

POLITECHNIKA CZĘSTOCHOWSKA

INSTYTUT FIZYKI

ROZPRAWA DOKTORSKA

Anna Magdalena Duda

Nadprzewodnictwo o wysokich wartościach
temperatury krytycznej w ramach
formalizmu Eliashberga

Promotor:

Dr hab. Radosław Szczęśniak, Prof. PCz

Promotor pomocniczy:

Dr inż. Artur Durajski

Częstochowa 2016

„Nauka jest niezmiernym morzem dobrej wody. Im więcej jej pijesz, tym bardziej jesteś spragniony.”

- *Autor nieznaný*

Składam serdeczne podziękowania:

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

Pani dr inż. Ewie Drzazdze za owocne dyskusje naukowe.

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

Dorobek naukowy autorki rozprawy

Publikacje, na których opiera się rozprawa doktorska:

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. A. P. Durajski, R. Szcześniak, A. M. Duda,
High temperature superconducting properties of atomic hydrogen at 802 GPa,
Solid State Communications **195**, 55-60 (2014).
3. R. Szcześniak, A. P. Durajski, A. M. Duda,
Analysis of the high-temperature superconducting state in cuprates: the Eliashberg approach,
w recenzji, tekst pracy dostępny na: arXiv:1503.06932.
4. R. Szcześniak, M. W. Jarosik, A. M. Duda,
The correlation between the energy gap and the pseudogap temperature in cuprates: the YCBCZO and LSHCO case,
Advances in Condensed Matter Physics **2015**, 1-10 (2015).
5. A. M. Duda, R. Szcześniak, M. A. Sowińska, I. A. Domagalska,
Characteristics of the Eliashberg formalism on the example of high-pressure superconducting state in phosphor,
w recenzji, tekst pracy dostępny na: arXiv:1601.05819.
6. A. M. Duda, R. Szcześniak, M. A. Sowińska, A. H. Kosiacka,
High-pressure superconducting state in hydrogen,
w recenzji, tekst pracy dostępny na: arXiv:1602.07354.

Dorobek dodatkowy:

1. 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).

2. E. A. Drzazga, R. Szcześniak, A. M. Duda,
The phonon-mediated superconductivity in B₂C sheet,
Physica B: Condensed Matter **445**, 68-73 (2014).
3. 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).
4. M. W. Jarosik, I. A. Wrona, A. M. Duda,
High-pressure superconductivity in yttrium: the strong-coupling approach,
Solid State Communications **219**, 1-6 (2015).

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. M. Duda, K. Knopik, R. Szcześniak,
Mössbauer spectroscopy technique-an application to the hydroxyapatite-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.
 8. E. A. Drzazga, D. Szczęśniak, A. M. Duda,
Nadprzewodnictwo w związkach interkalacyjnego grafitu,
[w:] Wybrane zagadnienia inżynierii produkcji w zastosowaniach medycznych, Fundacja na rzecz promocji nauki i rozwoju TYGIEL, Lublin 2015.

Najważniejsze nagrody otrzymane przez autorkę 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 XXXVII Studenckiej Sesji Naukowej za wystąpienie: *Opis stanu nadprzewodzącego metalicznego wodoru pod ciśnieniem 2000 GPa: Formalizm Eliashberga w reprezentacji mieszanej*, Częstochowa (2013).
4. Nagroda zespołowa II stopnia Rektora Politechniki Częstochowskiej przyznana za organizację ogólnopolskiej konferencji - XVIII Minisymposium Fizyki Statystycznej w roku 2013, Częstochowa (2014).
5. Nagroda zespołowa II stopnia Rektora Politechniki Częstochowskiej przyznana za cykl publikacji, Częstochowa (2015).

