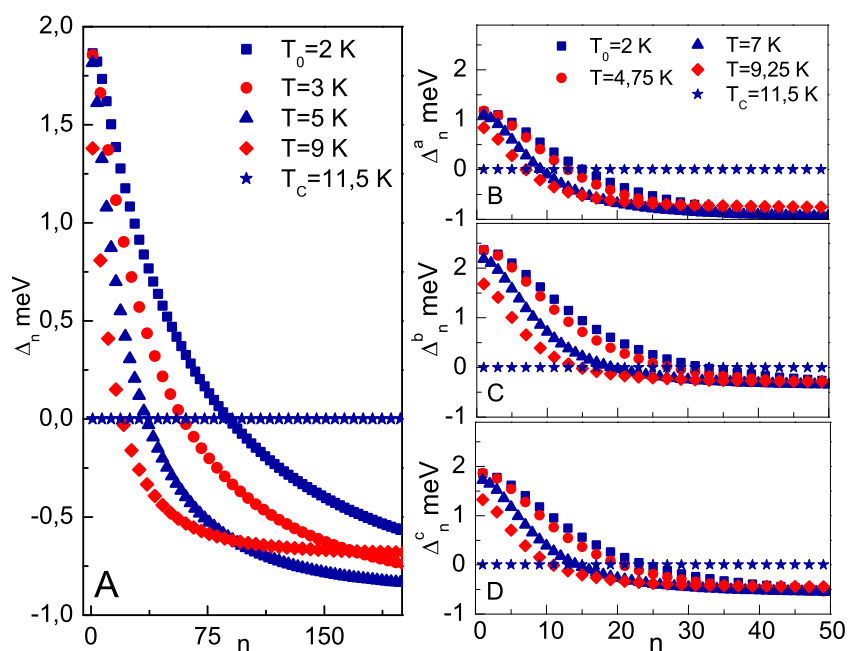
4.3 Parametr porządku

Na rysunku 4.5 wykreślono postać parametru porządku na osi urojonej dla wybranych wartości temperatury. Rysunek (A) prezentuje wyniki uzyskane w ramach podejścia jednopasmowego. Dane na rysunkach (B)-(D) otrzymano przy pomocy formalizmu trójpasmowego.

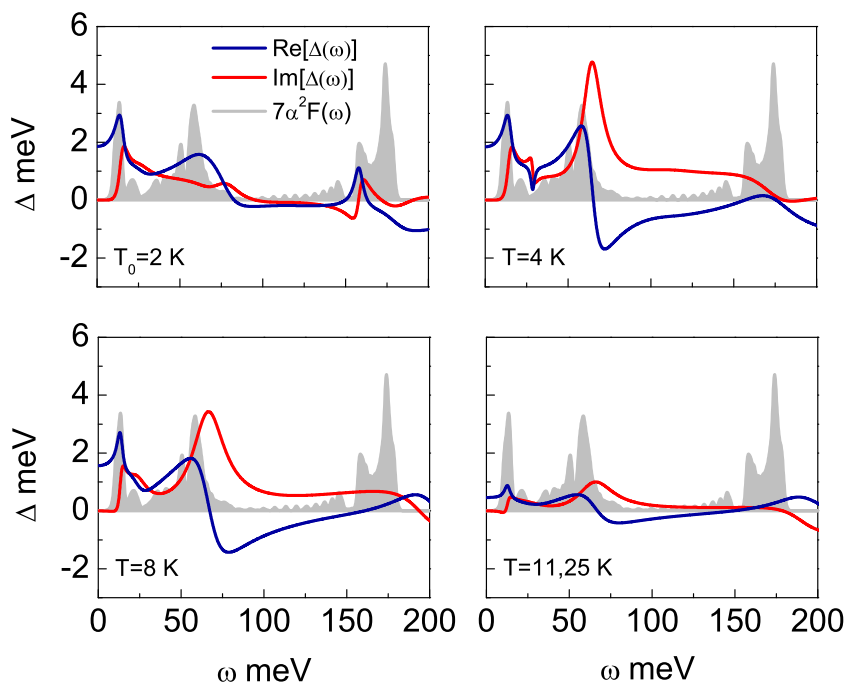
Na podstawie rysunku 4.5 można zauważyć, że parametr porządku osiąga maksimum dla $n = 1$ oraz silnie maleje wraz ze wzrostem częstości Matsubary. Oczywiście wartości parametru porządku maleją również wraz ze wzrostem temperatury.

Dokładną wartość parametru porządku można uzyskać analitycznie, przedłużając funkcję Δ_n^α na oś rzeczywistą. W prezentowanym rozdziale wykorzystano wzór (1.46) oraz $r = 20$.

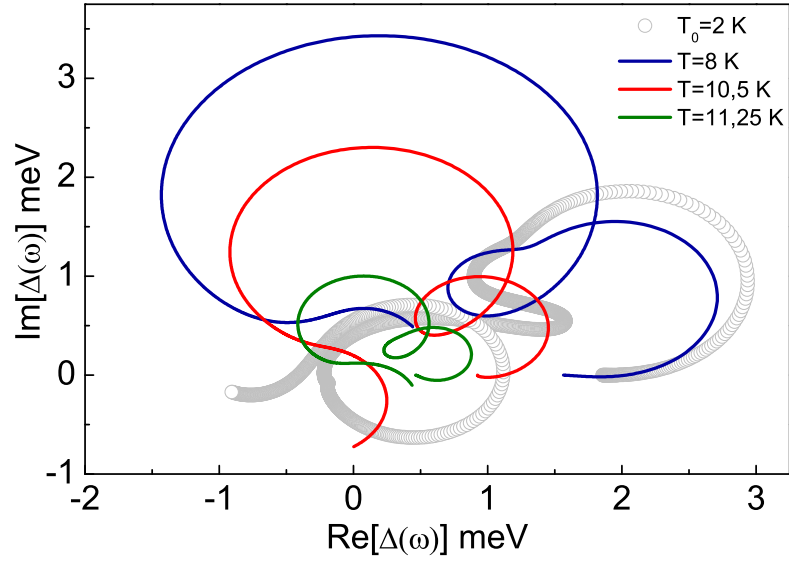
Na rysunku 4.6 zaprezentowano przebiegi parametru porządku na osi rzeczywistej uzyskane w ramach formalizmu jednopasmowego. Wzięto pod uwagę wybrane wartości temperatury. Można zauważyć, że dla niskich częstości niezerowa jest tylko część rzeczywista funkcji $\Delta(\omega)$. Dla wyższych częstości w związku CaC_6 indukują się silne efekty tłumienia,



Rysunek 4.5: Formalizm jednopasmowy: (A) Parametr porządku na osi urojonej dla wybranych wartości temperatury. Formalizm trójpasmowy: (B)-(D) Parametry porządku na osi urojonej dla wybranych wartości temperatury [81].



Rysunek 4.6: Formalizm jednopasmowy: Postać parametru porządku na osi rzeczywistej dla wybranych wartości temperatury. Dodatkowo na rysunku zaprezentowano przeskalowaną funkcję Eliashberga [81].



Rysunek 4.7: Formalizm jednopasmowy: Postać parametru porządku na płaszczyźnie zespolonej dla wybranych wartości temperatury [81].

które opisywane są przez część urojoną parametru porządku [79]. Dodatkowo na rysunku 4.6 wykreślono przeskalowaną funkcję Eliashberga. Widać wyraźnie, że funkcje $\text{Re}[\Delta(\omega)]$ oraz $\text{Im}[\Delta(\omega)]$ są istotnie skorelowane z kształtem funkcji spektralnej. Z tego powodu wartości parametru porządku warto również zaprezentować na płaszczyźnie zespolonej. Uzyskane wyniki zebrano na rysunku 4.7. Stwierdzono, że wartości parametru porządku tworzą charakterystyczne zdeformowane spirale o malejącym wraz ze wzrostem temperatury promieniu.

Należy zauważyć, że w przypadku trójpasmowym uzyskano znacznie gładze funkcje parametru porządku niż w przypadku jednopasmowym, co wynika z zastąpienia funkcji spektralnych w równaniach Eliashberga przez stałe sprzężenia i charakterystyczną częstość fononową.

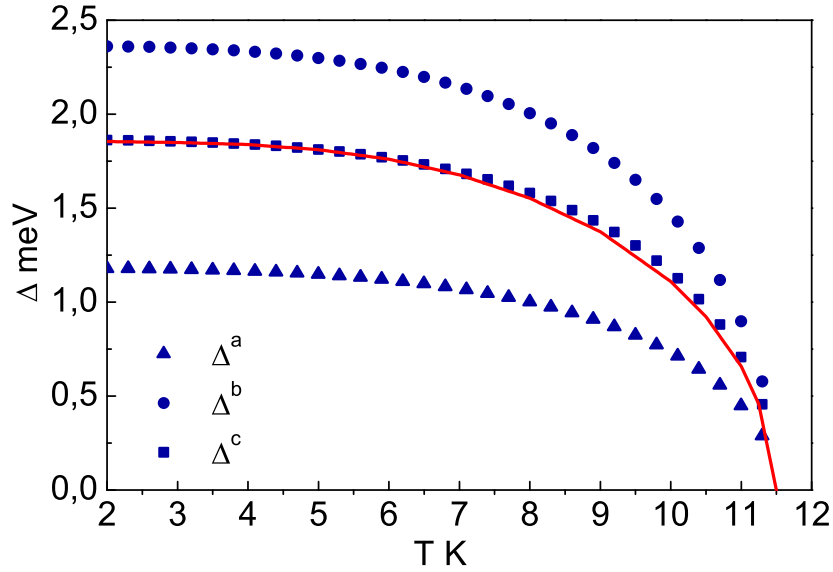
Fizyczną wartość parametru porządku dla danej temperatury obliczono na podstawie wzoru (1.47).

Uzyskane rezultaty wykreślono na rysunku 4.8. Stwierdzono, że w stanie nadprzewodzącym indukującym się w związku CaC_6 występuje bardzo silna anizotropia parametru porządku widoczna w zasadzie w całym rozpatrywanym zakresie temperaturowym.

Warto podkreślić, że zaprezentowane na rysunku 4.8 wartości parametru porządku mogą zostać obliczone przy pomocy prostego wzoru (1.48), przy czym dla przypadku jednopasmowego uzyskano: $\Delta(T_0) = 1,855$ meV.

Formalizm wielopasmowy daje: $\Delta^a(T_0) = 1,180$ meV, $\Delta^b(T_0) = 2,364$ meV, $\Delta^c(T_0) = 1,864$ meV. W obu przypadkach: $\Gamma = 7/2$.

W następnym kroku, opierając się na zaprezentowanych wynikach, oszacowano wartości bezwymiarowych stosunków: $R_\Delta^\alpha \equiv 2\Delta^\alpha(0)/k_B T_C$.



Rysunek 4.8: Wpływ temperatury na fizyczną wartość parametru porządku. Czerwoną linię uzyskano w ramach modelu jednopasmowego. Symbole prezentują wyniki podejścia trójpasmowego [81].

W przypadku jednopasmowym uzyskano $R_{\Delta} = 3,77$. Natomiast opis anizotropowy daje: $R_{\Delta}^a = 2,40$, $R_{\Delta}^b = 4,83$ oraz $R_{\Delta}^c = 3,80$.

Porównując wynik otrzymany w ramach formalizmu jednopasmowego z wartością przewidywaną przez teorię BCS, widać wyraźnie, że parametr R_{Δ} jest nieznacznie wyższy od $[R_{\Delta}]_{\text{BCS}}$. Powyższy rezultat oznacza, że efekty silnosprężeniowe i retardacyjne w związku CaC_6 nie wpływają istotnie na wartość R_{Δ} .

W ramach formalizmu Eliashberga rozpatrywane efekty można scharakteryzować ilościowo, obliczając stosunek: $r \equiv k_B T_C / \omega_{\text{ln}}$. W przypadku CaC_6 $\omega_{\text{ln}} = 27,78$ meV, stąd parametr r wynosi 0,036. Dla przypomnienia w granicy BCS równania Eliashberga przewidują $r = 0$ [90].

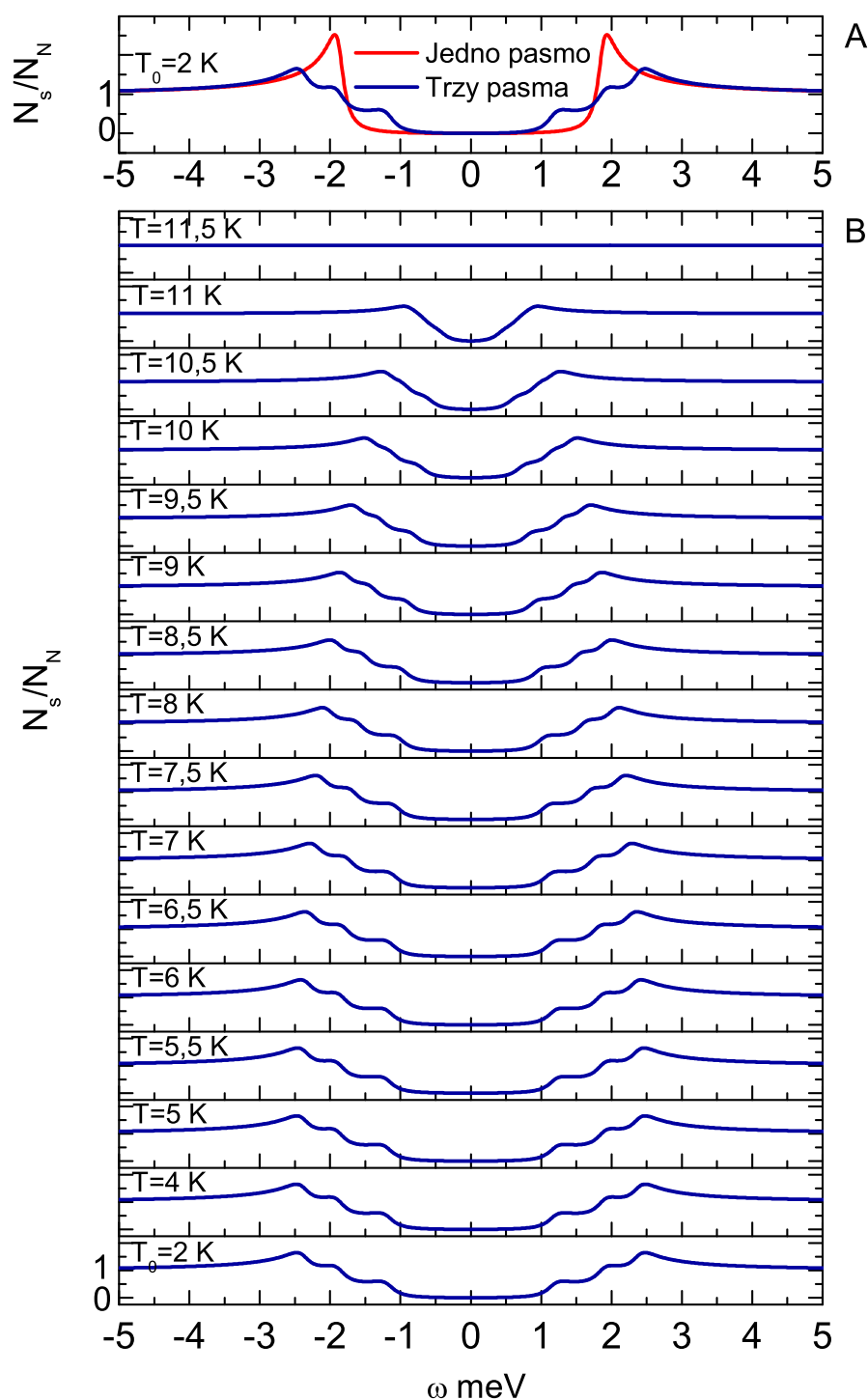
Sytuacja ulega jednak istotnej zmianie, gdy weźmie się pod uwagę anizotropię badanego układu. Na podstawie uzyskanych rezultatów łatwo można zauważyć, że R_{Δ} w paśmie a i b istotnie odbiega od $[R_{\Delta}]_{\text{BCS}}$.

Dysponując jawnymi postaciami funkcji parametru porządku, można w stosunkowo prosty sposób otrzymać wykres znormalizowanej gęstości stanów.

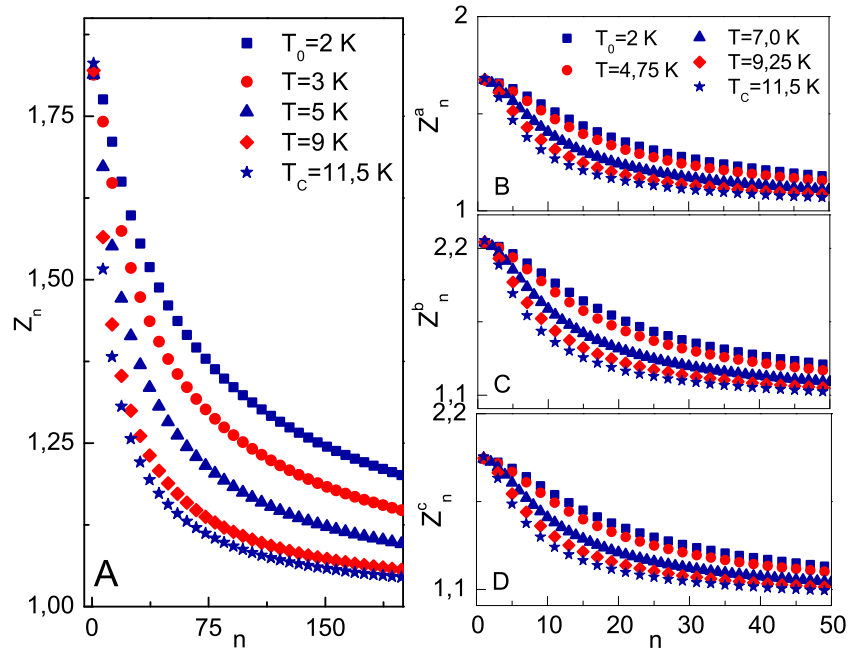
Dodatkowo dla przypadku anizotropowego przyjęto: $\chi_{\alpha} = 1/3$.

Znormalizowaną gęstość stanów dla danego pasma obliczono na podstawie wzoru (1.50).

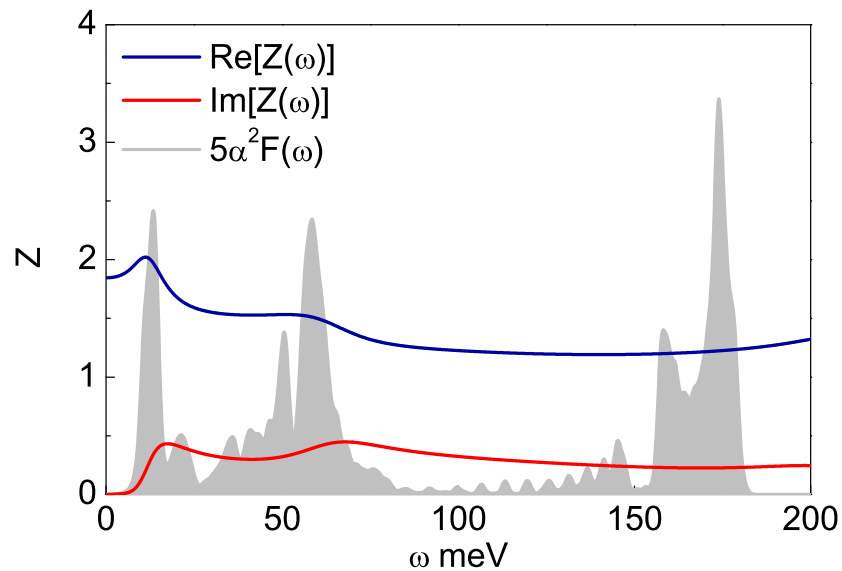
Na rysunku 4.9 wykreślono całkowitą znormalizowaną gęstość stanów obliczoną w ramach modelu jedno- i trójpasmowego. Na podstawie zaprezentowanych danych stwierdzono, że w przypadku CaC_6 anizotropia stanu nadprzewodzącego powoduje wyraźne rozszczepienie dwóch maksimów jednopasmowej funkcji gęstości stanów na sześć maksimów w przypadku trójpasmowym. Warto zwrócić uwagę, że maksima umiejscowione są w punk-



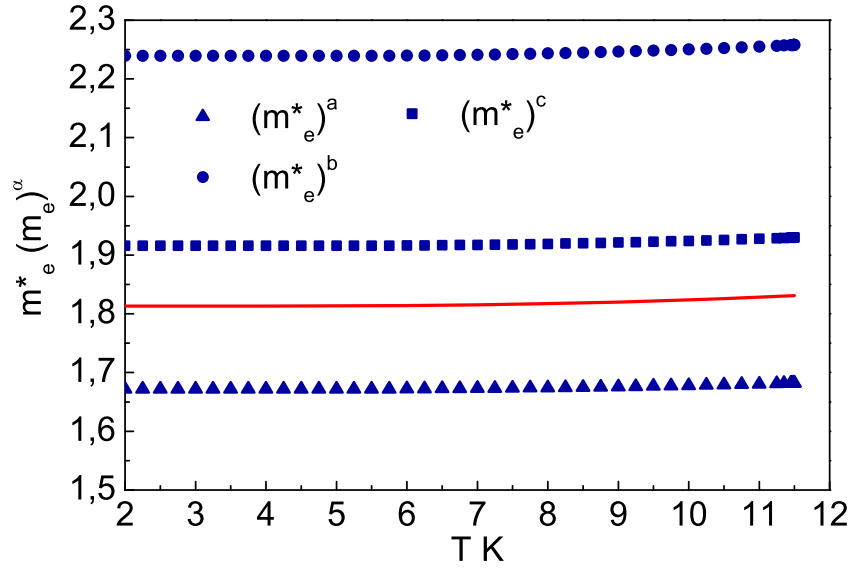
Rysunek 4.9: Formalizm jedno- i trójpasnowy: Całkowita znormalizowana gęstość stanów. (A) Porównanie wyników jedno i trójpasnowych dla najniższej rozpatrywanej temperatury. (B) Zależność całkowitej znormalizowanej gęstości stanów od temperatury dla przypadku trójpasnowego [81].