Spis treści

Abstract	9
Streszczenie pracy	12
Wstęp	15
1 Wysokotemperaturowy stan nadprzewodzący	16
2 Motywacja do prowadzenia badań	21
3 Charakterystyka elektronowo-fononowego formalizmu Eliashberga na przykładzie wysokociśnieniowego stanu nadprzewodzącego w fosforze	23
3.1 Hamiltonian i fundamentalne równania modelu BCS oraz formalizmu Eliashberga	23
3.2 Stan wiedzy na temat właściwości termodynamicznych fazy nadprzewodzącej w fosforze	27
3.3 Termodynamika wysokociśnieniowego stanu nadprzewodzącego w fosforze: formalizm Eliashberga	28
3.4 Uwagi końcowe i podsumowanie uzyskanych wyników	38
4 Opis właściwości stanu nadprzewodzącego w atomowym wodorze pod ciśnieniem 802 GPa	39
4.1 Uwagi wstępne	39
4.2 Parametry wejściowe do równań Eliashberga	40
4.3 Rezultaty	40
4.4 Podsumowanie	44
5 Termodynamika stanu nadprzewodzącego w atomowym wodorze dla ekstremalnie wysokiej wartości ciśnienia 3,5 TPa	45
5.1 Uwagi wstępne	45
5.2 Parametry wejściowe do równań Eliashberga	46
5.3 Parametry termodynamiczne	47
5.4 Propagacja stanu nadprzewodzącego we wnętrzu planety typu <i>zimnego</i> Jowisza	51

5.5	Efekt indukcji zewnętrznego pola magnetycznego	52
5.6	Podsumowanie uzyskanych wyników	53
6	Analiza właściwości wysokotemperaturowego stanu nadprzewodzącego w miedzianach: uogólnione podejście Eliashberga	55
6.1	Słowo wstępne	55
6.2	Formalizm	59
6.3	Wyniki dla rachunków skalarnych	60
6.4	Zarys procedury samouzgodnienia oraz równania Eliashberga	62
6.5	<i>Toy model</i>	65
6.5.1	Równanie <i>toy modelu</i> i równanie uzyskane przy pomocy transformacji kanonicznej	67
6.5.2	Wzór na temperaturę krytyczną	69
6.5.3	Parametr porządku dla $T = 0$ K	70
6.5.4	Wzory na temperaturową zależność parametru porządku: $u \leq u_C$	72
6.5.5	Wzór na temperaturę Nernsta	73
6.5.6	Ogólna postać diagramu $T_C - T^{**}$	75
6.6	Analiza stanu nadprzewodzącego na poziomie równań Eliashberga	76
6.6.1	Właściwości stanu nadprzewodzącego: formalizm osi urojonej	81
6.6.2	Właściwości stanu nadprzewodzącego: formalizm osi rzeczywistej	85
6.7	Podsumowanie uzyskanych wyników	89
7	Korelacja pomiędzy wartością przerwy energetycznej a wartością temperatury pseudoszczeliny w nadprzewodnikach wysokotemperaturowych YCBCZO i LSHCO	91
7.1	Uwagi wstępne	91
7.2	Model	92
7.3	Omówienie uzyskanych wyników	100
	Podsumowanie	102
	Dodatek A	105
	Dodatek B	108
	Dodatek C	112
	Dodatek D	120
	Bibliografia	121
	Spis rysunków	133

Abstract

The superconducting state occurring in phosphor under the pressure at $p \in \{20, 30, 40, 70\}$ GPa and in hydrogen under the pressure at 802 GPa and 3.5 TPa has been subjected to the theoretical analysis in the presented doctoral dissertation. Due to the fact that the superconducting phase is induced by the electron-phonon interaction, the calculations have been conducted in the framework of the classical Eliashberg formalism, which is the natural generalization of the mean-field BCS theory.

The properties of the high-temperature superconducting state inducing in cuprates have been described in the framework of the generalized Eliashberg method. The pairing mechanism has been reproduced with the help of the Hamiltonian, which models the effective electron-phonon interaction and the electron-electron-phonon interaction, whereas the calculations have been conducted for s symmetry. The presented work discusses also the properties of the high-temperature superconducting state of d symmetry on the example of the following compounds: $Y_{1-x}Ca_xBa_2(Cu_{1-y}Zn_y)_3O_{7-\delta}$ and $La_{1.96-x}Sr_xHo_{0.04}CuO_4$.

In particular, it has been shown that the relatively not-high values of the critical temperature in phosphor ($[T_C]_{p=30 \text{ GPa}}^{\max} = 8.45 \text{ K}$) result from the low values of the electron-phonon coupling constant and from the very strong Coulomb depairing interactions. Slight strong-coupling and retardation effects force the other thermodynamic parameters of the superconducting state, such as: the order parameter, the specific heat and the thermodynamic critical field, to take the values close to the values predicted by the BCS theory.

For the case of the metallic atomic hydrogen under the pressure at 802 GPa, the values of the critical temperature ($T_C \in \langle 259.4, 332.7 \rangle \text{ K}$) and the order parameter ($\Delta(0) \in \langle 50.4, 67.3 \rangle \text{ meV}$) in the dependence on the Coulomb pseudopotential $\mu^* \in \langle 0.1, 0.2 \rangle$ have been calculated. Due to the significant strong-coupling and retardation effects, the values of the order parameter, the thermodynamic critical field and the difference between the specific heat of the superconducting state and the specific heat of the normal state are significantly different from the predictions of the classical BCS theory. As a result, the dimensionless parameter: R_Δ , R_H and R_C take the following values: $R_\Delta(\mu^*) \in \langle 4.51, 4.70 \rangle$, $R_H(\mu^*) \in \langle 0.130, 0.132 \rangle$ and $R_C(\mu^*) \in \langle 2.50, 2.57 \rangle$.

This dissertation also determines the thermodynamic properties of the superconducting state for the metallic hydrogen under the pressure at 3500 GPa. A wide range of the

Coulomb pseudopotential ($\mu^* \in \langle 0.1, 0.3 \rangle$) has been taken into account, so the destructive effect of the electron correlations on the superconducting phase might be precisely characterized. After conducting the numerical calculations it has been found that the critical temperature is able to change in the range from 312 K to 447 K and $R_\Delta(\mu^*) \in \langle 4.61, 4.88 \rangle$, $R_C(\mu^*) \in \langle 2.37, 2.47 \rangle$, $R_H(\mu^*) \in \langle 0.133, 0.135 \rangle$. Then, it was pointed out that the other thermodynamic quantities, such as: the order parameter, the specific heat of the superconducting state and the thermodynamic critical field, very significantly deviate from the predictions of the classical BCS theory. On the basis of the function $T_C(\mu^*)$ and the literature values of the critical temperature estimated for the lower pressures, the dependence T_S on p was calculated, where T_S denotes the value of the temperature of the effective surface layer of the planet of the Jovian-type, for which - for given p and μ^* - the superconducting state would induce in the inner layer of hydrogen. It has been shown that the rotating planet - after the induction of the superconducting state - would be a source of the very weak magnetic field with an induction of $\sim 10^{-11}$ Gs.

The calculations based on the generalized Eliashberg formalism enabled to explain some of the complex properties of the high-temperature superconducting state in cuprates. The thermodynamic equations set determining the order parameter function (φ), the wave function renormalization factor (Z) and the band energy shift function (χ) was derived in the first step. It has been shown that the simplified form of the Eliashberg equations boiled down to an integral equation for the order parameter generalizes the model based on canonical transformation, which in the quantitatively way linked with each other the value of the critical temperature (T_C), the Nernst temperature (T^{**}) and φ for $T = 0$ K. The conducted analysis allowed additionally to designate a diagram T_C - T^{**} . It has been shown that the existing experimental data confirm its form. On the basis of the diagram, a limit on the maximum value of the Nernst temperature for the very low T_C was set and also a limitation from the bottom for T^{**} - appearing for the critical temperatures higher than 150 K. At the level of the Eliashberg equations it has been proven that in the case of the high value of the electron-electron-phonon potential, the order parameter as a function of the donation has a course analogous to the one observed experimentally. It has been found that the energy gap observed in the electron density of states in the range of the temperature's values from 0 K to T^* (the so-called: „pseudogap temperature”) is induced by the functions describing the properties of the normal state (Z and χ).