Rysunek 4.10: Formalizm jednopasmowy: (A) Postać czynnika renormalizującego funkcję falową na osi urojonej dla wybranych wartości temperatury. Formalizm trójpasmowy: (B)-(D) Postać czynników renormalizujących funkcję falową na osi urojonej dla wybranych wartości temperatury [81].



Rysunek 4.11: Formalizm jednopasmowy: Czynniki renormalizujący funkcję falową na osi rzeczywistej w temperaturze krytycznej. Dodatkowo na rysunku zaprezentowano przeskalowaną funkcję Eliashberga [81].



Rysunek 4.12: Zależność masy efektywnej elektronu od temperatury. Linie ciągłą uzyskano w ramach modelu jednopasmowego. Symbole prezentują wyniki podejścia trójpasmowego [81].

tach o wartości częstości wynoszącej $\pm\Delta^\alpha$.

4.4 Czynniki renormalizujący funkcję falową

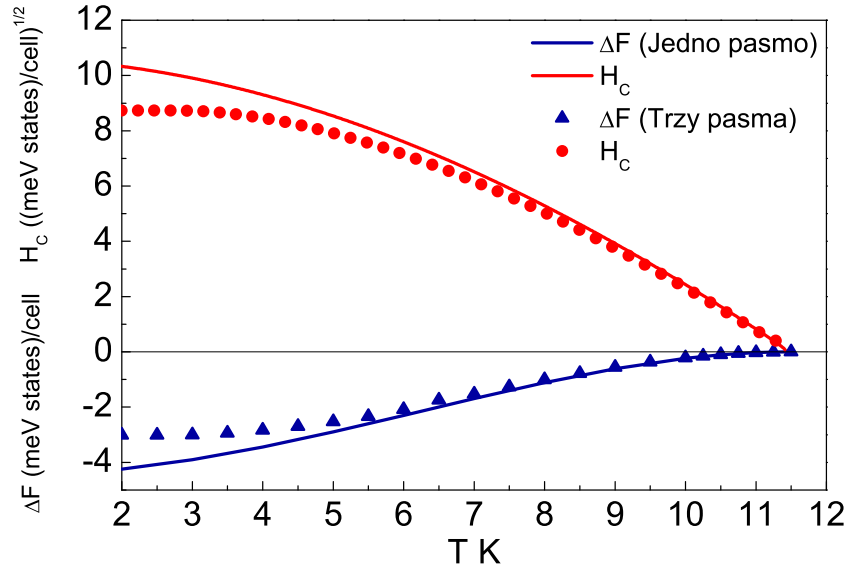
Poniżej przeanalizowano wpływ anizotropii na postać drugiego rozwiązania równań Eliashberga (czynnika renormalizującego funkcję falową).

Na rysunku 4.10 zaprezentowano czynnik renormalizujący na osi urojonej dla wybranych wartości temperatury. Podobnie jak to miało miejsce dla parametru porządku, wartości funkcji Z_n^α silnie maleją wraz ze wzrostem liczby n . Warto jednak zwrócić uwagę, że zależność temperaturowa maksymalnej wartości czynnika renormalizującego jest inna niż dla parametru porządku; funkcje $Z_{n=1}^\alpha$ nieznacznie rosną wraz ze wzrostem temperatury.

Fizyczną wartość czynnika renormalizującego można uzyskać analitycznie, kontynuując Z_n^α na oś rzeczywistą ($r = 20$).

Analizując uzyskane wyniki, stwierdzono, że zarówno w przypadku jednopasmowym jak i trójpasmowym czynnik renormalizujący bardzo słabo zależy od temperatury. W związku z powyższym, na rysunku 4.11 zaprezentowano jedynie postać funkcji $Z(\omega)$ w temperaturze krytycznej. Dodatkowo zamieszczono również wykres przeskalowanej funkcji Eliashberga. Stwierdzono, że tak jak to miało miejsce dla parametru porządku, dla niskich częstości, niezerowe wartości przyjmuje tylko część rzeczywista funkcji $Z(\omega)$. Dla wyższych częstości zarówno $\text{Re}[Z(\omega)]$ jak i $\text{Im}[Z(\omega)]$ charakteryzują się skomplikowanymi przebiegami, przy czym kształty rozpatrywanych funkcji są wyraźnie skorelowane z kształtem funkcji Eliashberga.

W ramach teorii Eliashberga masę efektywną elektronu $(m_e^*)^\alpha$ należy obliczyć przy



Rysunek 4.13: Zależność energii swobodnej i termodynamicznego pola krytycznego od temperatury. Linię ciągłą uzyskano w ramach modelu jednopasmowego. Symbole prezentują wyniki podejścia trójpasmowego [81].

pomocy wzoru (1.51).

Na rysunku 4.12 przedstawiono pełną zależność masy efektywnej elektronu od temperatury dla przypadku jedno- i trójpasmowego. Na podstawie zaprezentowanych danych stwierdzono, że w całym zakresie występowania stanu nadprzewodzącego anizotropia masy efektywnej elektronu jest bardzo wyraźnie widoczna. Warto również zwrócić uwagę, że najwyższą masę efektywną posiadają elektrony pasma b , co ma bezpośredni związek z dużą wartością efektywnej stałej sprzężenia dla rozpatrywanego pasma ($\lambda^b \equiv \sum_{\beta \in \{a,b,c\}} \lambda^{b\beta} = 1,258$).

W podsumowaniu należy zauważyć, że wpływ temperatury na wartość masy efektywnej elektronu można scharakteryzować analitycznie stosując wzór (1.52). W przypadku jednopasmowym uzyskano: $Z(T_0) = 1,813$ i $Z(T_C) = 1,831$. Natomiast formalizm trójpasmowy przewiduje:

$$\begin{aligned} Z^a(T_0) &= 1,672, & Z^b(T_0) &= 2,239, & Z^c(T_0) &= 1,916, \\ Z^a(T_C) &= 1,682, & Z^b(T_C) &= 2,258 & \text{oraz} & Z^c(T_C) = 1,930. \end{aligned}$$

4.5 Termodynamiczne pole krytyczne i skok ciepła właściwego

W celu wyznaczenia termodynamicznego pola krytycznego i skoku ciepła właściwego należy obliczyć różnicę energii swobodnej między stanem nadprzewodzącym a normalnym [78]. W przypadku jednopasmowym elektronowa gęstość stanów na powierzchni Fermiego wynosi: $\rho(0) = 1,50 \text{ states/eV} \cdot \text{cell}$ [91].

Uzyskane rezultaty dla różnicy energii swobodnej (przypadek jedno- i trójpasmowy)

zaprezentowano na dolnym panelu na rysunku 4.13. Można zauważyć, że anizotropia powoduje bardzo wyraźne podwyższenie wartości ΔF w zakresie niskich temperatur. W przypadku temperatur bliskich temperaturze krytycznej wyniki izotropowe i anizotropowe są praktycznie nierozróżnialne.

Wartości termodynamicznego pola krytycznego obliczono na podstawie wzoru (1.37).

Rezultaty numeryczne zaprezentowano na górnym panelu na rysunku 4.13. Ze względu na przebieg różnicy energii swobodnej wpływ anizotropii na wartości H_C jest wyraźnie zauważalny jedynie w zakresie niskich temperatur.

Na zakończenie obliczono skok ciepła właściwego w temperaturze krytycznej ($\Delta C(T_C) \equiv C^{(S)}(T_C) - C^{(N)}(T_C)$). Ze względu na fakt, że funkcja ΔF ma identyczny przebieg w pobliżu temperatury krytycznej dla przypadku jedno- jak i trójpasmowego skorzystano z wzoru (1.38).

Uzyskany rezultat najwygodniej jest zinterpretować, obliczając wartość bezwymiarowego stosunku R_C (otrzymano: 1,71). Zaprezentowany wynik oznacza, że w związku CaC_6 efekty silnosprężeniowe i retardacyjne podnoszą wartość parametru R_C w stosunku do wyniku przewidywanego przez model BCS.

4.6 Podsumowanie uzyskanych wyników

W rozdziale określono wpływ anizotropii oddziaływania elektron-fonon i elektron-elektron na wartości funkcji termodynamicznych stanu nadprzewodzącego indukującego się w związku CaC_6 .

Obliczenia numeryczne przeprowadzono w ramach izotropowego i anizotropowego (trójpasmowego) formalizmu Eliashberga.

Stwierdzono, że anizotropia bardzo wyraźnie zmienia wartości parametru porządku. W szczególności izotropowa wartość parametru porządku dla $T = T_0$ wynosi 1,855 meV. W przypadku anizotropowym minimalna i maksymalna wartość parametru porządku jest równa odpowiednio: 1,180 meV oraz 2,364 meV. Zauważono, że powyższy rezultat pociąga za sobą istotną zmianę przebiegu całkowitej znormalizowanej gęstości stanów w związku CaC_6 w stosunku do przewidywań formalizmu izotropowego.

Anizotropia oddziaływania parującego i deparującego ma dodatkowo istotny wpływ na wartość masy efektywnej elektronu. W przypadku izotropowym dla $T = T_C$ uzyskano: $m_e^* = 1,831m_e$, podczas gdy rachunki anizotropowe ustalają zakres wartości masy efektywnej od $1,682(m_e)^a$ do $2,258(m_e)^b$.

W rozdziale wykazano również, że anizotropia oddziaływań w CaC_6 obniża zauważalnie niskotemperaturowe wartości termodynamicznego pola krytycznego, z drugiej jednak strony nie ma wpływu na skok ciepła właściwego w temperaturze krytycznej.

Rozdział 5

Opis anizotropowego stanu nadprzewodzącego w wodorze pod ciśnieniem 414 GPa

W rozdziale wyznaczono wartości parametrów termodynamicznych stanu nadprzewodzącego indukującego się w metalicznym molekularnym wodorze pod działaniem ciśnienia 414 GPa ($T_C = 84$ K). Rachunki przeprowadzono w ramach trójpasmowego formalizmu równań Eliashberga. W pierwszym kroku dla wybranych wartości temperatury obliczono parametry porządku i czynniki renormalizujące funkcję falową. Stwierdzono, że bezwymiarowe stosunki R_{Δ}^{α} wynoszą odpowiednio: 5,55, 3,96 oraz 3,53. Dodatkowo wyznaczono: całkowitą zrenormalizowaną funkcję gęstości stanów, termodynamiczne pole krytyczne, różnicę energii swobodnej i różnicę ciepła właściwego. Otrzymane rezultaty znacznie odbiegają od wyników uzyskanych w ramach jednopasmowego modelu Eliashberga dla porównywalnej wartości ciśnienia ($p = 428$ GPa). W ostatnim kroku dla T_C oszacowano wartości czynników renormalizujących funkcję falową, co pozwoliło obliczyć maksymalną wartość masy efektywnej elektronu w danym paśmie. Uzyskano następujący rezultat: $(m_e^)^a = 2,99(m_e)^a$, $(m_e^*)^b = 2,10(m_e)^b$ oraz $(m_e^*)^c = 1,94(m_e)^c$ [36].*

5.1 Rozważania wstępne

Wodór jest pierwiastkiem, w którym, w zakresie wysokich ciśnień, powinien się indukować stan nadprzewodzący o bardzo wysokiej wartości temperatury krytycznej [37].

Powyższe twierdzenie najprościej jest uzasadnić, opierając się na uogólnionym wzorze teorii BCS [10], [11]:

$$k_B T_C = 1,13 \Omega_{\max} \exp \left(-\frac{1}{\lambda - \mu^*} \right). \quad (5.1)$$

W przypadku wodoru częstość Debye'a osiąga wysoką wartość ze względu na bardzo małą masę jąder atomowych tworzących sieć krystaliczną (pojedyncze protony); sprzężenie elektron-fonon jest silne z powodu braku wewnętrznych powłok elektronowych. Z kolei

deparujące korelacje elektronowe modelowane przez pseudopotencjał kulombowski nie są na tyle wysokie, by istotnie obniżyć temperaturę krytyczną [34], [60], [61], [92].

Badania nad właściwościami termodynamicznymi stanu nadprzewodzącego w wodorze trwają od wielu lat. W szczególności obliczenia *ab initio* sugerują, że wodór ulega metalizacji dla ciśnienia około 400 GPa [93]. W zakresie ciśnień od 400 GPa do 500 GPa w fazie molekularnej metalicznego wodoru powinien się indukować stan nadprzewodzący charakteryzujący się wysoką wartością temperatury krytycznej (242 K dla $p = 450$ GPa) [3]. Dodatkowo należy zwrócić uwagę, że stan nadprzewodzący w metalicznym molekularnym wodorze może być silnie anizotropowy ($p = 414$ GPa) [3]. W rozpatrywanym przypadku dokładny opis właściwości termodynamicznych możliwy jest jedynie w ramach modelu wielopasmowego [94], [95], [96].

Powyżej ciśnienia 500 GPa faza molekularna metalicznego wodoru ulega dysocjacji [93], [97], [98]. Wyniki obliczeń przeprowadzone dla metalicznego atomowego wodoru tuż powyżej ciśnienia dysocjacji ($p = 539$ GPa) również sugerują wysoką wartość temperatury krytycznej ($T_C = 357$ K); pozostałe parametry termodynamiczne bardzo znacząco odbiegają od wartości przewidywanych przez teorię BCS, co zostanie szczegółowo omówione w następnym rozdziale [99].

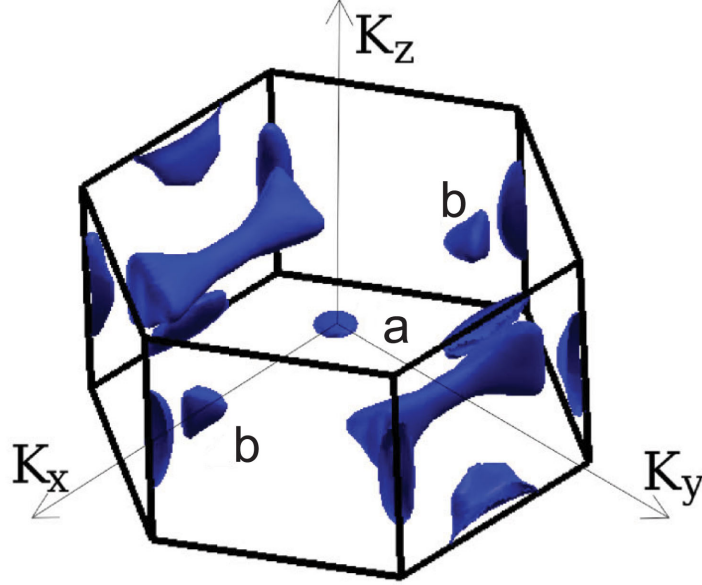
W zakresie ekstremalnie wysokich ciśnień (powyżej 1 TPa) stan nadprzewodzący był analizowany w pracach [34], [35], [100]. Stwierdzono, że dla $p = 2$ TPa temperatura krytyczna może osiągać rekordową wartość rzędu (600 – 700) K. Warto dodatkowo zaznaczyć, że dla $p = 2$ TPa stosunek przerwy energetycznej do temperatury krytycznej (R_Δ) zmienia się od 6,17 do 6,63 w zależności od przyjętej wartości pseudopotencjału kulombowskiego. Podobnie wysokie wartości parametru R_Δ można spotkać jedynie w rodzinie nadprzewodników wysokotemperaturowych zawierających miedź [27], [28], [101], [102].

5.2 Parametry wejściowe do równań Eliashberga

Do opracowania tego rozdziału przebadano stan nadprzewodzący, który może się indukować w metalicznym molekularnym wodorze pod działaniem ciśnienia 414 GPa (struktura $Cmca$). Zauważmy, że w rozpatrywanym przypadku w stanie nadprzewodzącym rozróżnia się trzy przerwy energetyczne, które związane są z różnymi częściami powierzchni Fermiego (rysunek 5.1). Pierwsza największa (tzw. przerwa a) tworzy się na dyskach wokół punktu Γ , druga przerwa (b) związana jest z bryło-podobnymi warstwami, przerwa energetyczna o najmniejszej wartości (c) istnieje w pozostałych regionach powierzchni Fermiego [3].

W związku z powyższymi wartościami parametrów termodynamicznych stanu nadprzewodzącego obliczono przy użyciu trójpasmowych równań Eliashberga.

Dla wodoru molekularnego znajdującego się pod działaniem ciśnienia 414 GPa macierz sprzężenia przyjmuje postać [3]:



Rysunek 5.1: Schemat podziału powierzchni Fermiego w molekularnym wodorze pod ciśnieniem 414 GPa [3].

$$[\lambda]_{\alpha\beta} = \begin{bmatrix} 0,14 & 0,37 & 1,45 \\ 0,20 & 0,06 & 0,82 \\ 0,11 & 0,11 & 0,71 \end{bmatrix}. \quad (5.2)$$

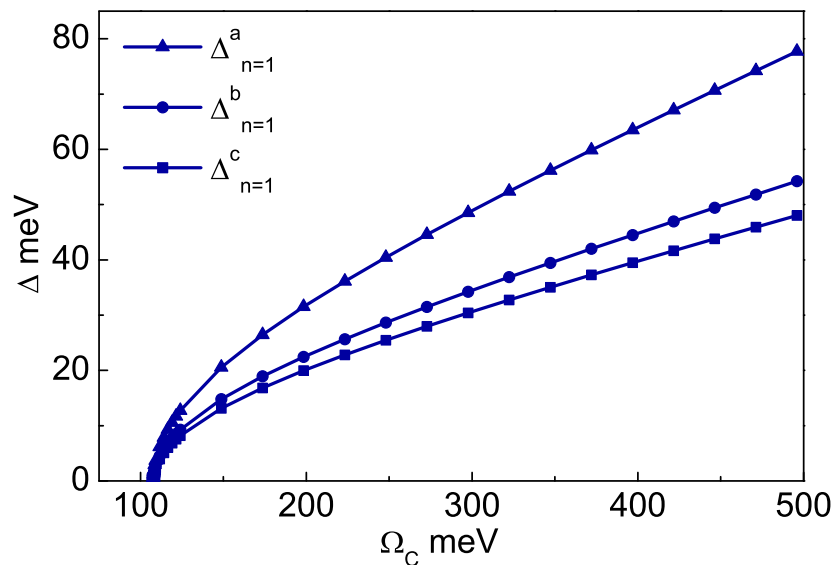
Charakterystyczna częstość fononowa została dobrana w ten sposób, by temperatura krytyczna oszacowana na podstawie równań Eliashberga zgadzała się z wartością T_C wyznaczoną przy pomocy obliczeń *ab initio*: $T_C = 84$ K [3]. W równaniach Eliashberga przyjęto $T = T_C$, a następnie zmniejszono wartość parametru Ω_C tak, by była spełniona równość: $\Delta_{n=1}^a = \Delta_{n=1}^b = \Delta_{n=1}^c = 0$. Uzyskane przebiegi zaprezentowano na rysunku 5.2. Na tej podstawie Ω_C wynosi 107,73 meV.

W wodorze odpychanie kulombowskie pomiędzy elektronami modelowane jest przy pomocy następującej macierzy [3]:

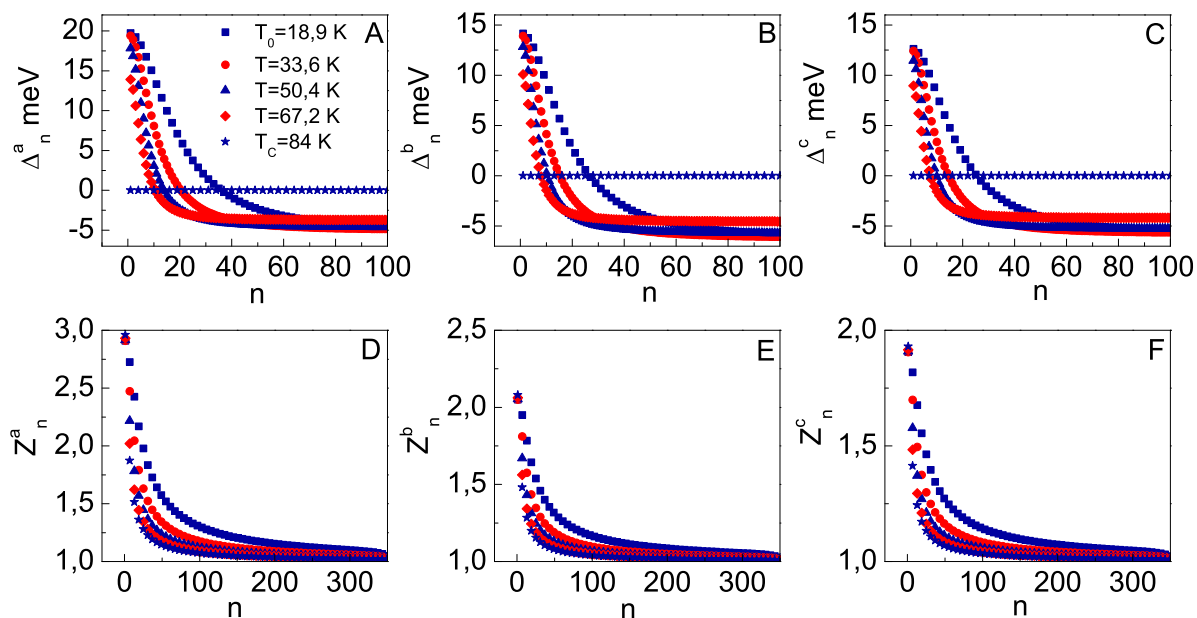
$$[\mu_{\alpha\beta}^*] = \begin{bmatrix} 0,046 & 0,010 & 0,100 \\ 0,006 & 0,046 & 0,180 \\ 0,007 & 0,025 & 0,182 \end{bmatrix}. \quad (5.3)$$

Dodatkowo przyjęto $\omega_C = 5\Omega_{\max}$, gdzie $\Omega_{\max} = 496$ meV.