The influence of the hole density, the in-between- and inner-plane disorder and the isotopic mass of the oxygen on the value of the energy gap on the Fermi surface ($2\Delta(0)$) for the example of the superconductors: $Y_{1-x}Ca_xBa_2(Cu_{1-y}Zn_y)_3O_{7-\delta}$ and $La_{1.96-x}Sr_xHo_{0.04}CuO_4$ has been analyzed in the last step. All the calculations have been performed in the framework of the theory, which assumes that the pairing mechanism in cuprates is induced by the electron-phonon interaction and the electron-electron interaction, which is renormalized by the virtual phonons. Additionally, through appropriate

selection of the band energy of the electrons, the significant influence of the quasi-two-dimensionality of the copper-oxygen planes on the physical properties of the tested systems has been taken into account. On the basis of the analysis of the fundamental thermodynamic equation that determines the properties of the high-temperature superconducting state of d symmetry it has been found that independently of the type of the studied material, the energy gap is strictly correlated with the pseudogap's temperature T^* . On the other hand, the correlation between $2\Delta(0)$ and the critical temperature has not been observed. The obtained results allowed to determine the values of the dimensionless ratios R_Δ and R_{Δ^*} .

Streszczenie

W rozprawie doktorskiej analizie teoretycznej poddany został stan nadprzewodzący, występujący w fosforze pod ciśnieniem $p \in \{20, 30, 40, 70\}$ GPa oraz w wodorze pod ciśnieniem 802 GPa oraz 3,5 TPa. Ze względu na fakt, że faza nadprzewodząca indukowana jest przez oddziaływanie elektron-fonon, rachunki przeprowadzono w ramach klasycznego formalizmu Eliashberga, który stanowi naturalne uogólnienie średniopolowej teorii BCS. W ramach uogólnionej metody Eliashberga opisano właściwości wysokotemperaturowego stanu nadprzewodzącego indukującego się w miedzianach. Mechanizm parujący odtworzono przy pomocy hamiltonianu, który modeluje efektywne oddziaływanie elektron-fonon i elektron-elektron-fonon, przy czym rachunki przeprowadzono dla symetrii typu s . W pracy przeanalizowano także właściwości wysokotemperaturowego stanu nadprzewodzącego o symetrii typu d na przykładzie związków $Y_{1-x}Ca_xBa_2(Cu_{1-y}Zn_y)_3O_{7-\delta}$ i $La_{1.96-x}Sr_xHo_{0.04}CuO_4$. W szczególności wykazano, że w fosforze stosunkowo niskie wartości temperatury krytycznej ($[T_C]_{p=30 \text{ GPa}}^{\max} = 8,45 \text{ K}$) wynikają z niskich wartości stałej sprzężenia elektron-fonon oraz bardzo silnych deparujących oddziaływań kulombowskich. Nieznaczące efekty retardacyjne i silno-sprężeniowe powodują, że pozostałe parametry termodynamiczne stanu nadprzewodzącego, takie jak parametr porządku, ciepło właściwe i termodynamiczne pole krytyczne, przyjmują wartości bliskie wartościom przewidywanym przez teorię BCS. W przypadku metalicznego atomowego wodoru pod ciśnieniem 802 GPa obliczono wartości temperatury krytycznej ($T_C \in \langle 259,4; 332,7 \rangle \text{ K}$) oraz parametru porządku ($\Delta(0) \in \langle 50,4; 67,3 \rangle \text{ meV}$) w zależności od pseudopotencjału kulombowskiego $\mu^* \in \langle 0,1; 0,2 \rangle$. Ze względu na znaczne efekty retardacyjne i silno-sprężeniowe wartości parametru porządku, termodynamicznego pola krytycznego i różnicy ciepła właściwego pomiędzy stanem nadprzewodzącym i normalnym znacząco różnią się od przewidywań klasycznej teorii BCS. W rezultacie bezwymiarowe parametry R_Δ , R_H i R_C przyjmują wartości: $R_\Delta(\mu^*) \in \langle 4,51; 4,70 \rangle$, $R_H(\mu^*) \in \langle 0,130; 0,132 \rangle$ oraz $R_C(\mu^*) \in \langle 2,50; 2,57 \rangle$.