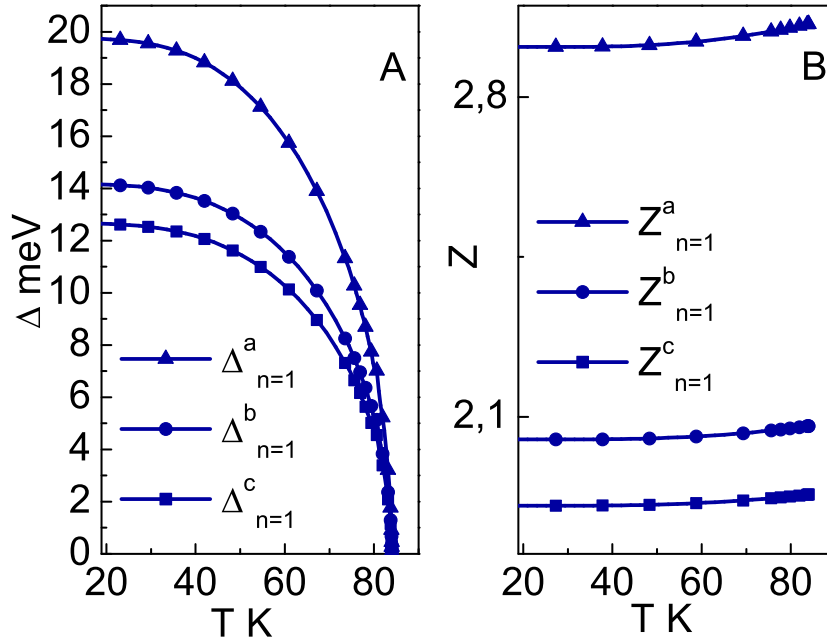
Równania Eliashberga rozwiązano dla 701 częstości Matsubary ($M = 350$). W rozpatrywanym przypadku funkcje Δ_n^α i Z_n^α są stabilne dla $T \geq T_0 = 18,9$ K.



Rysunek 5.2: Zależność maksymalnych wartości parametrów porządku od Ω_C [36].



Rysunek 5.3: (A)-(C) Wartości parametrów porządku oraz (D)-(F) czynników renormalizujących funkcję falową na osi urojonej [36].



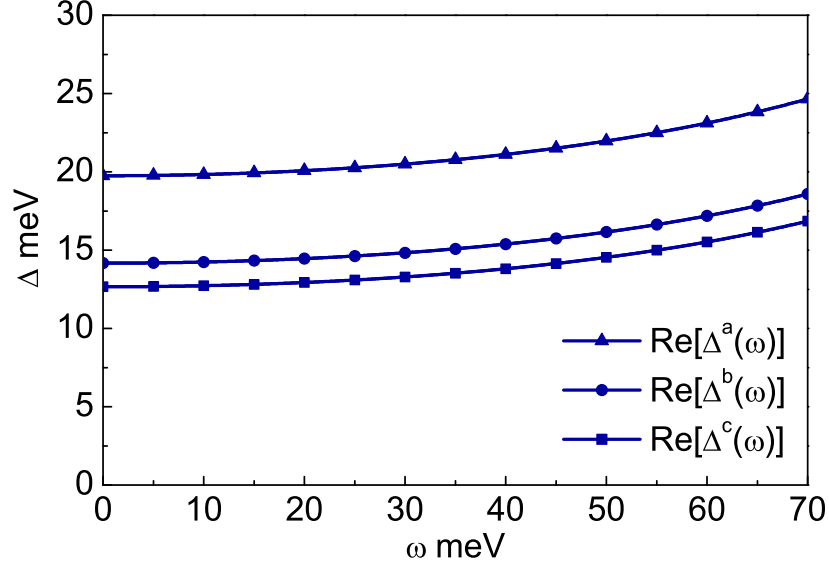
Rysunek 5.4: (A) Maksymalne wartości parametrów porządku oraz (B) maksymalne wartości czynników renormalizujących funkcję falową w zakresie temperatur od T_0 do T_C [36].

5.3 Parametry termodynamiczne anizotropowego stanu nadprzewodzącego

Na rysunku 5.3 zaprezentowano postać parametrów porządku oraz czynników renormalizujących funkcję falową na osi urojonej dla wybranych wartości temperatury. Łatwo można zauważyć, że rozpatrywane funkcje mają charakterystyczny lorentzowski kształt, przy czym parametry porządku wysycają się znacznie szybciej niż czynniki renormalizujące funkcję falową.

Temperaturową zależność funkcji Δ_n^α i Z_n^α najwygodniej jest prześledzić, wykreślając przebiegi $\Delta_{n=1}^\alpha(T)$ oraz $Z_{n=1}^\alpha(T)$ (rysunek 5.4 (A) i (B)). Zauważmy, że krzywe wykreślone na rysunku 5.4 (A) można sparametryzować przy pomocy funkcji (1.23), gdzie parametr $\Delta_{n=1}^\alpha(T_0)$ przyjmuje odpowiednio wartości: 19,73 meV, 14,15 meV oraz 12,64 meV. Natomiast wykładnik Γ wynosi 3,2. Od strony fizycznej funkcje $2\Delta_{n=1}^\alpha(T)$ z dobrym przybliżeniem odtwarzają zależność temperaturową przerw energetycznych na odpowiednich częściach powierzchni Fermiego.

Opierając się na wynikach zaprezentowanych na rysunku 5.4 (B), stwierdzono, że maksymalne wartości czynników renormalizujących funkcję falową bardzo słabo zależą od temperatury. Zwróćmy uwagę, że funkcje $Z_{n=1}^\alpha(T)$ z dobrym przybliżeniem odtwarzają wartości masy efektywnej elektronu w danym paśmie. Stąd uzyskane rezultaty dowodzą, że masa efektywna elektronów bardzo słabo zależy od temperatury w całym zakresie istnienia stanu nadprzewodzącego oraz osiąga relatywnie wysokie wartości.



Rysunek 5.5: Postać funkcji $\text{Re}[\Delta^\alpha(\omega)]$ na osi rzeczywistej. Funkcje $\text{Im}[\Delta^\alpha(\omega)]$ w rozpatrywanym obszarze częstości przyjmują wartość zero [36].

Dla $T = T_C$ uzyskane wyniki numeryczne dla czynników renormalizujących funkcję falową można porównać ze ścisłymi wynikami analitycznymi. W szczególności prawdziwy jest wzór (1.27).

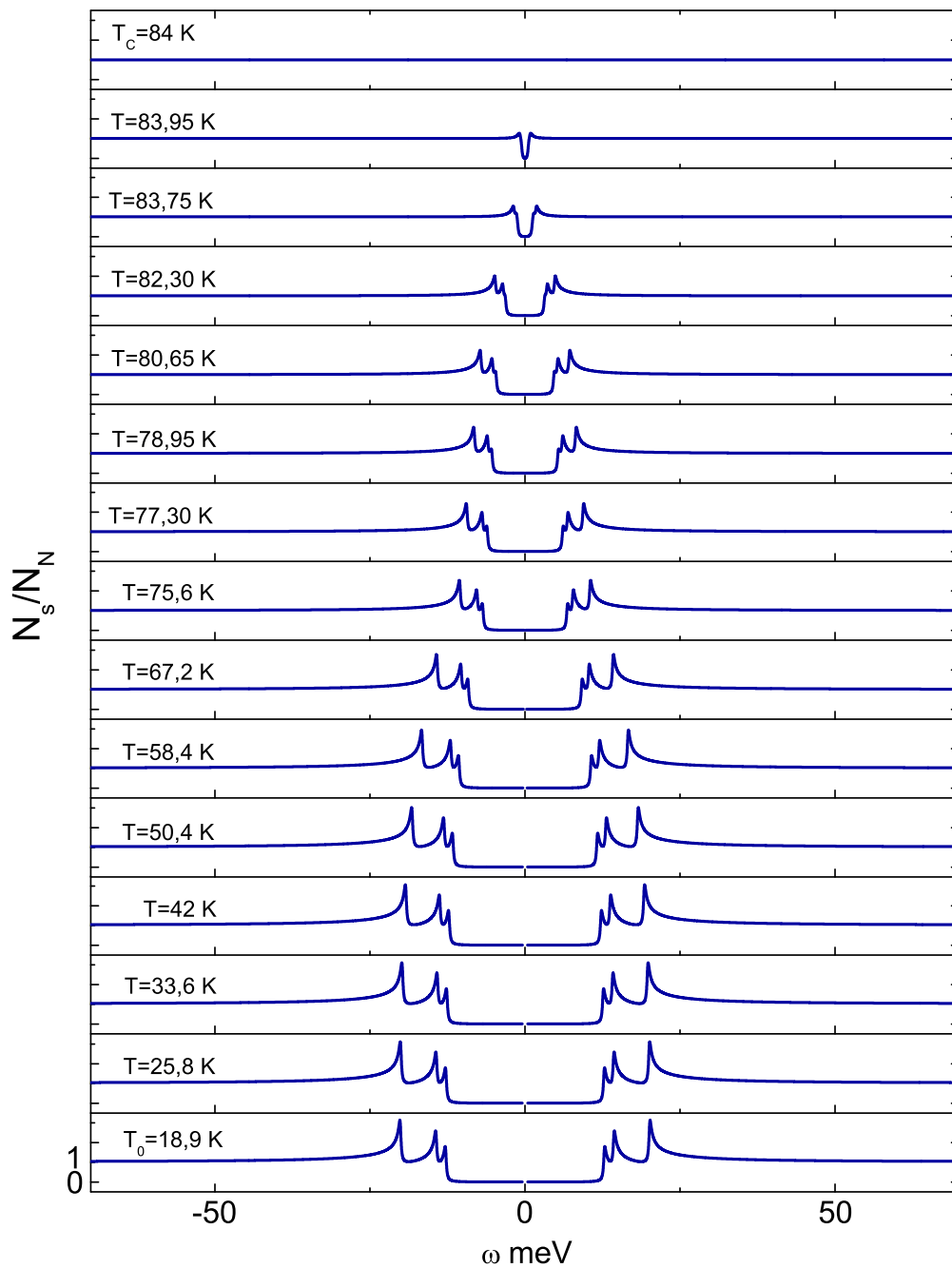
Rezultaty numeryczne mają postać: $Z_{n=1}^a(T_C) = 2,96$, $Z_{n=1}^b(T_C) = 2,08$ oraz $Z_{n=1}^c(T_C) = 1,93$. Korzystając z wzoru (1.27) można wykazać, iż podejście analityczne daje identyczne wyniki, co dowodzi wysokiej dokładności analizy numerycznej.

Dokładne fizyczne wartości parametru porządku można oszacować na podstawie znajomości funkcji parametrów porządku na osi rzeczywistej. Rozpatrywane funkcje oblicza się na podstawie wzoru (1.46), gdzie wykładnik r jest równy 7. Następnie należy rozwiązać równanie (1.47).

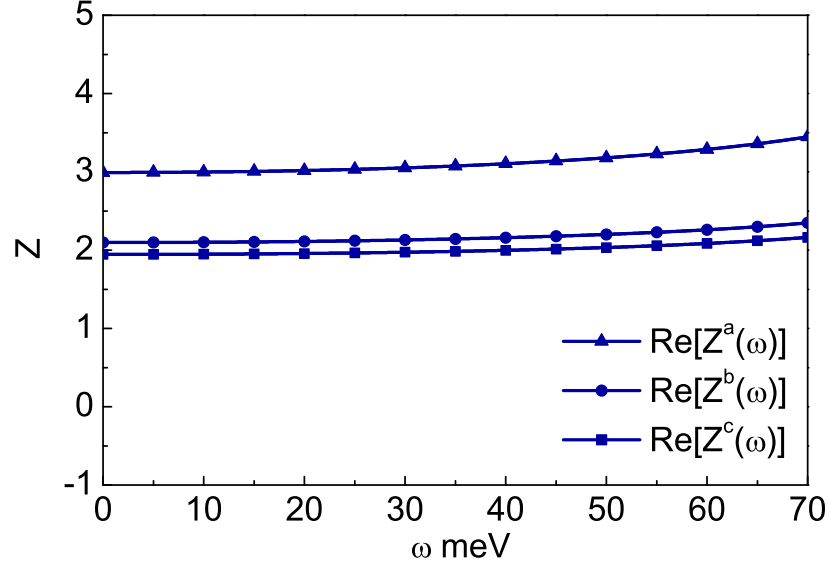
Z fizycznego punktu widzenia najbardziej interesujący wynik uzyskuje się dla najniższej rozpatrywanej temperatury. Na rysunku 5.5 zaprezentowano postać parametrów porządku dla $T = T_0$ w zakresie częstości od 0 do 70 meV. Na tej podstawie obliczono wartości bezwymiarowych stosunków R_Δ^α . Uzyskano następujące rezultaty: $R_\Delta^a = 5,55$, $R_\Delta^b = 3,96$ oraz $R_\Delta^c = 3,53$. Odnosząc się do teorii BCS [10], [11], widać szczególnie silne odstępstwo od wyniku BCS dla pasma a .

W następnym kroku, korzystając z rezultatów uzyskanych dla parametru porządku na osi rzeczywistej, wyznaczono całkowitą znormalizowaną gęstość stanów (wzór (1.49)). Dodatkowo przyjęto następujące wagi: $\chi_\alpha = 1/3$. Pasmowe znormalizowane gęstości stanów należy obliczyć na podstawie wzoru (1.50).

Postać całkowitej znormalizowanej gęstości stanów dla wybranych wartości temperatury wykreślono na rysunku 5.6. Na podstawie zaprezentowanych danych można zauważyć, że charakterystyczne maksima funkcji $N_S(\omega)/N_N(\omega)$ tworzą się w punktach $\omega = \pm\Delta^\alpha$.



Rysunek 5.6: Całkowita znormalizowana gęstość stanów w zakresie temperatur od T_0 do T_C [36].



Rysunek 5.7: Postać funkcji $\text{Re}[Z^\alpha(\omega)]$ na osi rzeczywistej. Funkcje $\text{Im}[Z^\alpha(\omega)]$ w rozpatrywanym obszarze częstości przyjmują wartość zero [36].

Kontynuując analitycznie funkcje Z_n^α na oś rzeczywistą, można wyznaczyć dokładną wartość masy efektywnej elektronu dla danego pasma. W tym celu należy skorzystać ze wzoru (1.51). Na podstawie przeprowadzonych rachunków stwierdzono, że wartości pasmowe masy efektywnej są bardzo słabo zależne od temperatury i osiągają maksimum w temperaturze krytycznej. W szczególności: $(m_e^*)^a = 2,99(m_e)^a$, $(m_e^*)^b = 2,10(m_e)^b$ oraz $(m_e^*)^c = 1,94(m_e)^c$. Pełną postać funkcji $Z^\alpha(\omega)$ dla $T = T_C$ zaprezentowano na rysunku 5.7.

Termodynamiczne pole krytyczne i ciepło właściwe należy obliczyć na podstawie różnicy energii swobodnej w stanie nadprzewodzącym i normalnym (1.36), przy czym wektor gęstości stanów na poziomie Fermiego przyjmuje postać [3]:

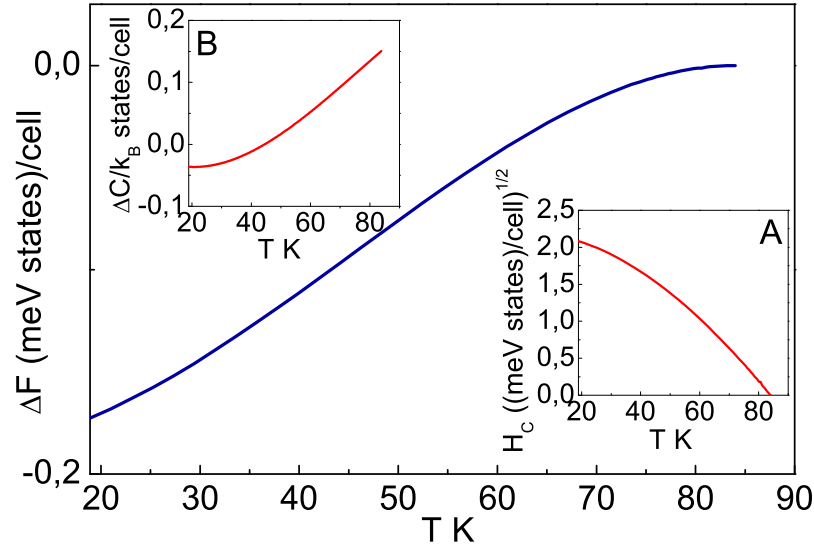
$$[\rho(0)]_\alpha = \begin{bmatrix} 0,067 \\ 0,126 \\ 0,908 \end{bmatrix} \frac{\text{states}}{\text{eV} \cdot \text{cell}}. \quad (5.4)$$

Termodynamiczne pole krytyczne należy oszacować na podstawie wzoru (1.37).

Różnicę ciepła właściwego pomiędzy stanem nadprzewodzącym i normalnym można policzyć, korzystając z wyrażenia (1.38).

Na rysunku 5.8 wykreślono zależność różnicy energii swobodnej od temperatury. Dodatkowo panele (A) i (B) prezentują postać termodynamicznego pola krytycznego i różnicy ciepła właściwego w przedziale temperatur od T_0 do T_C .

Odnosząc uzyskane wyniki do rezultatów otrzymanych w ramach modelu jednopar-



Rysunek 5.8: Różnica energii swobodnej pomiędzy stanem nadprzewodzącym a normalnym w funkcji temperatury. Panel (A) - termodynamiczne pole krytyczne w funkcji temperatury. Panel (B) - różnica pomiędzy ciepłem właściwym w stanie nadprzewodzącym a normalnym w funkcji temperatury [36].

smowego dla porównywalnej wartości ciśnienia ($p = 428$ GPa [2], [92]), stwierdzono, że omawiane funkcje przyjmują na ogół dużo wyższe wartości. W szczególności dla $T = T_0$ otrzymano: $[\Delta F]_{p=414\text{GPa}} / [\Delta F]_{p=428\text{GPa}} = 6,34$ oraz $[H_C]_{p=414\text{GPa}} / [H_C]_{p=428\text{GPa}} = 1,72$; natomiast dla temperatury krytycznej zachodzi: $[\Delta C]_{p=414\text{GPa}} / [\Delta C]_{p=428\text{GPa}} = 4,34$. Powyższa niezgodność związana jest ze zbyt dużymi przybliżeniami stosowanymi przy analizie stanu nadprzewodzącego w ramach formalizmu jednopasmowego.

5.4 Podsumowanie wyników

W rozdziale wyznaczono podstawowe parametry termodynamiczne stanu nadprzewodzącego indukującego się w metalicznym molekularnym wodorze. Wzięto pod uwagę wartość ciśnienia wynoszącą 414 GPa.

Stwierdzono, że bezwymiarowe stosunki parametrów porządku do temperatury krytycznej wynoszą odpowiednio: 5,55, 3,96 oraz 3,53. Łatwo można zauważyć, że pierwsza wartość znacznie przekracza wartość przewidywaną przez klasyczny model BCS. Zwróćmy uwagę, że wyznaczone przebiegi parametrów porządku na osi rzeczywistej pozwoliły określić całkowitą zrenormalizowaną funkcję gęstości stanów dla wybranych wartości temperatury.

Dodatkowo obliczono: termodynamiczne pole krytyczne, różnicę energii swobodnej i różnicę ciepła właściwego między stanem nadprzewodzącym a normalnym. Na podstawie uzyskanych rezultatów stwierdzono, że wartości rozpatrywanych funkcji są znacznie niedoszacowane w ramach jednopasmowego modelu Eliashberga.

W ostatniej części obliczeń wyznaczono czynniki renormalizujące funkcję falową, co pozwoliło obliczyć maksymalną wartość masy efektywnej elektronu w danym paśmie. Uzyskano następujące rezultaty: $(m_e^*)^a = 2,99(m_e)^a$, $(m_e^*)^b = 2,10(m_e)^b$ oraz $(m_e^*)^c = 1,94(m_e)^c$.

Rozdział 6

Termodynamika stanu nadprzewodzącego w wodorze tuż powyżej ciśnienia dysocjacji molekularnej

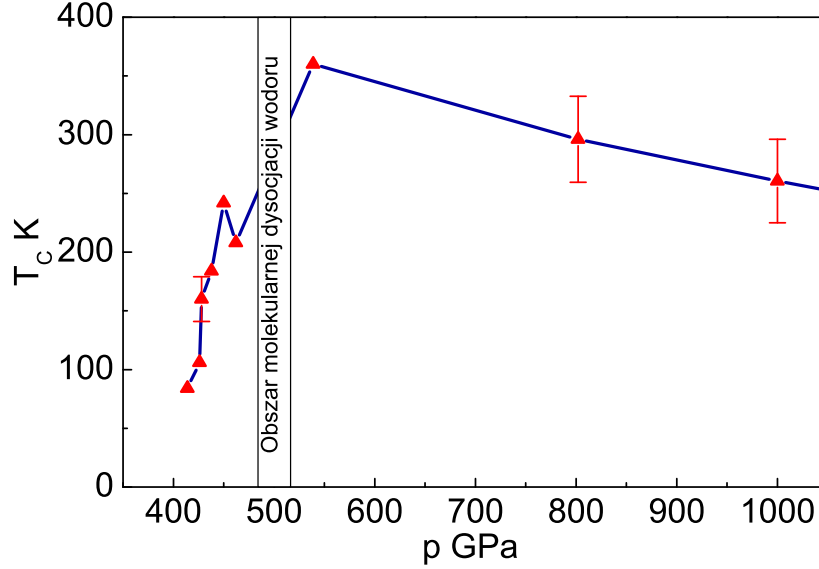
Przewidywania teoretyczne sugerują, że powyżej ciśnienia 500 GPa metaliczny molekularny wodór ulega przemianie w fazę atomową. W rozdziale przebadano właściwości stanu nadprzewodzącego indukującego się w atomowej fazie wodoru tuż powyżej przemiany molekularno-atomowej ($p = 539$ GPa). Stwierdzono, że maksymalna wartość temperatury krytycznej wynosi 357 K, przy czym przyjęto $\mu^ = 0,1$. Pozostałe parametry termodynamiczne bardzo istotnie odbiegają od wartości przewidywanych przez teorię BCS. W szczególności: $R_{\Delta} = 4,95$, $R_H = 0,126$ oraz $R_C = 2,78$. Rachunki przeprowadzono w ramach jednopasmowego formalizmu Eliashberga [99].*

6.1 Słowo wstępne

Obecnie przyjmuje się, że w zakresie ciśnień od 400 GPa do 500 GPa stabilny jest metaliczny molekularny wodór [93], [97], [98], [103]. W wyższych ciśnieniach tworzy się faza metalicznego atomowego wodoru [6], [34], [35], [100].

Poniżej omówiono wpływ dysocjacji molekularnej wodoru na wartość temperatury krytycznej stanu nadprzewodzącego. Zaprezentowano wyniki udostępnione przez doktora Artura Durajskiego [104].

Zależność temperatury krytycznej od ciśnienia dla wodoru wykreślono na rysunku 6.1, przy czym wzięto pod uwagę wartości ciśnienia od 414 GPa do 1000 GPa. Można zauważyć, że molekularna dysocjacja wodoru występuje w obszarze silnego wzrostu wartości temperatury krytycznej. Stąd analiza T_C w ramach modelu, który uwzględniałby jawnie procesy fizyczne występujące w trakcie molekularyzacji, z punktu widzenia poruszanych



Rysunek 6.1: Wpływ ciśnienia na temperaturę krytyczną w wodorze. Niedokładności T_C związane są z brany pod uwagę zakresem wartości pseudopotencjału kulombowskiego. Wykres sporządzono na podstawie wyników uzyskanych w publikacjach [2], [3], [6], [7], [8], [36], [61], [63], [92], [99], [100], [102], [105]. Rysunek pochodzi z pracy [104].

w rozdziale zagadnień, jest sprawą niezwykle interesującą.

W pierwszym przybliżeniu wartość temperatury krytycznej można obliczyć na podstawie wzoru McMillana (wzór (1.28)), przy czym przyjęto: $\mu^* = 0,1$.

Funkcję Eliashberga wyznaczono, zakładając, że jej zależność od częstości jest determinowana przez fononową gęstość stanów ($F(\Omega)$). W rozpatrywanym przypadku otrzymano:

$$\alpha^2(\Omega) F(\Omega) \simeq \alpha^2 F(\Omega), \quad (6.1)$$

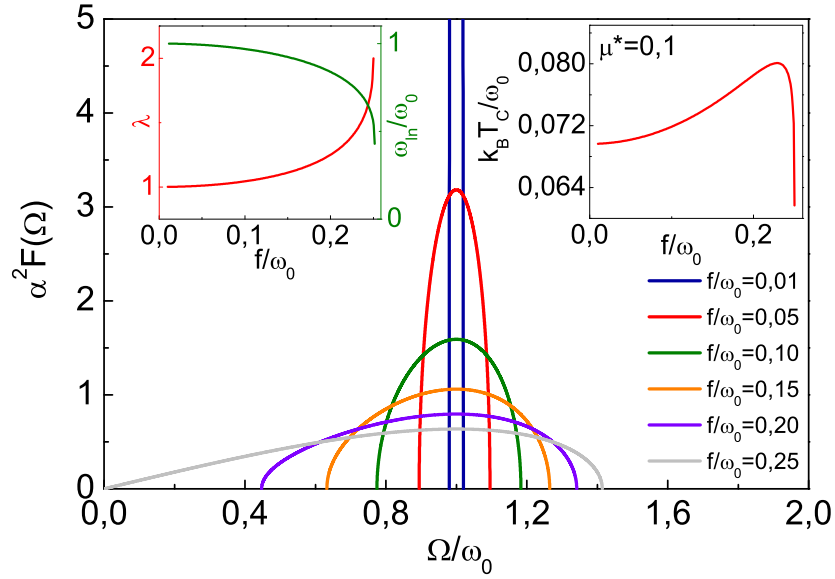
gdzie stała α^2 jest proporcjonalna do uśrednionej po powierzchni Fermiego wartości elementu macierzowego dla oddziaływania elektron-fonon.

Fononową gęstość stanów można obliczyć na podstawie wzoru: $F(\Omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} [D(\Omega)]$. Symbol $D(\Omega) \equiv \langle\langle \phi_1 | \phi_1 \rangle\rangle_{\Omega}$ reprezentuje propagator fononowy (termodynamiczna funkcja Greena), gdzie $\phi_1 \equiv b_1^\dagger + b_1$. Operator $b_1^{(\dagger)}$ anihiluje (kreuje) fonon na pierwszym atomie molekuly wodoru [82].

Propagator fononowy wyprowadzono, rozwiązując odpowiednie równanie ruchu [55], przy czym hamiltonian molekuly ma postać:

$$H = \omega_0 \sum_{j=1}^2 b_j^\dagger b_j + f (b_1^\dagger + b_1) (b_2^\dagger + b_2). \quad (6.2)$$

Wielkość ω_0 reprezentuje wartość fononowej częstości Einsteina, a f to stała sprzężenia typu położenie-położenie dwóch atomów wodoru w molekule [106].



Rysunek 6.2: Funkcja Eliashberga dla wybranych wartości f . Wstawka lewa: zależność stałej sprzężenia elektron-fonon i fononowej częstości logarytmicznej od f . Wstawka prawa: wpływ stałej sprzężenia f na wartość temperatury krytycznej. We wszystkich przypadkach przyjęto: $\alpha^2 = 0,5\omega_0$ [104].

W ramach zaprezentowanego modelu propagator fononowy można zapisać przy pomocy formuły:

$$D(\Omega) = \frac{2\omega_0}{\Omega^2 - \omega_0^2 - 2\omega_0\Sigma(\Omega)}, \quad (6.3)$$

gdzie energia własna dana jest wzorem:

$$\Sigma(\Omega) = f^2 D(\Omega). \quad (6.4)$$

Stąd:

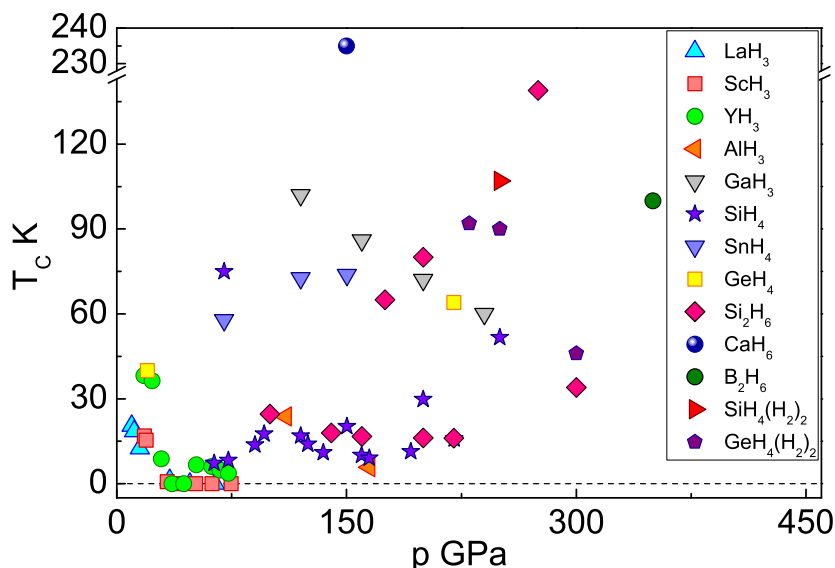
$$D(\Omega) = \frac{\Omega^2 - \omega_0^2 - \sqrt{(\Omega^2 - \omega_0^2)^2 - (4\omega_0 f)^2}}{4\omega_0 f^2}. \quad (6.5)$$

Korzystając ze wzoru (6.5) otrzymujemy funkcję Eliashberga:

$$\alpha^2 F(\Omega) \simeq \frac{\alpha^2}{4\pi\omega_0 f^2} \text{Im} \left[\sqrt{(\Omega^2 - \omega_0^2)^2 - (4\omega_0 f)^2} \right]. \quad (6.6)$$

Wykresy funkcji Eliashberga dla wybranych wartości stałej sprzężenia f zaprezentowano na rysunku 6.2. Stwierdzono, że dla $f = 0$ funkcja Eliashberga jest proporcjonalna do delty Diraca. Uwzględnienie słabego oddziaływania pomiędzy atomami wodoru powoduje pojawienie się skończonego maksimum funkcji $\alpha^2 F(\Omega)$ i nieznaczne poszerzenie jej szerokości połówkowej. Dalszy wzrost stałej sprzężenia f , wyraźnie obniża maksimum funkcji Eliashberga. Należy podkreślić, że jednocześnie funkcja $\alpha^2 F(\Omega)$ rozszerza się znacznie w kierunku niskich częstości, tracąc tym samym symetrię względem punktu $\Omega = \omega_0$.

Opisana powyżej złożona ewolucja funkcji Eliashberga generuje skomplikowany prze-



Rysunek 6.3: Przewidywane temperatury krytyczne dla związków wodorowanych. Wzięto pod uwagę wybrane wartości ciśnienia. Wyniki dla trójwodorków LaH_3 , ScH_3 , YH_3 , AlH_3 oraz GaH_3 pochodzą z prac: [107], [108] oraz [109]. Rezultaty uzyskane dla czterowodorków zostały zaprezentowane w publikacjach: SiH_4 [110], [111], [112], SnH_4 [113], GeH_4 [114]. Wyniki dla sześciowodorków i ośmiowodorków zostały uzyskane w pracach: Si_2H_6 [115], [116], Ba_2H_6 [117], CaH_6 [67], $\text{SiH}_4(\text{H}_2)_2$ [118] oraz $\text{GeH}_4(\text{H}_2)_2$ [119], [120]. Rysunek pochodzi z pracy [104].

bieg stałej sprzężenia elektron-fonon i logarytmicznej częstości fononowej.

Szczegółowy wpływ sprzężenia pomiędzy atomami wodoru na wartości λ i ω_{ln} zaprezentowano na lewej wstawce rysunku 6.2.

Wyniki numeryczne dowodzą, że wraz ze wzrostem f wartość stałej sprzężenia elektron-fonon rośnie. Z drugiej jednak strony parametr ω_{ln} maleje. Biorąc pod uwagę powyższe, temperatura krytyczna charakteryzuje się dość skomplikowanym zachowaniem (prawa wstawka na rysunku 6.2).

Dla niskich wartości parametru f (obszar atomowego wodoru) temperatura krytyczna wynosi około 70 % wartości fononowej częstości Einsteina. Następnie, wraz ze wzrostem oddziaływania pomiędzy atomami molekuly, T_C rośnie do wartości około 80 % ω_0 . W granicy silnego sprzężenia molekularnego (bardzo stabilny wodór molekularny) obserwuje się gwałtowny spadek temperatury krytycznej do wartości około 60 % fononowej częstości Einsteina.

Na podstawie zaprezentowanej analizy, można więc wysnuć jakościowy wniosek, że przejściu od stabilnej fazy molekularnej wodoru do czystej fazy atomowej towarzyszyć będzie wzrost temperatury krytycznej stanu nadprzewodzącego.

W ostatniej części rozważań zwrócono uwagę na właściwości fizyczne związków wodorowanych, w których moim zdaniem również widoczny jest wpływ dysocjacji molekularnej wodoru na wartość temperatury krytycznej. Oczywiście należy brać pod uwagę, że w roz-

patrywanym przypadku dysocjacja wodoru zachodzi we wnętrzu sieci krystalicznej obcego pierwiastka.

Na związki wodorowane skierowano uwagę w roku 2004 [37]. Zauważono wówczas, że umieszczenie wodoru we wnętrzu sieci krystalicznej innych pierwiastków może znacznie obniżyć ciśnienie metalizacji najbliższego pierwiastka ze względu na istnienie prekompresji chemicznej. Przeprowadzone, znacznie później, symulacje komputerowe wydają się potwierdzać wysuniętą hipotezę. Uzyskane w ostatnich latach wyniki zebrano na rysunku 6.3. Można zauważyć, że wysokotemperaturowy stan nadprzewodzący w rozpatrywanych związkach indukuje się przy znacznie niższych wartościach ciśnienia niż wartość ciśnienia metalizacji dla czystego wodoru, jednak najistotniejszy rezultat związany jest z faktem istnienia wyraźnego maksimum temperatury krytycznej, które występuje dla sześciowodoroków.

Moim zdaniem, próbując wyjaśnić jakościowo pochodzenie maksimum temperatury krytycznej, należy zwrócić uwagę na strukturę krystaliczną rozpatrywanych związków chemicznych. Szczególnie w tym względzie pomocne są wyniki uzyskane dla rodziny CaH_{2n} ($n = 1-6$) [67].

W pracy [67] wykazano, że wysoka wartość temperatury krytycznej występuje jedynie w związku CaH_6 ($p = 150$ GPa) o strukturze krystalicznej ($Im\bar{3}m$), w której nie obserwuje się charakterystycznej struktury molekularnego wodoru.

Również struktury krystaliczne związków Si_2H_6 i B_2H_6 nie posiadają wyraźnie wyodrębnionych molekuł wodorowych [115], [116], [117].

Z drugiej strony molekuły wodorowe można zaobserwować w związkach $\text{SiH}_4(\text{H}_2)_2$ i $\text{GeH}_4(\text{H}_2)_2$, przy czym w układach tych wartość temperatury krytycznej wyraźnie maleje [118], [119], [120].

Zbierając przytoczone fakty można przypuszczać, że maksimum temperatury krytycznej związane jest ze zjawiskiem molekularnej dysocjacji wodoru zachodzącej w obrębie sieci krystalicznej obcego pierwiastka.

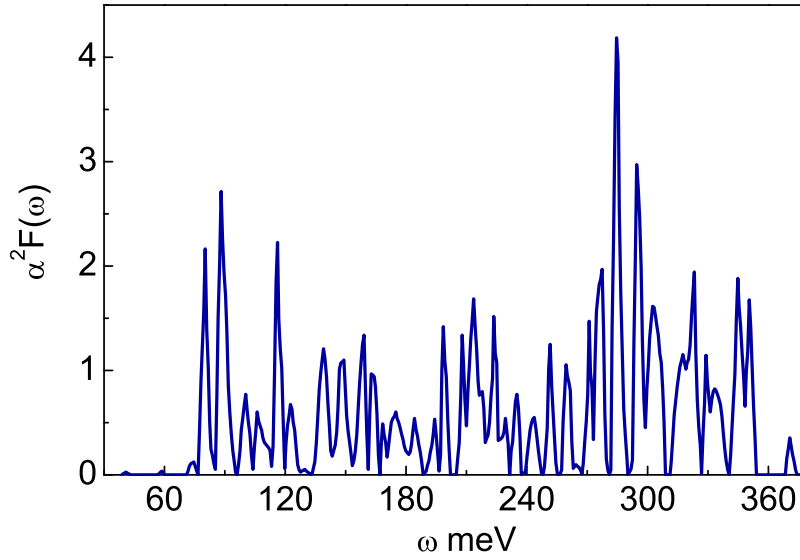
6.2 Parametry wejściowe do równań Eliashberga

W dalszej części rozdziału omówiono wszystkie istotne właściwości termodynamiczne stanu nadprzewodzącego w atomowym wodorze tuż powyżej przemiany molekularno-atomowej ($p = 539$ GPa).

Właściwości termodynamiczne stanu nadprzewodzącego przeanalizowano w ramach jednopasmowego formalizmu Eliashberga. Równania Eliashberga zostały rozwiązane numerycznie dla $M = 1100$. W rozpatrywanym przypadku stabilność rozwiązań została zapewniona dla $T \geq T_0 \equiv 15$ K.

Oddziaływanie elektron-fonon modelowane było przez funkcję Eliashberga obliczoną w pracy [6]. Jej postać zaprezentowano na rysunku 6.4.

Dodatkowo przyjęto: $\mu^* = 0,1$ oraz $\omega_C = 3\Omega_{\max}$, gdzie $\Omega_{\max} = 374,15$ meV.



Rysunek 6.4: Funkcja Eliashberga dla metalicznego atomowego wodoru ($p = 539$ GPa) [6].

6.3 Termodynamika stanu nadprzewodzącego

Rozwiązania równań Eliashberga zaprezentowano na rysunku 6.5.

Na rysunku 6.5 (A) wykreślono postać parametru porządku na osi urojonej dla wybranych wartości temperatury. Można zauważyć, że wraz ze wzrostem temperatury maleje maksymalna wartość parametru porządku oraz szerokość połówkowa rozpatrywanej funkcji. Zwrócono uwagę, że funkcja $2\Delta_{n=1}(T)$ z dobrym przybliżeniem wyznacza zależność temperaturową przerwy energetycznej na powierzchni Fermiego (patrz rysunek 6.5 (B)); przy czym $2\Delta_{n=1}(T_0) = 145$ meV.

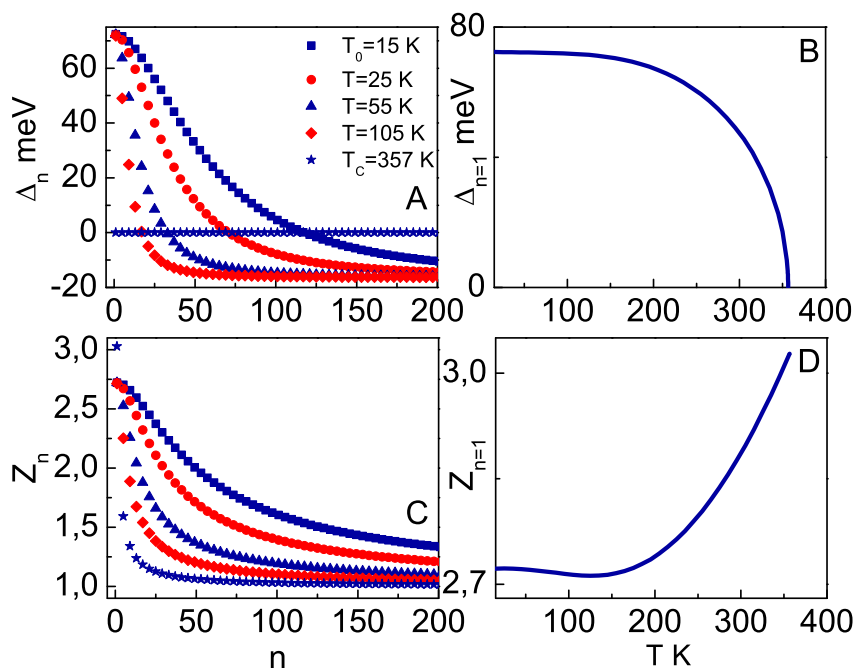
Rysunek 6.5 (B) pozwala również wyznaczyć wartość temperatury krytycznej. W rozpatrywanym przypadku otrzymano: $T_C = 357$ K.

Temperatura krytyczna dla atomowego wodoru znajdującego się pod działaniem ciśnienia 539 GPa była również obliczona w pracy [6], gdzie na podstawie zmodyfikowanego wzoru McMillana uzyskano: $T_C = 291$ K. Różnica pomiędzy zaprezentowanymi oszacowaniami jest znaczna (66 K) i wynika z bardzo przybliżonego charakteru wzoru McMillana. Pewną poprawę wyników analitycznych można uzyskać korzystając z wzoru Allena-Dynesa, który przewiduje $T_C = 337$ K. Należy jednak zaznaczyć, że wzrost wartości pseudopotencjału kulombowskiego powoduje narastanie różnicy pomiędzy dokładną wartością T_C a przewidywaniami uzyskanymi z wzoru Allena-Dynesa.