W rozprawie wyznaczono również właściwości termodynamiczne stanu nadprzewodzącego dla metalicznego wodoru pod działaniem ciśnienia 3500 GPa. Wzięto pod uwagę szeroki zakres pseudopotencjału kulombowskiego ($\mu^* \in \langle 0,1; 0,3 \rangle$) tak, by można było ściśle scharakteryzować destruktywny wpływ korelacji elektronowych na fazę nadprzewodzącą. Po przeprowadzeniu obliczeń numerycznych stwierdzono, że temperatura krytyczna może się zmieniać w zakresie od 312 K do 447 K oraz $R_\Delta(\mu^*) \in \langle 4,61; 4,88 \rangle$, $R_C(\mu^*) \in \langle 2,37; 2,47 \rangle$, $R_H(\mu^*) \in \langle 0,133; 0,135 \rangle$. Następnie zwrócono uwagę, że pozostałe

wielkości termodynamiczne, takie jak parametr porządku, ciepło właściwe stanu nadprzewodzącego i termodynamiczne pole krytyczne, bardzo istotnie odbiegają od przewidywań klasycznej teorii BCS. Na podstawie funkcji $T_C(\mu^*)$ oraz literaturowych wartości temperatury krytycznej oszacowanych dla niższych ciśnień obliczono zależność T_S od p , gdzie T_S oznacza wartość temperatury efektywnej warstwy powierzchniowej planety typu Jowisza, dla której dla danego p i μ^* w warstwie wewnętrznej wodoru wyindukuje się stan nadprzewodzący. Wykazano, że rotująca planeta, po przejściu do stanu nadprzewodzącego, będzie źródłem bardzo słabego pola magnetycznego o indukcji $\sim 10^{-11}$ Gs.

Obliczenia bazujące na uogólnionym formalizmie Eliashberga pozwoliły wyjaśnić niektóre złożone właściwości wysokotemperaturowego stanu nadprzewodzącego w miedzianach. W pierwszym kroku wyprowadzono układ równań termodynamicznych, determinujący funkcję parametru porządku (φ), czynnik renormalizujący funkcję falową (Z) oraz funkcję przesunięcia energii pasmowej (χ). Wykazano, że uproszczona postać równań Eliashberga, sprowadzająca się do równania całkowego na parametr porządku uogólnia model, bazujący na transformacji kanonicznej, który w sposób ilościowy wiązał ze sobą wartość temperatury krytycznej (T_C), temperatury Nernsta (T^{**}) i φ dla $T = 0$ K. Przeprowadzona analiza pozwoliła dodatkowo wyznaczyć diagram T_C - T^{**} . Wykazano, że istniejące dane eksperymentalne potwierdzają jego postać. Na podstawie diagramu wyznaczono ograniczenie na maksymalne wartości temperatury Nernsta dla bardzo niskich T_C oraz ograniczenie od dołu dla T^{**} - występujące dla temperatur krytycznych wyższych niż 150 K. Na poziomie równań Eliashberga udowodniono, że w przypadku wysokiej wartości potencjału elektron-elektron-fonon parametr porządku w funkcji dotowania ma przebieg analogiczny do obserwowanego eksperymentalnie. Stwierdzono, że przerwa energetyczna, obserwowana w elektronowej gęstości stanów w zakresie wartości temperatury od 0 K do T^* (tzw. temperatura pseudoszczeliny), jest indukowana przez funkcje opisujące właściwości stanu normalnego (Z i χ).