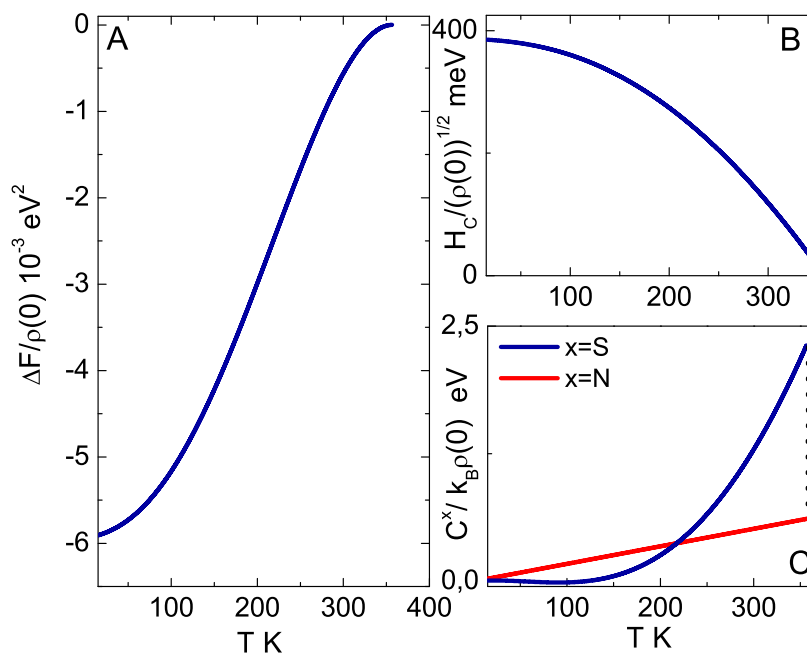
Dla zakresu wartości μ^* powyżej 0,1, dokładną wartość temperatury krytycznej można określić na podstawie zmodyfikowanej formuły (1.30):

$$k_B T_C = f_1 f_2 \frac{\omega_{\text{ln}}}{1,41} \exp \left[\frac{-1,01 (1 + \lambda)}{\lambda - \mu^* (1 + 0,2\lambda)} \right], \quad (6.7)$$

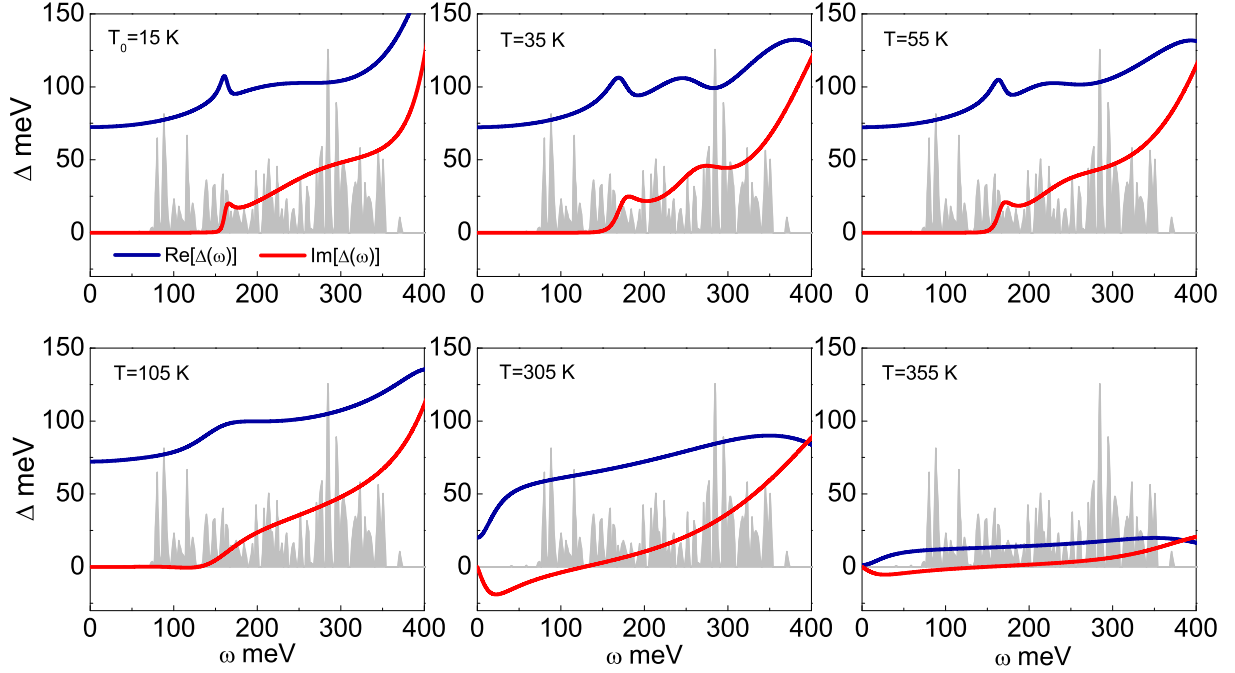
gdzie: Λ_1 i Λ_2 wchodzące do definicji funkcji korekcji mają postać: $\Lambda_1 = 2,257 (1 + 1,13\mu^*)$



Rysunek 6.5: (A) Parametr porządku na osi urojonej dla wybranych wartości temperatury; (B) Zależność $\Delta_{n=1}$ od temperatury; (C) Czynniki renormalizujące funkcję falową na osi urojonej; (D) Zależność $Z_{n=1}$ od temperatury [99].



Rysunek 6.6: (A) Zależność różnicy energii swobodnej od temperatury; (B) Termodynamiczne pole krytyczne w funkcji temperatury; (C) Ciepło właściwe w stanie nadprzewodzącym i w stanie normalnym w funkcji temperatury [99].



Rysunek 6.7: Postać parametru porządku na osi rzeczywistej dla wybranych wartości temperatury. Dodatkowo wykreślono przeskalowaną funkcję Eliashberga [99].

oraz $\Lambda_2 = 0,5(1 - 50,82\mu^*)(\sqrt{\omega_2}/\omega_{\text{ln}})$. Pozostałe parametry są zależne tylko od funkcji Eliashberga i przyjmują wartości: $\omega_{\text{ln}} = 167$ meV, $\lambda = 2$ oraz $\sqrt{\omega_2} = 208$ meV. Warto podkreślić, że wzór na temperaturę krytyczną został uzyskany przy pomocy metody najmniejszych kwadratów w oparciu o dokładny przebieg funkcji $T_C(\mu^*)$.

Na rysunku 6.5 (C) przedstawiono postać czynnika renormalizującego funkcję falową na osi urojonej dla wybranych wartości temperatury. Podobnie jak dla parametru porządku wzrost temperatury powoduje zmniejszenie szerokości połówkowej funkcji Z_n , jakkolwiek jej wartość maksymalna nieznacznie rośnie (rysunek 6.5 (D)). Od strony fizycznej zależność $Z_{n=1}(T)$ z dobrym przybliżeniem odtwarza ewolucję termiczną stosunku m_e^*/m_e , którego wartość dla $T = T_C$ związana jest ze stałą sprzężenia elektron-fonon. W rozpatrywanym przypadku $Z_{n=1}(T_C) = 3$. Uzyskana zgodność pomiędzy wynikami analitycznymi a numerycznymi świadczy o wysokiej dokładności obliczeń numerycznych.

Na podstawie rozwiązań równań Eliashberga na osi urojonej wyznaczono różnicę energii swobodnej pomiędzy stanem nadprzewodzącym a normalnym według wzoru (1.36).

Zależność stosunku $\Delta F/\rho(0)$ od temperatury wykreślono na rysunku 6.6 (A). Uzyskano ujemne wartości w całym zakresie temperatur od T_0 do T_C . Z fizycznego punktu widzenia otrzymany rezultat oznacza, że stan nadprzewodzący w rozpatrywanym przedziale temperaturowym jest stabilny termodynamicznie.

Funkcja $\Delta F/\rho(0)$ pozwala obliczyć zależność termodynamicznego pola krytycznego od temperatury na podstawie formuły (1.37). Uzyskane rezultaty zaprezentowano na rysunku 6.6 (B). Można zauważyć, że niskotemperaturowa wartość stosunku $H_C(0)/\sqrt{\rho(0)}$ wynosi 385 meV.

Druga pochodna funkcji $\Delta F/\rho(0)$ związana jest z różnicą ciepła właściwego pomiędzy stanem nadprzewodzącym a normalnym (wzór (1.38)). Z kolei ciepło właściwe w stanie normalnym należy obliczyć na podstawie wzoru (1.41). Zależność temperaturową C^S i C^N wykreślono na rysunku 6.6 (C). Skok ciepła właściwego w temperaturze krytycznej zaznaczono przy użyciu pionowej linii. Wartość stosunku $\Delta C(T_C)/k_B\rho(0)$ wynosi 1698 meV.

Przeprowadzona analiza umożliwia wyznaczenie bezwymiarowych stosunków: R_H oraz R_C . W przypadku stanu nadprzewodzącego w wodorze otrzymano: $R_H = 0,126$ oraz $R_C = 2,78$. Uzyskane rezultaty oznaczają, że właściwości fazy nadprzewodzącej w atomowym wodorze są zasadniczo odmienne od właściwości kanonicznego stanu nadprzewodzącego teorii BCS.

Postać parametru porządku na osi rzeczywistej pozwala wyznaczyć dokładną wartość przerwy energetycznej na poziomie Fermiego. Funkcję $\Delta(\omega)$ wyznaczono, korzystając z metody analitycznej kontynuacji (wzór(1.46)).

Parametr porządku na osi rzeczywistej dla $\omega \in \langle 0, 400 \rangle$ meV przedstawiono na rysunku 6.7. Wybrano kilka reprezentatywnych wartości temperatury oraz dodatkowo wykreślono przeskalowaną funkcję Eliashberga ($30\alpha^2F(\Omega)$). Na podstawie zaprezentowanych rezultatów można zauważyć, że dla $\omega \in \langle 0, \omega_1 \simeq 150 \rangle$ meV oraz $T < T_1 \simeq 100$ K niezerowe wartości przyjmuje tylko część rzeczywista funkcji $\Delta(\omega)$. Powyżej T_1 od zera zaczyna również różnić się część urojona parametru porządku (od strony ω_1); przy czym wraz ze wzrostem temperatury wartość ω_1 maleje.

Należy zauważyć, że w przypadku atomowego wodoru pod działaniem ciśnienia 539 GPa w obszarze niskich temperatur częstość ω_1 jest bardzo duża. Uzyskany wynik związany jest z przebiegiem funkcji Eliashberga, która przyjmuje wartości istotnie różne od zera dopiero powyżej częstości 70 meV. Z fizycznego punktu widzenia powyższy fakt oznacza brak efektów tłumienia dla bardzo szerokiego zakresu częstości [79].

Analizując dane zaprezentowane na rysunku 6.7, można zauważyć, że w zakresie niskich temperatur zależność parametru porządku od częstości ma bardziej skomplikowany charakter niż w zakresie wysokich temperatur. W szczególności zwraca uwagę szereg pojawiających się ekstremów lokalnych. Omawiane zachowanie związane jest z faktem, iż dla niskich temperatur przebieg funkcji $\Delta(\omega)$ stara się odzwierciedlić przebieg funkcji Eliashberga [121].

Przerwę energetyczną na poziomie Fermiego $2\Delta(T)$ należy obliczyć przy użyciu równania (1.47). Najbardziej interesująca jest jej wartość dla temperatury zera Kelvinów ($2\Delta(0)$). Z bardzo dobrym przybliżeniem można ją oszacować, korzystając z niskotemperaturowego rozwiązania równań Eliashberga ($T = T_0$). W rozpatrywanym przypadku otrzymano: $2\Delta(0) = 152$ meV. Następnie obliczono bezwymiarowy stosunek R_Δ , którego wartość wynosi 4,95. Uzyskany rezultat potwierdza fakt, iż właściwości termodynamiczne stanu nadprzewodzącego w atomowym wodorze daleko odbiegają od właściwości przewidywanych przez klasyczną teorię BCS.

6.4 Podsumowanie uzyskanych wyników

W rozdziale zawarto wszystkie istotne wielkości termodynamiczne stanu nadprzewodzącego w atomowym wodorze dla ciśnienia 539 GPa. Wartość rozpatrywanego ciśnienia znajduje się tuż powyżej ciśnienia, w którym metaliczny molekularny wodór ulega przemianie w fazę atomową.

Stwierdzono, że stan nadprzewodzący charakteryzuje się bardzo wysoką wartością temperatury krytycznej ($T_C = 357$ K), która kilkakrotnie przekracza wartość temperatury przejścia dla anizotropowego stanu nadprzewodzącego ($T_C = 84$ K).

W przypadku stanu nadprzewodzącego w atomowym wodorze pozostałe wielkości termodynamiczne bardzo znacznie odbiegają od przewidywań teorii BCS: $R_\Delta = 4,95$, $R_H = 0,126$ oraz $R_C = 2,78$.

Rozdział 7

Analiza stanu nadprzewodzącego w związkach bogatych w wodór na przykładzie B_2H_6

W rozdziale scharakteryzowano stan nadprzewodzący indukujący się w związku B_2H_6 . Wzięto pod uwagę ciśnienie wynoszące 360 GPa. Rachunki przeprowadzono w ramach jednopasmowego formalizmu Eliashberga dla szerokiego zakresu wartości pseudopotencjału kulombowskiego: $\mu^ \in \langle 0,1; 0,3 \rangle$. Stwierdzono, że temperatura krytyczna zmienia się w zakresie od 147 K do 87 K w zależności od przyjętej wartości pseudopotencjału kulombowskiego. Stosunek przerwy energetycznej do temperatury krytycznej istotnie przekracza wartość przewidywaną przez teorię BCS: $R_\Delta \in \langle 4,24; 3,98 \rangle$. Podobnie zachowuje się stosunek skoku ciepła właściwego do ciepła właściwego stanu normalnego, mianowicie: $R_C \in \langle 2,33; 2,17 \rangle$. Parametr R_H , przyjmuje wartości od 0,144 do 0,168 [122].*

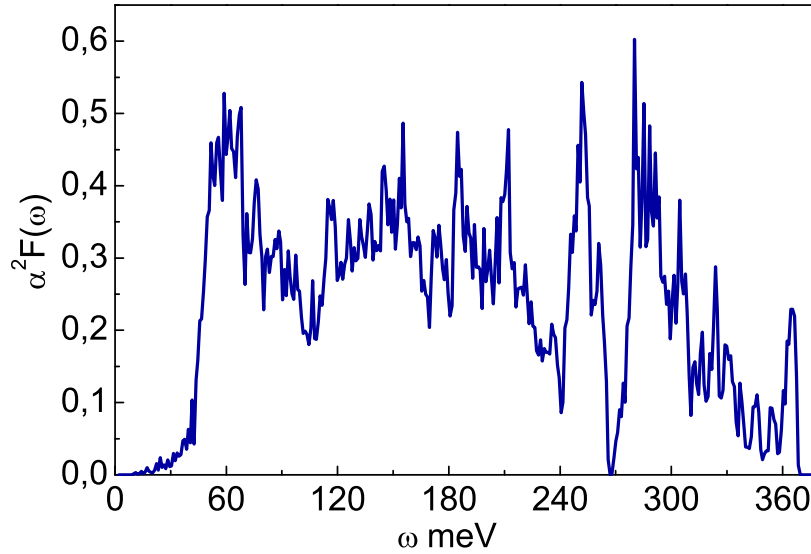
7.1 Uwagi wstępne

Głównym celem fizyki stanu nadprzewodzącego jest uzyskanie materiału, w którym kondensat Coopera istniałby w temperaturze pokojowej.

Ze względu na fakt, że stan nadprzewodzący w metalicznym wodorze może się tworzyć tylko dla bardzo wysokich ciśnień, zaczęto poszukiwać innych układów fizycznych, w których T_C przyjmuje wysokie wartości, natomiast ciśnienie metalizacji jest niższe niż w wodorze. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że najbardziej interesującą grupą jest rodzina związków bogatych w wodór [37], [110], [113], [114], [123], [124].

Przykładowo dla związków krzemu Si_2H_6 ($p = 275$ GPa) oraz $SiH_4(H_2)_2$ ($p = 250$ GPa) przewiduje się maksymalne wartości temperatury krytycznej wynoszące odpowiednio 173 K i 130 K [125], [126], [127].

Ostatnio uzyskane wyniki eksperymentalne dla H_2S i H_3S wydają się potwierdzać wcześniejsze przewidywania teoretyczne [39].



Rysunek 7.1: Funkcja Eliashberga dla związku B₂H₆ ($p = 360$ GPa) [5].

7.2 Parametry wejściowe do równań Eliashberga

W rozdziale omówiono wyniki uzyskane dla stanu nadprzewodzącego indukującego się w związku B₂H₆ ($p = 360$ GPa) [5]. Ze względu na wysoką wartość stałej sprzężenia elektron-fonon ($\lambda = 1,32$) oraz brak anizotropii oddziaływania parującego, obliczenia zostały przeprowadzone w ramach jednopasmowego formalizmu Eliashberga.

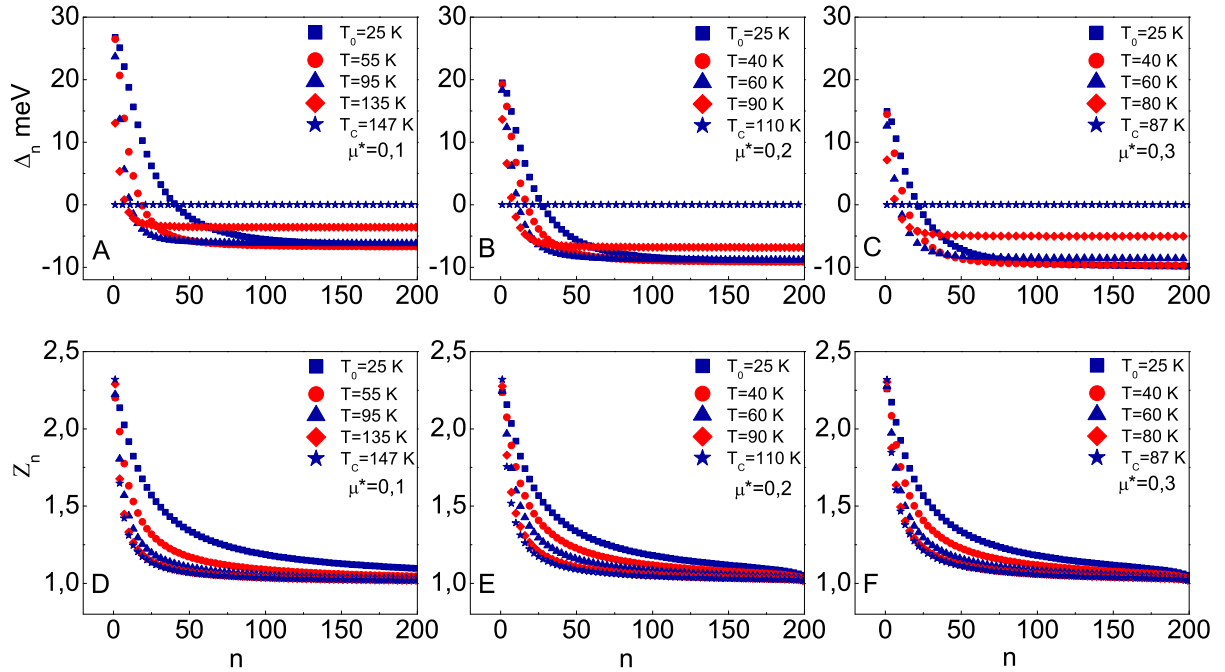
Funkcja spektralna dla związku B₂H₆ znajdującego się pod działaniem ciśnienia 360 GPa została obliczona w pracy [5] (rysunek 7.1). Maksymalna częstość fononowa wynosi 368,5 meV.

Przeprowadzając obliczenia numeryczne, należy wziąć pod uwagę skończoną liczbę równań. Okazuje się, że powyższe uproszczenie nie wnosi istotnego błędu do wyniku końcowego, o ile wartość rozważanej temperatury nie jest za niska. W obliczeniach przyjęto: $M = 1100$ oraz $T \in \langle T_0 = 25\text{K}, T_C \rangle$, co zagwarantowało zbieżność funkcji ϕ_n i Z_n .

7.3 Charakterystyka stanu nadprzewodzącego

Najpierw na podstawie analizy numerycznej wyznaczono możliwy przedział wartości temperatury krytycznej. Stwierdzono, że T_C zmienia się w zakresie od 147 K do 87 K dla $\mu^* \in \langle 0,1; 0,3 \rangle$. Stąd niezależnie od fizycznej wartości parametru μ^* , w związku B₂H₆ znajdującym się pod działaniem ciśnienia 360 GPa, należy spodziewać się występowania wysokotemperaturowego stanu nadprzewodzącego.

Warto zwrócić uwagę, że wartość temperatury krytycznej nie powinna być wyznaczana przy pomocy wzoru McMillana lub Allena-Dynesa, gdyż uzyskane wyniki są znacznie za-



Rysunek 7.2: (A)-(C) Parametr porządku oraz (D)-(F) czynnik renormalizujący funkcję falową dla wybranych wartości temperatury i pseudopotencjału kulombowskiego. Zaprezentowano pierwsze 200 wartości funkcji Δ_n i Z_n [122].

niżone w stosunku do rezultatów uzyskanych wprost z równań Eliashberga.

Postać parametru porządku i czynnika renormalizującego funkcję falową na osi urojonej została zaprezentowana na rysunku 7.2. Na podstawie przedstawionych wyników stwierdzono, że wartości parametru porządku silnie maleją wraz ze wzrostem temperatury i pseudopotencjału kulombowskiego. Z kolei czynnik renormalizujący funkcję falową znacznie słabiej zależy od T i μ^* .

Pełną zależność parametru porządku i czynnika renormalizującego od temperatury i pseudopotencjału kulombowskiego najwygodniej jest prześledzić, wykreślając funkcje $\Delta_{n=1}(T)$ oraz $Z_{n=1}(T)$. Uzyskane wyniki zamieszczono na rysunku 7.3.

Należy dodać, że wyniki numeryczne zaprezentowane na rysunku 7.3 mogą zostać sparametryzowane przy pomocy wzorów (1.23) i (1.24), gdzie $\Gamma = 3,75$. Dodatkowo:

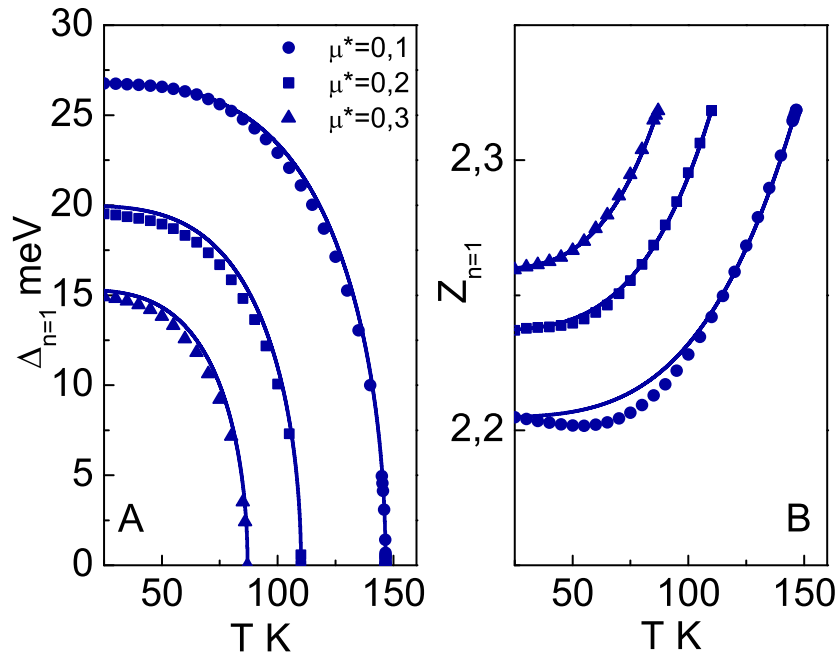
$$\Delta_{n=1}(T_0) = 108,6 [\mu^*]^2 - 100,9\mu^* + 35,8 \quad (7.1)$$

oraz

$$Z_{n=1}(T_0) = -0,484 [\mu^*]^2 + 0,467\mu^* + 2,163. \quad (7.2)$$

Na podstawie rozwiązań równań Eliashberga na osi urojonej obliczono zależność różnicy energii swobodnej pomiędzy stanem nadprzewodzącym a normalnym od temperatury (równanie (1.36)).

Uzyskane rezultaty przedstawiono na dolnym panelu na rysunku 7.4. Łatwo można



Rysunek 7.3: (A) Parametr porządku oraz (B) czynnik renormalizujący w funkcji temperatury dla wybranych wartości pseudopotencjału kulombowskiego. Symbole reprezentują ściśle wyniki numeryczne. Ciągłe linie zostały wykreślone na podstawie wzorów (1.23) i (1.24) [122].

zauważyć, że wzrost wartości pseudopotencjału kulombowskiego powoduje silny spadek energii swobodnej. W szczególności: $[\Delta F]_{\mu^*=0,3} / [\Delta F]_{\mu^*=0,1} = 0,3$.

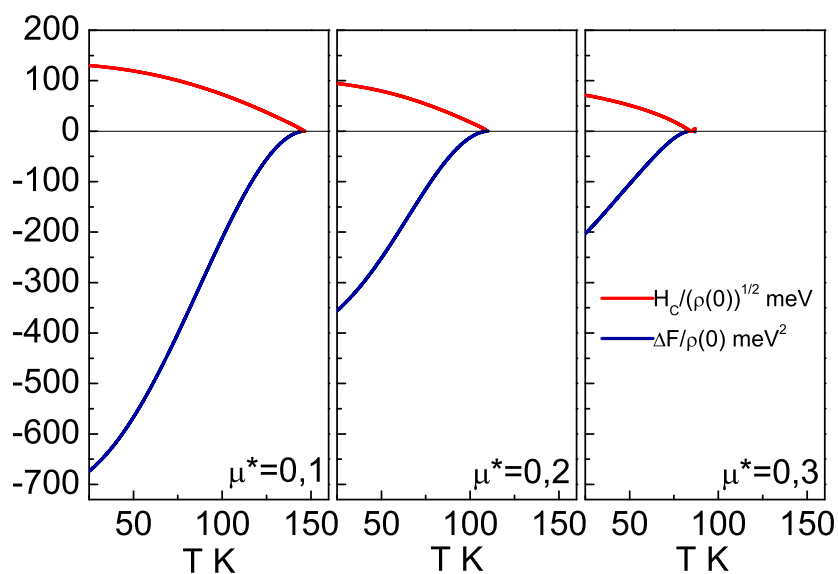
W następnym kroku wyznaczono termodynamiczne pole krytyczne ze wzoru (1.37). Wyniki zamieszczono na górnym panelu na rysunku 7.4.

Destruktywny wpływ pseudopotencjału kulombowskiego na wartość termodynamicznego pola krytycznego określono na podstawie stosunku $[H_C(0)]_{\mu^*=0,3} / [H_C(0)]_{\mu^*=0,1} = 0,6$, gdzie $H_C(0) \equiv H_C(T_0)$.

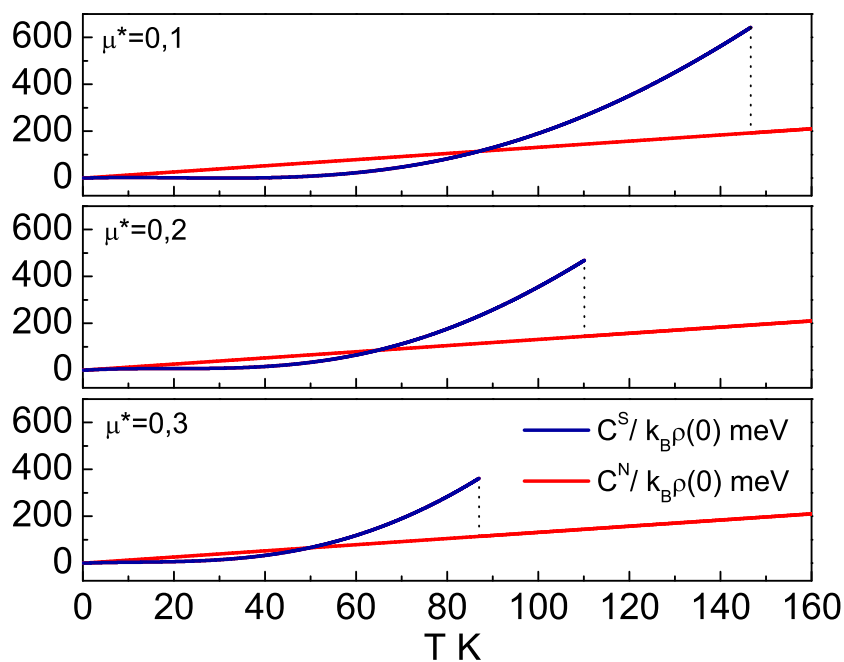
Na rysunku 7.5 zaprezentowano zależność ciepła właściwego stanu nadprzewodzącego i normalnego od temperatury i pseudopotencjału kulombowskiego (wzory (1.38) oraz (1.41)). Można zauważyć, że w temperaturze krytycznej występuje charakterystyczny skok, który oznaczono przy pomocy przerywanej pionowej linii. Dodatkowo należy zwrócić uwagę na fakt, że wartość skoku ciepła właściwego w temperaturze krytycznej silnie maleje wraz ze wzrostem pseudopotencjału kulombowskiego. W szczególności stosunek $[\Delta C(T_C)]_{\mu^*=0,3} / [\Delta C(T_C)]_{\mu^*=0,1}$ wynosi 0,6.

Na podstawie uzyskanych rezultatów wyznaczono wartości dwóch charakterystycznych bezwymiarowych stosunków: R_H oraz R_C .

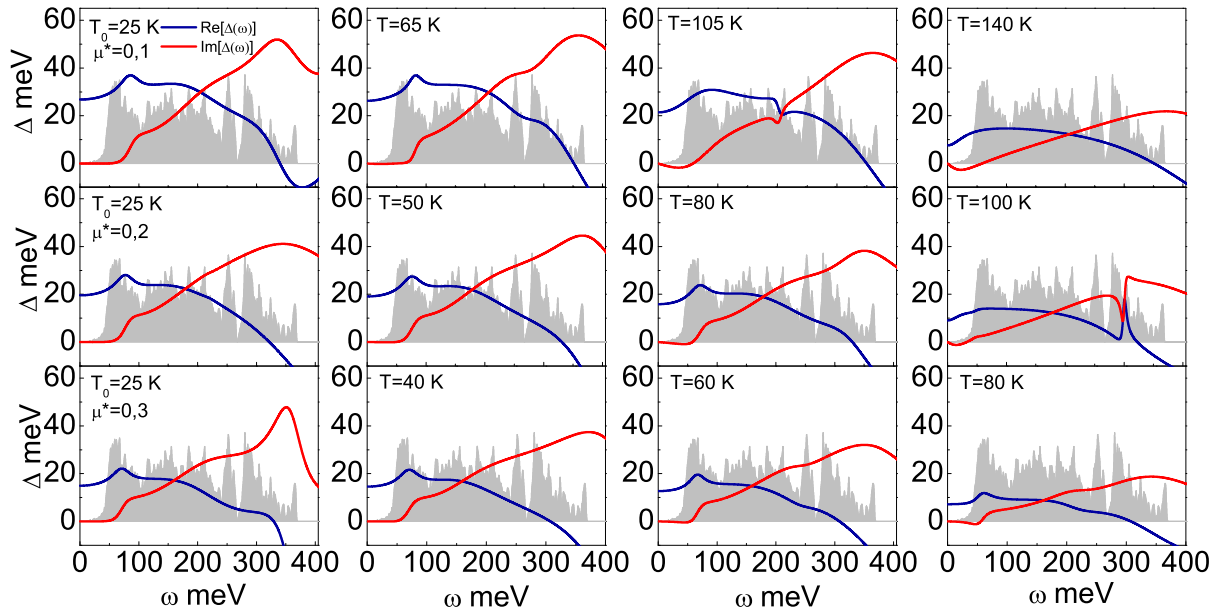
Stwierdzono, że w zakresie rozpatrywanych wartości pseudopotencjału kulombowskiego parametr R_H rośnie ($R_H \in \langle 0,144; 0,168 \rangle$), natomiast parametr R_C maleje ($R_C \in \langle 2,33; 2,17 \rangle$) wraz ze wzrostem μ^* . Należy zauważyć, że różnica pomiędzy wynikami Eliashberga a wynikami BCS wynika z faktu istnienia znacznych efektów silnosprzę-



Rysunek 7.4: (Dolny panel) Zależność energii swobodnej od temperatury dla wybranych wartości pseudopotencjału kulombowskiego. (Górny panel) Termodynamiczne pole krytyczne w funkcji temperatury dla wybranych wartości pseudopotencjału kulombowskiego [122].



Rysunek 7.5: Ciepło właściwe stanu nadprzewodzącego i ciepło właściwe stanu normalnego w funkcji temperatury dla wybranych wartości pseudopotencjału kulombowskiego [122].



Rysunek 7.6: Parametr porządku na osi rzeczywistej dla wybranych wartości temperatury i pseudopotencjału kulombowskiego. Na rysunku dodatkowo wykreślono przeskalowaną funkcję Eliashberga [122].

zeniowych i retardacyjnych występujących w związku B₂H₆. Oczywiście efekty te nie są poprawnie opisane przez teorię BCS.

Dysponując funkcjami ϕ_n oraz Z_n , można rozwiązać równania Eliashberga w reprezentacji mieszanej. Uzyskane wyniki dla parametru porządku przedstawiono na rysunku 7.6.

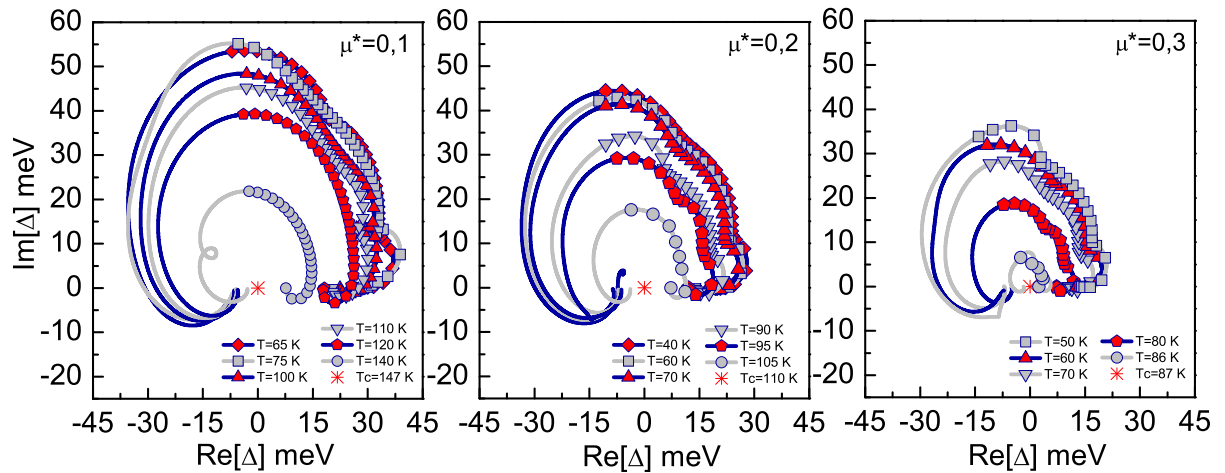
Stwierdzono, że dla niskich częstotliwości niezerowe wartości przyjmuje tylko część rzeczywista funkcji $\Delta(\omega)$. Powyższy wynik oznacza brak efektów tłumienia [79]. Zwróćmy uwagę, że część urojona parametru porządku staje się niezerowa dopiero dla częstotliwości wyższych niż $\sim 32,5$ meV.

Dodatkowo łatwo można zauważyć, że funkcje $\text{Re}[\Delta(\omega)]$ i $\text{Im}[\Delta(\omega)]$ mają raczej łagodny przebieg. Jakkolwiek istniejące słabe maksima lub minima rozpatrywanych funkcji związane są z odpowiednimi pikami w funkcji Eliashberga.

Wartości parametru porządku warto również wykreślić na płaszczyźnie zespolonej (rysunek 7.7).

W rozważanym przypadku obserwuje się charakterystyczne przebiegi w kształcie zdeformowanych spiral. Należy zwrócić uwagę, że promień rozpatrywanych krzywych ulega silnemu skróceniu wraz ze wzrostem temperatury i pseudopotencjału kulombowskiego.

Krzywe zaprezentowane na rysunku 7.7 pozwalają w prosty sposób scharakteryzować efektywny potencjał dla oddziaływania elektron-elektron. W przypadku, gdy krzywa spełnia warunek $\text{Re}[\omega] > 0$, potencjał jest parujący [79]. Stąd, na podstawie rysunku 7.7 stwierdzono, że efektywne oddziaływanie pomiędzy elektronami prowadzi do powstawania kondensatu nadprzewodzącego w zakresie częstotliwości od 0 do $0,92 \Omega_{\text{max}}$. Wzrost wartości



Rysunek 7.7: Parametr porządku na płaszczyźnie zespolonej dla wybranych wartości temperatury i pseudopotencjału kulombowskiego. Linie z symbolami uzyskano dla $\omega \in (0, \Omega_{\max})$; linie bez symboli odpowiadają przedziałowi częstości od Ω_{\max} do ω_c [122].

pseudopotencjału kulombowskiego powoduje jedynie niewielkie zawężenie rozpatrywanego przedziału od strony wyższych częstości.

Przerwę energetyczną na powierzchni Fermiego wyznaczono na podstawie równania (1.47).

Z fizycznego punktu widzenia najbardziej interesująca jest jej wartość dla najniższej rozpatrywanej temperatury: $2\Delta(0)$, gdzie $\Delta(0) \equiv \Delta(T_0)$. W wyniku przeprowadzonych obliczeń uzyskano: $2\Delta(0) \in \langle 26,77; 14,91 \rangle$ meV dla $\mu^* \in \langle 0,1; 0,3 \rangle$.

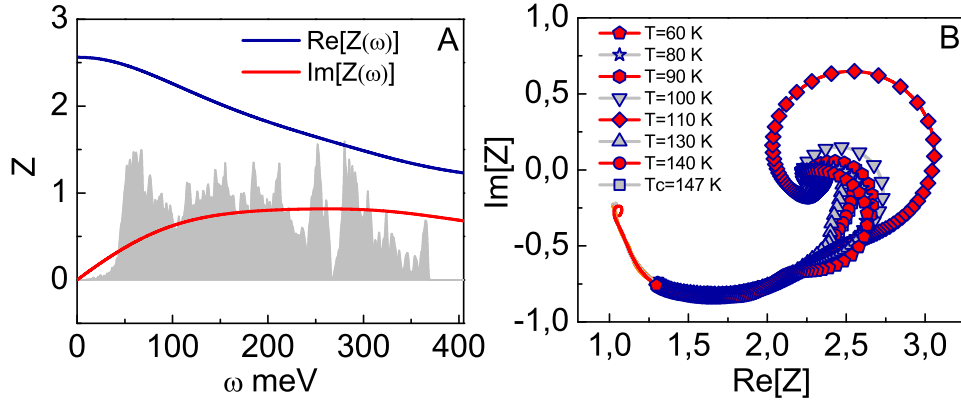
Na podstawie powyższych rezultatów można w bardzo prosty sposób oszacować wartość bezwymiarowego parametru R_Δ .

Uzyskany wynik ma postać: $R_\Delta \in \langle 4,24; 3,98 \rangle$. Stąd łatwo można zauważyć, że model BCS jest zbyt prosty, by w poprawny sposób przewidzieć fizyczną wartość parametru R_Δ w przypadku związku B₂H₆ znajdującego się pod działaniem ciśnienia 360 GPa.

Postać czynnika renormalizującego funkcję falową na osi rzeczywistej dla $T = T_C$ i $\mu^* = 0,1$ przedstawiono na rysunku 7.8 (A). Obok zaprezentowano przebiegi czynnika renormalizującego na płaszczyźnie zespolonej dla wybranych wartości temperatury. Drugie rozwiązanie równań Eliashberga pozwala obliczyć dokładną wartość masy efektywnej elektronu. Stwierdzono, że w całym zakresie temperatur od T_0 do T_C masa efektywna elektronu jest wysoka i osiąga wartość maksymalną ($2,56m_e$) w temperaturze krytycznej.

7.4 Omówienie uzyskanych wyników

W rozdziale omówiono wszystkie istotne parametry termodynamiczne stanu nadprzewodzącego indukującego się w związku B₂H₆. Wzięto pod uwagę ciśnienie wynoszące



Rysunek 7.8: (A) Czynniki renormalizujący funkcję falową na osi rzeczywistej. (B) Wartości czynnika renormalizującego funkcję falową na płaszczyźnie zespolonej [122].

360 GPa.

Stwierdzono, że niezależnie od przyjętej wartości pseudopotencjału kulombowskiego temperatura krytyczna jest bardzo wysoka. W szczególności: $T_C \in \langle 147; 87 \rangle$ K, dla μ^* zmieniającego się w zakresie od 0,1 do 0,3.

Pozostałe parametry termodynamiczne znacznie odbiegają od przewidywań klasycznej teorii BCS. Zwłaszcza widoczne jest to dla niskich wartości pseudopotencjału kulombowskiego. W rozdziale udowodniono, że bezwymiarowe stosunki charakteryzujące odstępstwa od wyników teorii BCS przyjmują wartości: $R_\Delta \in \langle 4,24; 3,98 \rangle$, $R_H \in \langle 0,144; 0,168 \rangle$ oraz $R_C \in \langle 2,33; 2,17 \rangle$.

Podsumowanie

W rozprawie doktorskiej wyznaczono właściwości termodynamiczne stanu nadprzewodzącego indukowanego przez oddziaływanie elektron-fonon w wybranych układach fizycznych, w których temperatura krytyczna może osiągać stosunkowo wysoką wartość.

Szczegółowe rachunki przeprowadzono w ramach jedno- i wielopasmowego formalizmu Eliashberga, co stanowiło gwarancję uzyskania wyników na poziomie ilościowym.