W ostatnim kroku przeanalizowano wpływ gęstości dziur, nieporządku między- i wewnątrzpłaszczyznowego oraz masy izotopowej tlenu na wartość przerwy energetycznej na powierzchni Fermiego ($2\Delta(0)$) na przykładzie nadprzewodników $Y_{1-x}Ca_xBa_2(Cu_{1-y}Zn_y)_3O_{7-\delta}$ i $La_{1.96-x}Sr_xHo_{0.04}CuO_4$. Wszystkie rachunki przeprowadzono w ramach teorii, która zakłada, że mechanizm parujący w miedzianach indukowany jest przez oddziaływanie elektron-fonon i zrenormalizowane przez wirtualne fonony oddziaływanie elektron-elektron. Dodatkowo poprzez odpowiednie dobranie energii pasmowej elektronów uwzględniono istotny wpływ quasi-dwumymiarowości płaszczyzn miedziowo-tlenowych na właściwości fizyczne badanych układów. Na podstawie analizy fundamentalnego równania termodynamicznego, determinującego właściwości wysokotemperaturowego stanu nadprzewodzącego o symetrii typu d , stwierdzono, że niezależnie od rodzaju badanego materiału przerwa energetyczna jest ściśle skorelowana z temperaturą pseudoszczeliny T^* . Nie zaobserwowano natomiast żadnej korelacji pomiędzy

$2\Delta(0)$ a temperaturą krytyczną. Uzyskane rezultaty pozwoliły wyznaczyć wartości bezwymiarowych stosunków R_{Δ} i R_{Δ^*} .

Wstęp

W ramach rozprawy doktorskiej omówiono właściwości termodynamiczne stanu nadprzewodzącego, indukowanego przez oddziaływanie elektron-fonon [1], [2], jak również elektron-elektron-fonon w nadprzewodnikach o symetrii typu s oraz typu d [3], [4], [5], [6], [7], [8], [9]. W rozważaniach uwzględniono przede wszystkim pierwiastki i związki chemiczne posiadające wysokie wartości temperatury krytycznej [10], [11], [12], [13], [14]. Obliczenia przeprowadzono w ramach formalizmu Eliashberga, który stanowi uogólnienie teorii BCS [3], [4], [15].

Rozprawa doktorska składa się z siedmiu rozdziałów.

W rozdziale pierwszym omówiono wysokotemperaturowy stan nadprzewodzący, indukujący się w pierwiastkach i związkach chemicznych. Rozdział drugi uzasadnia wybrane kierunki badań. W rozdziale trzecim przedstawiono charakterystykę klasycznego elektronowo-fononowego formalizmu Eliashberga na przykładzie wysokociśnieniowego stanu nadprzewodzącego, indukującego się w fosforze. Jednym z głównych celów zaprezentowanych rozważań jest zapoznanie czytelnika z formalizmem wykorzystywanym w dalszej części pracy. Kolejne dwa rozdziały zawierają opis właściwości stanu nadprzewodzącego w atomowym metalicznym wodorze dla ciśnień 802 GPa oraz 3,5 TPa. Rachunki przeprowadzono przy użyciu klasycznego formalizmu Eliashberga. Znaczne efekty retardacyjne i silno-sprężeniowe pozwoliły uzyskać wyniki istotne, odbiegające od przewidywań teorii BCS. W rozdziale szóstym dokonano analizy właściwości wysokotemperaturowego stanu nadprzewodzącego w miedzianach. Użyto uogólnionego podejścia Eliashberga. Mechanizm parujący odtworzono przy pomocy hamiltonianu, który modeluje efektywne oddziaływanie elektron-fonon i elektron-elektron-fonon. Rozdział siódmy prezentuje rezultaty otrzymane w wyniku analizy korelacji pomiędzy wartością przerwy energetycznej a wartością temperatury pseudoszczeliny dla nadprzewodników $Y_{1-x}Ca_xBa_2(Cu_{1-y}Zn_y)_3O_{7-\delta}$ i $La_{1.96-x}Sr_xHo_{0.04}CuO_4$. Rozważania zaprezentowane w pracy kończy podsumowanie, zawierające najważniejsze uzyskane wyniki.