Przede wszystkim wykazano (rozdział trzeci), że stan nadprzewodzący warstwy B_2C może się charakteryzować temperaturą krytyczną należącą do przedziału od 20,4 K do 13 K, w zależności od przyjętej wartości pseudopotencjału kulombowskiego. Pozostałe parametry termodynamiczne odbiegają od przewidywań teorii BCS, przy czym różnice nie są drastyczne: $R_\Delta \in \langle 3,87; 3,79 \rangle$, $R_H \in \langle 0,155; 0,157 \rangle$ oraz $R_C \in \langle 1,67; 1,62 \rangle$.

Uogólniając wyniki, zwrócono uwagę, że maksymalna wartość temperatury krytycznej w quasi-dwuwymiarowym układzie fizycznym wynosi około 25 K (jeżeli weźmie się pod uwagę jedynie specyficzną postać funkcji Eliashberga). Jakkolwiek T_C może ulec istotnemu wzrostowi, w przypadku gdy w elektronowej gęstości stanów wyindukuje się osobliwość van Hove'a blisko lub na poziomie Fermiego.

W czwartym rozdziale niniejszej rozprawy badano wpływ anizotropii oddziaływania elektron-fonon i elektron-elektron na stan nadprzewodzący indukujący się w związku CaC_6 ($T_C = 11,5$ K). Z tego powodu wymagane obliczenia przeprowadzono w ramach izotropowego i anizotropowego (trójpasmowego) formalizmu Eliashberga.

Stwierdzono, że anizotropia oddziaływań bardzo wyraźnie zmienia wartości parametru porządku. W szczególności niskotemperaturowy izotropowy parametr porządku wynosi 1,855 meV. W obrazie anizotropowym wartości parametru porządku są równe odpowiednio: 1,180 meV, 2,364 meV oraz 1,864 meV. Stąd w przypadku jednopasmowym uzyskano $R_\Delta = 3,77$. Natomiast opis trójpasmowy przewiduje: $R_\Delta^a = 2,40$, $R_\Delta^b = 4,83$ oraz $R_\Delta^c = 3,80$.

Zauważono, że anizotropia parametru porządku bardzo silnie wpływa na przebieg całkowitej znormalizowanej gęstości stanów, która wyraźnie różni się od funkcji izotropowej (funkcja anizotropowa posiada dodatkowe charakterystyczne maksima indukowane przez wyróżnione parametry porządku).

Brana pod uwagę anizotropia ma dodatkowo istotny wpływ na masę efek-

tywną elektronu. W przypadku jednopasmowym w temperaturze krytycznej otrzymano: $m_e^* = 1,831m_e$, podczas gdy podejście trójpasmowe daje: $(m_e^*)^a = 1,682(m_e)^a$, $(m_e^*)^b = 2,258(m_e)^b$ oraz $(m_e^*)^c = 1,930(m_e)^c$.

Udowodniono, że w przypadku CaC_6 anizotropia oddziaływań z jednej strony zauważalnie obniża niskotemperaturowe wartości termodynamicznego pola krytycznego, z drugiej jednak strony nie ma wpływu na skok ciepła właściwego w temperaturze krytycznej.

W kolejnym rozdziale (piątym) opisano parametry termodynamiczne stanu nadprzewodzącego indukującego się w metalicznym molekularnym wodorze ($T_C = 84$ K). Pod uwagę wzięto ciśnienie 414 GPa, w którym przewiduje się występowanie zauważalnej anizotropii oddziaływania parującego i deparujących korelacji elektronowych.

Stwierdzono, że bezwymiarowe stosunki R_Δ wynoszą odpowiednio: 5,55, 3,96 oraz 3,53. Zwrócono uwagę, że pierwsza wartość znacznie odbiega od wyniku przewidywanego przez model BCS.

W przypadku molekularnego wodoru analizowana anizotropia również wpływa istotnie na całkowitą znormalizowaną funkcję gęstości stanów. W szczególności widoczne są dodatkowe maksima związane z wyróżnionymi parametrami porządku.

W ramach prowadzonych badań scharakteryzowano dodatkowo: termodynamiczne pole krytyczne, różnicę energii swobodnej i różnicę ciepła właściwego między stanem nadprzewodzącym a normalnym. Na podstawie uzyskanych rezultatów stwierdzono, że literaturowe wartości rozpatrywanych funkcji są znacznie niedoszacowane (jednopasmowy model Eliashberga).

Następnie obliczono maksymalne wartości masy efektywnej elektronu w danym paśmie ($T = T_C$). Uzyskano następujące wyniki: $(m_e^*)^a = 2,99(m_e)^a$, $(m_e^*)^b = 2,10(m_e)^b$ oraz $(m_e^*)^c = 1,94(m_e)^c$.

W rozdziale szóstym zawarto wyniki analizy stanu nadprzewodzącego w atomowym wodorze znajdującym się pod działaniem ciśnienia 539 GPa. Zwrócono uwagę, że wybrane ciśnienie jest tylko nieznacznie wyższe od ciśnienia, w którym metaliczny molekularny wódor ulega przemianie w fazę atomową ($p \sim 500$ GPa). Rachunki przeprowadzono w ramach jednopasmowego formalizmu Eliashberga ze względu na brak anizotropii oddziaływania elektron-fonon i elektron-elektron.

W pierwszym kroku wykazano, że kondensat nadprzewodzący charakteryzuje się bardzo wysoką wartością temperatury krytycznej ($T_C = 357$ K), która znacznie przekracza wartość T_C uzyskaną dla anizotropowego stanu nadprzewodzącego znajdującego się pod działaniem ciśnienia 414 GPa.

W przypadku kondensatu nadprzewodzącego w atomowym wodorze pozostałe wielkości termodynamiczne istotnie odbiegają od przewidywań klasycznej teorii BCS: $R_\Delta = 4,95$, $R_H = 0,126$ oraz $R_C = 2,78$.

W ostatnim rozdziale rozprawy doktorskiej szczegółowo omówiono parametry termo-

dynamiczne stanu nadprzewodzącego indukującego się w związku B_2H_6 (przykład układu bogatego w wodór). Wzięto pod uwagę ciśnienie wynoszące 360 GPa. Wymagane obliczenia numeryczne przeprowadzono w ramach jednopasmowego formalizmu Eliashberga.

Udowodniono, że niezależnie od przyjętej wartości pseudopotencjału kulombowskiego temperatura krytyczna jest wysoka: $T_C \in \langle 147; 87 \rangle$ K, przy czym μ^* należy do przedziału od 0,1 do 0,3.

Pozostałe parametry termodynamiczne znacznie odbiegają od przewidywań klasycznej teorii BCS. Zwłaszcza widoczne jest to dla niskich wartości pseudopotencjału kulombowskiego: $R_\Delta \in \langle 4,24; 3,98 \rangle$, $R_H \in \langle 0,144; 0,168 \rangle$ oraz $R_C \in \langle 2,33; 2,17 \rangle$.

W przyszłości planuję rozwijać swoje zainteresowania związane z fizyką stanu nadprzewodzącego. W szczególności pod uwagę wezmę kondensat nadprzewodzący indukujący się w związkach H_2S i H_3S , przy czym odpowiednie funkcje Eliashberga obliczone zostaną poza przybliżeniem harmonicznym.

Bibliografia

- [1] C. F. Richardson, N. W. Ashcroft. High temperature superconductivity in metallic hydrogen: electron-electron enhancements. *Physical Review Letters* **78**, 118 (1997).
- [2] L. Zhang, Y. Niu, Q. Li, T. Cui, Y. Wang, Y. Ma, Z. He, G. Zou. Ab initio prediction of superconductivity in molecular metallic hydrogen under high pressure. *Solid State Communications* **141**, 610 (2007).
- [3] P. Cudazzo, G. Profeta, A. Sanna, A. Floris, A. Continenza, S. Massidda, E. K. U. Gross. Ab initio description of high-temperature superconductivity in dense molecular hydrogen. *Physical Review Letters* **100**, 257001 (2008).
- [4] J. Dai, Z. Li, J. Yang, J. Hou. A first-principles prediction of two-dimensional superconductivity in pristine B₂C single layers. *Nanoscale* **4**, 3032 (2012).
- [5] A. Kazutaka, N. W. Ashcroft. Crystalline diborane at high pressures. *Physical Review B* **84**, 104118 (2011).
- [6] Y. Yan, J. Gongb, Y. Liu. Ab initio studies of superconductivity in monatomic metallic hydrogen under high pressure. *Physics Letters A* **375**, 1264 (2011).
- [7] P. Cudazzo, G. Profeta, A. Sanna, A. Floris, A. Continenza, S. Massidda, E. K. U. Gross. Electron-phonon interaction and superconductivity in metallic molecular hydrogen. I. Electronic and dynamical properties under pressure. *Physical Review B* **81**, 134505 (2010).
- [8] P. Cudazzo, G. Profeta, A. Sanna, A. Floris, A. Continenza, S. Massidda, E. K. U. Gross. Electron-phonon interaction and superconductivity in metallic molecular hydrogen. II. Superconductivity under pressure. *Physical Review B* **81**, 134506 (2010).
- [9] G. M. Eliashberg. Interactions between electrons and lattice vibrations in a superconductor. *Soviet Physics—JETP* **11**, 696 (1960).
- [10] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer. Microscopic theory of superconductivity. *Physical Review* **106**, 162 (1957).
- [11] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer. Theory of superconductivity. *Physical Review* (1957).
- [12] B. Orłowski. *Polacy świata* (Nasza Księgarnia, 1987).
- [13] H. Onnes. The resistance of pure mercury at helium temperatures. *Communications*

- Physical Laboratory of the University of Leiden* **12**, 120 (1911).
- [14] W. Meissner, R. Ochsenfeld. Ein neuer effekt bei eintritt der supraleitfähigkeit. *Naturwissenschaften* **21**, 787 (1933).
- [15] M. Cyrot, D. Pavuna. *Introduction to superconductivity and high- T_C materials* (World Scientific, 1992).
- [16] F. London, H. London. The electromagnetic equations of the supraconductor. *Proceedings of the Royal Society of London A* **149**, 71 (1935).
- [17] W. L. Ginzburg, L. D. Landau. On the theory of superconductivity. *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **20**, 1064 (1950).
- [18] A. A. Abrikosov. Magnetic properties of superconductors of the second group. *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **32**, 1442 (1957).
- [19] H. Fröhlich. Theory of the superconducting state. I. The ground state at the absolute zero of temperature. *Physical Review* **79**, 845 (1950).
- [20] L. N. Cooper. Bound electron pairs in a degenerate Fermi gas. *Physical Review* **104**, 1189 (1956).
- [21] B. D. Josephson. Possible new effects in superconductive tunnelling. *Physical Letters* **1**, 251 (1962).
- [22] L. R. Testardi, J. H. Wernick, W. A. Royer. Superconductivity with onset above 23 K in Nb_3Ge sputtered films. *Solid State Communications* **15**, 1 (1974).
- [23] J. G. Bednorz, K. A. Müller. Possible high T_C superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* **64**, 189 (1986).
- [24] L. Gao, Y. Y. Xue, F. Chen, Q. Xiong, R. L. Meng, D. Ramirez, C. W. Chu, J. H. Eggert, H. K. Mao. Superconductivity up to 164 K in $HgBa_2Ca_{m-1}Cu_mO_{2m+2+\delta}$ ($m=1, 2$, and 3) under quasihydrostatic. *Physical Review B* **50**, 4260 (1994).
- [25] E. Dagotto. Correlated electrons in high-temperature superconductors. *Reviews of Modern Physics* **66**, 763 (1994).
- [26] R. Szcześniak. Pairing mechanism for the high- T_C superconductivity: symmetries and thermodynamic properties. *PLoS ONE* **7** (4), art. no. e31873, 1 (2012).
- [27] R. Szcześniak, A. P. Durajski. Anisotropy of the gap parameter in the hole-doped cuprates. *Superconductor Science and Technology* **27**, 125004 (2014).
- [28] R. Szcześniak, A. P. Durajski. The energy gap in the $(Hg_{1-x}Sn_x)Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+y}$ superconductor. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **27**, 1363 (2014).
- [29] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu. Superconductivity at 39 K in magnesium diboride. *Nature* **410**, 63 (2001).
- [30] R. J. Hemley, H. K. Mao. Overview of static high pressure science. In *High pressure*

- phenomena: proceedings of the international school of physics "Enrico Fermi"*, vol. 147, 3 (2002).
- [31] M. Sakata, Y. Nakamoto, K. Shimizu, T. Matsuoka, Y. Ohishi. Superconducting state of Ca-VII below a critical temperature of 29 K at a pressure of 216 GPa. *Physical Review B* **83**, 220512 (2011).
- [32] M. Andersson. Comment on Superconducting state of Ca-VII below a critical temperature of 29 K at a pressure of 216 GPa. *Physical Review B* **84**, 216501 (2011).
- [33] N. W. Ashcroft. Metallic hydrogen: a high-temperature superconductor? *Physical Review Letters* **21**, 1748 (1968).
- [34] E. G. Maksimov, D. Y. Savrasov. Lattice stability and superconductivity of the metallic hydrogen at high pressure. *Solid State Communications* **119**, 569 (2001).
- [35] R. Szcześniak, M. W. Jarosik. The superconducting state in metallic hydrogen under pressure at 2000 GPa. *Solid State Communications* **149**, 2053 (2009).
- [36] R. Szcześniak, E. A. Drzazga. Multigap superconducting state in molecular metallic hydrogen. *Solid State Sciences* **19**, 167 (2013).
- [37] N. W. Ashcroft. Hydrogen dominant metallic alloys: high temperature superconductors? *Physical Review Letters* **92**, 187002 (2004).
- [38] R. Szcześniak, A. P. Durajski. The thermodynamic properties of the high-pressure superconducting state in the hydrogen-rich compounds. *Solid State Sciences* **25**, 45 (2013).
- [39] A. P. Drozdov, M. I. Eremets, I. A. Troyan. Conventional superconductivity at 190 K at high pressures. *arXiv: 1412.0460* (2014).
- [40] Y. Li, J. Hao, H. Liu, Y. Li, Y. Ma. The metallization and superconductivity of dense hydrogen sulfide. *The Journal of Chemical Physics* **140**, 174712 (2014).
- [41] N. B. Hannay, T. H. Geballe, B. T. Matthias, K. Andres, P. Schmidt, D. MacNair. Superconductivity in graphitic compounds. *Physical Review Letters* **14**, 225 (1965).
- [42] A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, A. R. Kortan. Superconductivity at 18 K in potassium-doped C₆₀. *Nature* **350**, 600 (1991).
- [43] K. Holczer, O. Klein, S. M. Nuang, R. B. Kaner, K. J. Fu, R. L. Whetten, F. Diederich. Alkali-fulleride superconductors: synthesis, composition, and diamagnetic shielding. *Science* **252**, 1154 (1991).
- [44] K. Tanigaki, T. W. Ebbesen, S. Saito, J. Mizuki, J. S. Tsai, Y. Kubo, S. Kuroshima. Superconductivity at 33 K in Cs_xRb_yC₆₀. *Nature* **352**, 222 (1991).
- [45] A. Y. Ganin, Y. Takabayashi, Y. Z. Khimyak, S. Margadonna, A. Tamai, M. J. Rosseinsky, K. Prassides. Bulk superconductivity at 38 K in a molecular system.

- Nature Materials* **7**, 367 (2008).
- [46] T. E. Weller, M. Ellerby, S. S. Saxena, R. P. Smith, N. T. Skipper. Superconductivity in the intercalated graphite compounds C_6Yb and C_6Ca . *Nature Physics* **1**, 39 (2005).
- [47] G. Profeta, M. Calandra, F. Mauri. Phonon-mediated superconductivity in graphene by lithium deposition. *Nature Physics*. **8**, 131 (2012).
- [48] D. Szcześniak, A. P. Durajski, R. Szcześniak. Influence of lithium doping on the thermodynamic properties of graphene based superconductors. *Journal of Physics: Condensed Matter* **26**, 255701 (2014).
- [49] G. Savini, A. C. Ferrari, F. Giustino. First-principles prediction of doped graphane as a high-temperature electron-phonon superconductor. *Physical Review Letters* **105**, 037002 (2011).
- [50] A. P. Durajski. Influence of hole doping on the superconducting state in graphane. *Superconductor Science and Technology* **28**, 035002 (2015).
- [51] E. A. Drzazga, R. Szcześniak, A. M. Duda. The phonon-mediated superconductivity in B_2C sheet. *Physica B* **445**, 68 (2014).
- [52] J. Delahaye, J. Hassel, R. Lindell, M. Sillanpää, M. Paalanen, H. Seppä, P. Hakonen. Low-noise current amplifier based on mesoscopic josephson junction. *Science* **299**, 1045 (2003).
- [53] S. D. Franceschi, L. Kouwenhoven, C. Schönenberger, W. Wernsdorfer. Hybrid superconductor-quantum dot devices. *Nature Nanotechnology* **5**, 703 (2010).
- [54] J. P. Carbotte. Properties of boson-exchange superconductors. *Reviews of Modern Physics* **62**, 1027 (1990).
- [55] K. Elk, W. Gasser. *Die Methode der Greenschen Funktionen in der Festkörperphysik* (Akademie - Verlag, 1979).
- [56] H. Fröhlich. Iterative analytic continuation of the electron self-energy to the real axis. *Proceedings of the Royal Society of London A* **223**, 296 (1954).
- [57] P. Morel, P. W. Anderson. Calculation of the superconducting state parameters with retarded electron-phonon interaction. *Physical Review* **125**, 1263 (1962).
- [58] W. L. McMillan. Transition temperature of strong-coupled superconductors. *Physical Review* **167**, 331 (1968).
- [59] P. B. Allen, R. C. Dynes. Transition temperature of strong-coupled superconductors reanalyzed. *Physical Review B* **12**, 905 (1975).
- [60] R. Szcześniak, M. W. Jarosik. Properties of the superconducting state in molecular metallic hydrogen under pressure at 347 GPa. *Physica B* **406**, 2235 (2011).
- [61] R. Szcześniak, M. Jarosik. Strong-coupling description of the high-temperature

- superconductivity in the molecular hydrogen. *Acta Physica Polonica A* **121**, 841 (2012).
- [62] K. S. D. Beach, R. J. Gooding, F. Marsiglio. Reliable Padé analytical continuation method based on a high-accuracy symbolic computation algorithm. *Physical Review B* **61**, 5147 (2000).
- [63] A. P. Durajski, R. Szczęśniak, A. M. Duda. High temperature superconducting properties of atomic hydrogen at 802 GPa. *Solid State Communications* **195**, 55 (2014).
- [64] M. J. Rosseinsky, A. P. Ramirez, S. H. Glarum, D. W. Murphy, R. C. Haddon, A. F. Hebard, T. T. M. Palstra, A. R. Kortan, S. M. Zahurak, A. V. Makhija. Superconductivity at 28 K in Rb_xC_{60} . *Physical Review Letters* **66**, 2830 (1991).
- [65] V. Buntar, M. Ricco, L. Cristofolini, H. W. Weber, F. Bolzoni. Critical fields of the superconducting fullerene $\text{RbCs}_2\text{C}_{60}$. *Physical Review B* **52**, 4432 (1995).
- [66] S. P. Kelty, C. Chen, C. M. Lieber. Superconductivity at 30 K in caesium-doped C_{60} . *Nature* **352**, 233 (1991).
- [67] H. Wang, J. S. Tse, K. Tanaka, T. Iitaka, Y. Ma. Superconductive sodalite-like clathrate calcium hydride at high pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **109**, 6463 (2012).
- [68] P. Hohenberg, W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review* **136**, B864 (1964).
- [69] W. Kohn, L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review* **140**, A1133 (1965).
- [70] D. M. Ceperley, B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters* **45**, 566 (1980).
- [71] J. P. Perdew, A. Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B* **23**, 5048 (1981).
- [72] P. Giannozzi, et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter* **21**, 395502 (2009).
- [73] B. Hellsing, A. Eiguren, E. V. Chulkov. Electron-phonon coupling at metal surfaces. *Journal of Physics: Condensed Matter* **14**, 5959 (2002).
- [74] A. Nojima, K. Yamashita, B. Hellsing. Model eliashberg functions for surface states. *Applied Surface Science* **254**, 7938 (2008).
- [75] J. Czerwonko. Particle-hole asymmetry in the BCS thermodynamics. *Acta Physica Polonica B* **29**, 3885 (1998).
- [76] R. Szczęśniak, M. Mierzejewski, J. Zieliński, P. Entel. Modification of the isotope

- effect by the van Hove singularity of electrons on a two-dimensional lattice. *Solid State Communications* **117**, 369 (2001).
- [77] R. Szcześniak, S. Grabiński. The van Hove singularity and two-dimensional superconductivity. Exact analytical results. *Acta Physica Polonica A* **102**, 401 (2002).
- [78] J. Bardeen, M. Stephen. Free-energy difference between normal and superconducting states. *Physical Review* **136**, A1485 (1964).
- [79] G. Varelogiannis. On the limits of consistency of Eliashberg theory and the density of states of high- T_C superconductors. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* **104**, 411 (1997).
- [80] R. Szcześniak. The selected thermodynamic properties of the strong-coupled superconductors in the van Hove scenario. *Solid State Communications* **138**, 347 (2006).
- [81] R. Szcześniak, E. A. Drzazga, D. Szcześniak. Isotropic and anisotropic description of superconducting state in CaC_6 compound. *European Physical Journal B* **88**, 52 (2015).
- [82] A. L. Fetter, J. D. Walecka. *Quantum theory of many-particle systems* (McGraw-Hill Book Company, 1971).
- [83] A. A. Golubov, J. Kortus, O. V. Doglov, O. Jepsen, Y. Kong, O. K. Andersen, B. J. Gibson, K. Ahn, R. K. Kremer. Specific heat of MgB_2 in one- and two-band model from first principle calculations. *Journal of Physics: Condensed Matter* **14**, 1353 (2002).
- [84] R. Szcześniak. The thermodynamic properties of the MgB_2 superconductor: The two-band Eliashberg equations. *Solid State Communications* **145**, 137 (2008).
- [85] N. Emery, C. Herold, M. dAstuto, V. Garcia, C. Bellin, J. F. Mareche, P. Lagrange, G. Loupiau. Superconductivity of bulk CaC_6 . *Physical Review Letters* **95**, 087003 (2005).
- [86] S. Massidda, et al. The role of Coulomb interaction in the superconducting properties of CaC_6 and H under pressure. *Superconductor Science and Technology* **22**, 034006 (2009).
- [87] M. Calandra, G. Profeta, F. Mauri. Adiabatic and nonadiabatic phonon dispersion in a Wannier function approach. *Physical Review B* **82**, 165111 (2010).
- [88] A. Sanna, S. Pittalis, J. K. Dewhurst, M. Monni, S. Sharma, G. Ummarino, S. Massidda, E. K. U. Gross. Phononic self-energy effects and superconductivity in CaC_6 . *arXiv:1108.2800* (2011).
- [89] H. Suhl, B. T. Matthias, L. R. Walker. Bardeen-Cooper-Schrieffer theory of superconductivity in the case of overlapping bands. *Physical Review Letters* **3**, 552 (1959).