Rozprawa doktorska zawiera cztery dodatki (A-D) oraz spis literatury naukowej, dotyczący omawianych zagadnień.

Rozdział 1

Wysokotemperaturowy stan nadprzewodzący

Nadprzewodnictwo przez znaczną część naszego stulecia stanowiło zagadkę naukową [16]. Jego odkrycie 25 października 1911 roku przez Heike Kamerlingha Onnes'a podczas badań prowadzonych nad oporem rtęci dało silny impuls rozwojowy fizyce niskich temperatur. Należy zwrócić uwagę, że nagły spadek rezystancji do wartości równej zero, poniżej charakterystycznej temperatury, zwanej temperaturą krytyczną, zaobserwowano nie tylko w rtęci, ale również w wielu innych pierwiastkach i związkach chemicznych [9], [17], [18]. W roku 1933 nastąpiło odkrycie drugiej podstawowej cechy stanu nadprzewodzącego, tak zwanego efektu Meissnera-Ochsenfelda [19]. Charakteryzuje się on wypychaniem zewnętrznego pola magnetycznego z wnętrza materiału znajdującego się w stanie nadprzewodzącym. Zanik oporu elektrycznego oraz efekt Meissnera-Ochsenfelda stanowią dwie podstawowe cechy fazy nadprzewodzącej. Obecnie uznaje się, że istnieją trzy przyczyny, które mogą doprowadzić do powstawania stanu nadprzewodzącego o bardzo wysokiej temperaturze krytycznej. Duże wartości T_C można najprawdopodobniej uzyskać w układach znajdujących się pod działaniem wysokiego ciśnienia m.in. w wodorze oraz związkach zawierających wodór [6], [7]. Wysokotemperaturowy stan nadprzewodzący jest również indukowany przez mechanizm parowania, który występuje w miedzianach [8], [9]. Należy dodatkowo zaznaczyć, że wysokie wartości T_C zaobserwowano w nadprzewodnikach, charakteryzujących się dużą anizotropią oddziaływania elektron-fonon m.in. w MgB_2 , który nadprzewodzi w temperaturze 39,4 K [20]. W rozprawie doktorskiej pod uwagę wzięto zagadnienia związane z dwiema pierwszymi przyczynami, odpowiedzialnymi za powstawanie wysokotemperaturowego stanu nadprzewodzącego.

Wodór jest najprostszym i najbardziej rozpowszechnionym pierwiastkiem we wszechświecie. Jego właściwości pod wysokim ciśnieniem określają procesy fizyczne we wnętrzu dużych planet gazowych (Jowisz), jak również innych obiektów astrofizycznych [21], [22], [23], [24]. Charakterystyczne właściwości fizyczne i chemiczne wodoru, w szczególności