-
- [90] F. Marsiglio, M. Schossmann, J. P. Carbotte. Iterative analytic continuation of the electron self-energy to the real axis. *Physical Review B* **37**, 4965 (1988).
- [91] M. Calandra, F. Mauri. Theoretical explanation of superconductivity in C_6Ca . *Physical Review Letters* **95**, 237002 (2005).
- [92] R. Szcześniak, M. Jarosik. Specific heat and thermodynamic critical field for the molecular metallic hydrogen. *Physica B* **406**, 3493 (2011).
- [93] M. Stadele, R. M. Martin. Metallization of molecular hydrogen: predictions from exact-exchange calculations. *Physical Review Letters* **84**, 6070 (2000).
- [94] H. J. Choi, M. L. Cohen, S. G. Louie. Anisotropic Eliashberg theory of MgB_2 : T_C , isotope effects, superconducting energy gaps, quasiparticles, and specific heat. *Physica C* **385**, 66 (2003).
- [95] E. J. Nicol, J. P. Carbotte. Properties of the superconducting state in a two-band model. *Physical Review B* **71**, 054501 (2005).
- [96] O. V. Dolgov, A. A. Golubov. Strong electron-phonon interaction in multiband superconductors. *Physical Review B* **77**, 214526 (2008).
- [97] K. A. Johnson, N. W. Ashcroft. Structure and bandgap closure in dense hydrogen. *Nature* **403**, 632 (2000).
- [98] C. J. Pickard, R. J. Needs. Structure of phase III of solid hydrogen. *Nature Physics* **3**, 473 (2007).
- [99] R. Szcześniak, D. Szcześniak, E. A. Drzazga. Superconducting state in the atomic metallic hydrogen just above the pressure of the molecular dissociation. *Solid State Communications* **152**, 2023 (2012).
- [100] J. M. McMahon, D. M. Ceperley. High-temperature superconductivity in atomic metallic hydrogen. *Physical Review B* **84**, 144515 (2011).
- [101] M. W. Jarosik, R. Szcześniak. The properties of the superconducting state in YNi_2B_2C : the one-band Eliashberg approach. *Acta Physica Polonica A* **119**, 863 (2011).
- [102] R. Szcześniak, A. Durajski. On the ratio of the energy gap amplitude to the critical temperature for cuprates. *Acta Physica Polonica A* **126**, A92 (2014).
- [103] V. Natoli, R. M. Martin, D. M. Ceperley. Crystal structure of atomic hydrogen. *Physical Review Letters* **70**, 1952 (1993).
- [104] A. P. Durajski. Temperatura krytyczna stanu nadprzewodzącego w obszarze molekularnej dysocjacji metalicznego wodoru. *Informacja prywatna* (2015).
- [105] J. M. McMahon, D. M. Ceperley. Erratum: high-temperature superconductivity in atomic metallic hydrogen [Phys. Rev. B 84, 144515 (2011)]. *Physical Review B* **85**, 219902 (2011).

-
- [106] L. E. Estes, T. H. Keil, L. M. Narducci. Quantum-mechanical description of two coupled harmonic oscillators. *Physical Review* **175**, 286 (1968).
- [107] D. Y. Kim, H. M. R. H. Scheicher, T. W. Kang, R. Ahuja. General trend for pressurized superconducting hydrogen-dense materials. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **107**, 2793 (2010).
- [108] I. Goncharenko, M. I. Eremets, M. Hanfland, J. S. Tse, M. Amboage, Y. Yao, I. A. Trojan. Pressure-induced hydrogen-dominant metallic state in aluminum hydride. *Physical Review Letters* **100**, 045504 (2008).
- [109] G. Gao, H. Wang, Y. Li, G. Liu, Y. Ma. Metallic and superconducting gallane under high pressure. *Physical Review B* **84**, 064118 (2011).
- [110] M. I. Eremets, I. A. Trojan, S. A. Medvedev, J. S. Tse, Y. Yao. Superconductivity in hydrogen dominant materials: silane. *Science* **319**, 1506 (2008).
- [111] M. Martinez-Canales, A. R. Oganov, Y. Ma, Y. Yan, A. O. Lyakhov, A. Bergara. Novel structures and superconductivity of silane under pressure. *Physical Review Letters* **102**, 087005 (2009).
- [112] X. J. Chen, J. L. Wang, V. V. Struzhkin, H. Mao, R. J. Hemley, H. Q. Lin. Superconducting behavior in compressed solid SiH₄ with a layered structure. *Physical Review Letters* **101**, 077002 (2008).
- [113] J. S. Tse, Y. Yao, K. Tanaka. Novel superconductivity in metallic SnH₄ under high pressure. *Physical Review Letters* **98**, 117004 (2007).
- [114] G. Gao, A. R. Oganov, A. Bergara, M. Martinez-Canales, T. Cui, T. Iitaka, Y. Ma, G. Zou. Superconducting high pressure phase of germane. *Physical Review Letters* **101**, 107002 (2008).
- [115] X. Jin, X. Meng, Z. He, Y. Ma, B. Liu, T. Cui, G. Zou, H. Mao. Superconducting high-pressure phases of disilane. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **107**, 9969 (2010).
- [116] J. A. Flores-Livas, M. Amsler, T. J. Lenosky, L. Lehtovaara, S. Botti. High-pressure structures of disilane and their superconducting properties. *Physical Review Letters* **108**, 117004 (2012).
- [117] K. Abe, N. W. Ashcroft. Crystalline diborane at high pressures. *Physical Review B* **84**, 104118 (2011).
- [118] Y. Li, G. Gao, Y. Xie, Y. Ma, T. Cui, G. Zou. Superconductivity at ~ 100 K in dense SiH₄(H₂)₂ predicted by first principles. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **107**, 15708 (2010).
- [119] G. Zhong, C. Zhang, X. Chen, Y. Li, R. Zhang, H. Lin. Structural, electronic, dynamical, and superconducting properties in dense GeH₄(H₂)₂. *The Journal of*

- Physical Chemistry C* **116**, 5225 (2012).
- [120] G. Zhong, C. Zhang, G. Wu, J. Song, Z. Liu, C. Yang. Superconductivity in $\text{GeH}_4(\text{H}_2)_2$ above 220 GPa high-pressure. *Physica B* **410**, 90 (2013).
- [121] R. Szcześniak, A. Durajski. Thermodynamics of the superconducting state in calcium at 200 GPa. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **25**, 399 (2012).
- [122] R. Szcześniak, E. A. Drzazga, A. M. Duda. The superconducting state in the B_2H_6 compound at 360 GPa. *Solid State Communications* **166**, 50 (2013).
- [123] G. Gao, A. R. Oganov, P. Li, Z. Li, H. Wang, T. Cui, Y. Ma, A. Bergara, A. O. Lyakhov, T. Iitaka, G. Zou. High-pressure crystal structures and superconductivity of stannane (SnH_4). *Proceedings of the National Academy of Sciences* **107**, 1317 (2010).
- [124] X. J. Chen, V. V. Struzhkin, Y. Song, A. F. Goncharov, M. Ahart, Z. Liu, H. Mao, R. J. Hemley. Pressure-induced metallization of silane. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **105**, 20 (2008).
- [125] R. Szcześniak, A. P. Durajski. The characterization of high-pressure superconducting state in Si_2H_6 compound: the strong-coupling description. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **74**, 641 (2013).
- [126] R. Szcześniak, A. P. Durajski. On the critical temperature and the energy gap in dense $\text{SiH}_4(\text{H}_2)_2$ at 250 GPa. *Solid State Communications* **153** (2013).
- [127] A. P. Durajski. Study of thermodynamic properties of $\text{SiH}_4(\text{H}_2)_2$ superconductor under high pressure. *Physica C* **485**, 145 (2013).

Spis rysunków

1.1	Zależność oporu elektrycznego od temperatury w rtęci. Rysunek przedstawia oryginalne wyniki Heike Kamerlingha-Onnesa [13].	15
1.2	Schemat efektu Meissnera-Ochsenfelda. W fazie metalicznej ($T > T_C$) linie pola magnetycznego wnikają do wnętrza materiału, natomiast w fazie nadprzewodzącej ($T < T_C$) są one wypychane na zewnątrz [15].	16
1.3	Układ okresowy pierwiastków z wyróżnionymi pierwiastkami będącymi nadprzewodnikami. Na ciemnoniebiesko zaznaczono pierwiastki, w których stan nadprzewodzący otrzymywany jest pod ciśnieniem atmosferycznym. Kolorem jasnoniebieskim zaznaczono pierwiastki, w których możliwe jest to dopiero pod ciśnieniem wyższym niż atmosferyczne [30].	18
1.4	Schemat środowiska numerycznego służącego do wyznaczania parametrów termodynamicznych stanu nadprzewodzącego w ramach jednopasmowego formalizmu Eliashberga.	31
1.5	Schemat środowiska numerycznego służącego do wyznaczania wielkości termodynamicznych stanu nadprzewodzącego w ramach wielopasmowego formalizmu Eliashberga.	33
3.1	Funkcja Eliashberga dla warstwy B_2C . Największy wkład do stałej sprzężenia elektron-fonon dają fonony o niskich wartościach energii $\omega < 50$ meV. Maksymalna częstość fononowa wynosi 168,41 meV [4].	39
3.2	(A)-(B) Parametr porządku oraz (C)-(D) czynnik renormalizujący funkcję falową na osi urojonej. Przyjęto wybrane wartości pseudopotencjału kulombowskiego i temperatury. Wzięto pod uwagę 100 pierwszych wartości liczby n [51].	40
3.3	Zależność pierwszej wartości parametru porządku i pierwszej wartości czynnika renormalizującego funkcję falową od temperatury dla μ^* równego 0,1 i 0,2. Symbole uzyskano na podstawie obliczeń numerycznych. Krzywe otrzymano przy użyciu wzorów (1.23) i (1.24) [51].	41

3.4	Temperatura krytyczna w funkcji pseudopotencjału kulombowskiego. Koła odpowiadają wynikom numerycznym otrzymanym z równań Eliashberga. Linia ciągła odpowiada wartościom T_C otrzymanym przy pomocy formuły (3.1). Kropkowana i przerywana linia reprezentuje wyniki dla T_C wyprowadzone przy użyciu wzorów Allena-Dynesa i McMillana [51].	42
3.5	Temperatura krytyczna w funkcji μ^* i λ . Przyjęto wybrane wartości Ω_{\max} [51].	42
3.6	Różnica energii swobodnej oraz termodynamiczne pole krytyczne w funkcji temperatury dla wybranych wartości parametru μ^* [51].	43
3.7	Ciepło właściwe dla stanu nadprzewodzącego i normalnego w funkcji temperatury. Przyjęto $\mu^* = 0,1$ oraz $\mu^* = 0,2$. Skok ciepła właściwego w temperaturze krytycznej oznaczono przy pomocy pionowej linii [51].	44
3.8	Postać parametru porządku na osi rzeczywistej dla wybranych wartości T i μ^* . Zaciemniony obszar reprezentuje przeskalowaną funkcję Eliashberga ($70\alpha^2 F(\Omega)$) [51].	44
4.1	Powierzchnia Fermiego dla CaC_6 : zewnętrzna π , sferyczna Ca oraz wewnętrzna powierzchnia π [86].	49
4.2	Formalizm jednopasmowy: Funkcja Eliashberga dla CaC_6 . Największy wkład do wartości stałej sprzężenia elektron-fonon wnosi obszar $\omega < 75$ meV [87].	50
4.3	Formalizm jednopasmowy: (A) Postać parametru porządku na osi urojonej dla wybranych wartości pseudopotencjału kulombowskiego ($T = T_C$). Zaprezentowano wyniki dla 100 pierwszych częstości Matsubary. (B) Zależność maksymalnej wartości parametru porządku od pseudopotencjału kulombowskiego [81].	51
4.4	Formalizm trójpasmowy: Zależność parametrów porządku od wartości charakterystycznej częstości fononowej ($T = T_C$) [81].	51
4.5	Formalizm jednopasmowy: (A) Parametr porządku na osi urojonej dla wybranych wartości temperatury. Formalizm trójpasmowy: (B)-(D) Parametry porządku na osi urojonej dla wybranych wartości temperatury [81].	53
4.6	Formalizm jednopasmowy: Postać parametru porządku na osi rzeczywistej dla wybranych wartości temperatury. Dodatkowo na rysunku zaprezentowano przeskalowaną funkcję Eliashberga [81].	53
4.7	Formalizm jednopasmowy: Postać parametru porządku na płaszczyźnie zespolonej dla wybranych wartości temperatury [81].	54
4.8	Wpływ temperatury na fizyczną wartość parametru porządku. Czerwoną linię uzyskano w ramach modelu jednopasmowego. Symbole prezentują wyniki podejścia trójpasmowego [81].	55

4.9	Formalizm jedno- i trójpasnowy: Całkowita znormalizowana gęstość stanów. (A) Porównanie wyników jedno i trójpasnowych dla najniższej rozpatrywanej temperatury. (B) Zależność całkowitej znormalizowanej gęstości stanów od temperatury dla przypadku trójpasnowego [81].	56
4.10	Formalizm jednopasnowy: (A) Postać czynnika renormalizującego funkcję falową na osi urojonej dla wybranych wartości temperatury. Formalizm trójpasnowy: (B)-(D) Postać czynników renormalizujących funkcję falową na osi urojonej dla wybranych wartości temperatury [81].	57
4.11	Formalizm jednopasnowy: Czynniki renormalizujące funkcję falową na osi rzeczywistej w temperaturze krytycznej. Dodatkowo na rysunku zaprezentowano przeskalowaną funkcję Eliashberga [81].	57
4.12	Zależność masy efektywnej elektronu od temperatury. Linie ciągłe uzyskano w ramach modelu jednopasnowego. Symbole prezentują wyniki podejścia trójpasnowego [81].	58
4.13	Zależność energii swobodnej i termodynamicznego pola krytycznego od temperatury. Linie ciągłe uzyskano w ramach modelu jednopasnowego. Symbole prezentują wyniki podejścia trójpasnowego [81].	59
5.1	Schemat podziału powierzchni Fermiego w molekularnym wodorze pod ciśnieniem 414 GPa [3].	63
5.2	Zależność maksymalnych wartości parametrów porządku od Ω_C [36].	64
5.3	(A)-(C) Wartości parametrów porządku oraz (D)-(F) czynników renormalizujących funkcję falową na osi urojonej [36].	64
5.4	(A) Maksymalne wartości parametrów porządku oraz (B) maksymalne wartości czynników renormalizujących funkcję falową w zakresie temperatur od T_0 do T_C [36].	65
5.5	Postać funkcji $\text{Re}[\Delta^\alpha(\omega)]$ na osi rzeczywistej. Funkcje $\text{Im}[\Delta^\alpha(\omega)]$ w rozpatrywanym obszarze częstości przyjmują wartość zero [36].	66
5.6	Całkowita znormalizowana gęstość stanów w zakresie temperatur od T_0 do T_C [36].	67
5.7	Postać funkcji $\text{Re}[Z^\alpha(\omega)]$ na osi rzeczywistej. Funkcje $\text{Im}[Z^\alpha(\omega)]$ w rozpatrywanym obszarze częstości przyjmują wartość zero [36].	68
5.8	Różnica energii swobodnej pomiędzy stanem nadprzewodzącym a normalnym w funkcji temperatury. Panel (A) - termodynamiczne pole krytyczne w funkcji temperatury. Panel (B) - różnica pomiędzy ciepłem właściwym w stanie nadprzewodzącym a normalnym w funkcji temperatury [36].	69

- 6.1 Wpływ ciśnienia na temperaturę krytyczną w wodorze. Niedokładności T_C związane są z braniem pod uwagę zakresem wartości pseudopotencjału kulombowskiego. Wykres sporządzono na podstawie wyników uzyskanych w publikacjach [2], [3], [6], [7], [8], [36], [61], [63], [92], [99], [100], [102], [105]. Rysunek pochodzi z pracy [104]. 72
- 6.2 Funkcja Eliashberga dla wybranych wartości f . Wstawka lewa: zależność stałej sprzężenia elektron-fonon i fononowej częstości logarytmicznej od f . Wstawka prawa: wpływ stałej sprzężenia f na wartość temperatury krytycznej. We wszystkich przypadkach przyjęto: $\alpha^2 = 0,5\omega_0$ [104]. 73
- 6.3 Przewidywane temperatury krytyczne dla związków wodorowanych. Wzięto pod uwagę wybrane wartości ciśnienia. Wyniki dla trójwodorków LaH_3 , ScH_3 , YH_3 , AlH_3 oraz GaH_3 pochodzą z prac: [107], [108] oraz [109]. Wyniki uzyskane dla czterowodorków zostały zaprezentowane w publikacjach: SiH_4 [110], [111], [112], SnH_4 [113], GeH_4 [114]. Wyniki dla sześciowodorków i ośmiowodorków zostały uzyskane w pracach: Si_2H_6 [115], [116], Ba_2H_6 [117], CaH_6 [67], $\text{SiH}_4(\text{H}_2)_2$ [118] oraz $\text{GeH}_4(\text{H}_2)_2$ [119], [120]. Rysunek pochodzi z pracy [104]. 74
- 6.4 Funkcja Eliashberga dla metalicznego atomowego wodoru ($p = 539$ GPa) [6]. 76
- 6.5 (A) Parametr porządku na osi urojonej dla wybranych wartości temperatury; (B) Zależność $\Delta_{n=1}$ od temperatury; (C) Czynniki renormalizujące funkcję falową na osi urojonej; (D) Zależność $Z_{n=1}$ od temperatury [99]. . . 77
- 6.6 (A) Zależność różnicy energii swobodnej od temperatury; (B) Termodynamiczne pole krytyczne w funkcji temperatury; (C) Ciepło właściwe w stanie nadprzewodzącym i w stanie normalnym w funkcji temperatury [99]. 77
- 6.7 Postać parametru porządku na osi rzeczywistej dla wybranych wartości temperatury. Dodatkowo wykreślono przeskalowaną funkcję Eliashberga [99]. . 78
- 7.1 Funkcja Eliashberga dla związku B_2H_6 ($p = 360$ GPa) [5]. 82
- 7.2 (A)-(C) Parametr porządku oraz (D)-(F) czynniki renormalizujące funkcję falową dla wybranych wartości temperatury i pseudopotencjału kulombowskiego. Zaprezentowano pierwsze 200 wartości funkcji Δ_n i Z_n [122]. 83
- 7.3 (A) Parametr porządku oraz (B) czynniki renormalizujące w funkcji temperatury dla wybranych wartości pseudopotencjału kulombowskiego. Symbole reprezentują ściśle wyniki numeryczne. Ciągłe linie zostały wykreślone na podstawie wzorów (1.23) i (1.24) [122]. 84
- 7.4 (Dolny panel) Zależność energii swobodnej od temperatury dla wybranych wartości pseudopotencjału kulombowskiego. (Górny panel) Termodynamiczne pole krytyczne w funkcji temperatury dla wybranych wartości pseudopotencjału kulombowskiego [122]. 85

7.5	Ciepło właściwe stanu nadprzewodzącego i ciepło właściwe stanu normalnego w funkcji temperatury dla wybranych wartości pseudopotencjału kulombowskiego [122].	85
7.6	Parametr porządku na osi rzeczywistej dla wybranych wartości temperatury i pseudopotencjału kulombowskiego. Na rysunku dodatkowo wykreślono przeskalowaną funkcję Eliashberga [122].	86
7.7	Parametr porządku na płaszczyźnie zespolonej dla wybranych wartości temperatury i pseudopotencjału kulombowskiego. Linie z symbolami uzyskano dla $\omega \in \langle 0, \Omega_{\max} \rangle$; linie bez symboli odpowiadają przedziałowi częstości od Ω_{\max} do ω_c [122].	87
7.8	(A) Czynniki renormalizujące funkcję falową na osi rzeczywistej. (B) Wartości czynnika renormalizującego funkcję falową na płaszczyźnie zespolonej [122].	88