możliwość jego metalizacji pod wpływem wysokiego ciśnienia, stały się jednym z podstawowych kierunków badań w fizyce materii skondensowanej [25]. Przypadek wodoru zasługuje na szczególną uwagę, gdyż obliczenia teoretyczne sugerują występowanie stanu nadprzewodzącego o maksymalnie wysokiej wartości temperatury krytycznej pośród układów o czysto elektronowo-fononowym mechanizmie parowania. Ma to związek z minimalną masą jądra atomu wodoru, która jest równa masie pojedynczego protonu (m_p), co oznacza anomalnie wysoką wartość częstości Debey'a: $\omega_0 \sim \frac{1}{\sqrt{m_p}}$. Nie bez znaczenia jest również brak wewnętrznych powłok elektronowych, co przyczynia się do wzrostu stałej oddziaływania elektron-fonon [26], [27]. Historycznie pierwszą publikacją na temat metalicznego wodoru była praca napisana przez Wignera i Huntingtona w roku 1935 [28]. Autorzy przewidzieli w niej, że pod wpływem wysokiego ciśnienia faza molekularna wodoru (izolator) przejdzie w stan metaliczny. Najnowsze oszacowania sugerują, że ciśnienie metalizacji dla wodoru wynosi około 400 GPa [29], [30]. Na możliwość indukcji stanu nadprzewodzącego w metalicznym wodorze zwrócił uwagę po raz pierwszy Ashcroft w roku 1968 [6]. W ciągu następnych lat fizycy, zajmujący się teoretyczną stroną omawianego zagadnienia, potwierdzili słuszność tej hipotezy. W szczególności obliczenia *ab initio* sugerują, że stan nadprzewodzący w molekularnym wodorze pojawi się dla $p \simeq 400$ GPa [31], [32]. Najprawdopodobniej będzie to stan silnie anizotropowy o temperaturze krytycznej wynoszącej około 80 K [1], [33], [34], [35]. Przy dalszym wzroście ciśnienia, dla wartości wynoszącej ~ 500 GPa, nastąpi dysocjacja fazy molekularnej wodoru w fazę atomową [36]. Jak wykazały zaawansowane obliczenia numeryczne tuż powyżej ciśnienia dysocjacji ($p = 539$ GPa) wartość temperatury krytycznej będzie równa 360 K, co ma również związek ze słabymi deparującymi korelacjami elektronowymi, które modelowane były przez pseudopotencjał kulombowski [37]. W zakresie ciśnień od 550 GPa do 800 GPa należy się spodziewać wartości T_C rzędu 330 K [36]. Dla jeszcze wyższych ciśnień oszacowanie temperatury krytycznej zostało przeprowadzone przez McMahona i Ceperleya [10]. Autorzy omawianej pracy ustalili, że w zakresie ciśnień od 1000 GPa do 3500 GPa temperatura krytyczna powinna rosnać od około 360 K do 425 K. Należy jednak podkreślić dwa istotne fakty: (i) obliczenia przeprowadzone w pracy [10] bazują na założeniu słabych deparujących oddziaływań elektronowych ($\mu^* \simeq 0,1$) oraz (ii) nie prezentują wyników dla przedziału od 1500 GPa do 2500 GPa (errata do pracy [12]). Nawiązując do omawianych rezultatów, warto w tym miejscu wspomnieć o publikacji Maksimova i Savrasova [26] oraz pracy [27]. Przedstawione tam wyniki wskazują, że dla $p = 2000$ GPa temperatura krytyczna osiąga bardzo wysoką wartość $T_C(\mu^*) \in \langle 413,631 \rangle$ K, przy czym $\mu^* \in \langle 0,1; 0,5 \rangle$.

Omówione dotychczas właściwości stanu nadprzewodzącego wodoru dotyczyły temperatury krytycznej. Nie można jednak zapominać o pozostałych wielkościach termodynamicznych, takich jak parametr porządku, który bezpośrednio związany jest z istnieniem przerwy energetycznej na powierzchni Fermiego, ciepłe właściwym stanu nadprzewodzącego oraz termodynamicznym polu krytycznym. W odniesieniu do poruszonego powyżej problemu rezultaty zawarte w pracach [27], [32], [33], [37] wyraźnie dowodzą, że warto-

ści omawianych wielkości termodynamicznych bardzo silnie odbiegają od przewidywań klasycznej teorii BCS [3], [4]. Z fizycznego punktu widzenia fakt ten wynika z istnienia znacznych efektów retardacyjnych i silno-sprężeniowych w metalicznym wodorze. Podstawowe parametry termodynamiczne stanu nadprzewodzącego wodoru dla reprezentatywnych wartości ciśnienia i pseudopotencjału kulombowskiego zebrano w tabeli 1.1.

Warto w tym miejscu wspomnieć o rodzinie związków wodorowanych poddanych działaniu wysokiego ciśnienia [7], [40], [41], [42], [43], [44], [45]. W rozpatrywanym przypadku, przewidywania teoretyczne również sugerują bardzo wysokie wartości T_C , tyle że przy znacznie niższych wartościach ciśnienia niż w przypadku czystego wodoru. Wynika to z dodatkowej kompresji chemicznej wodoru, która jest wywołana przez sieć krystaliczną cięższych pierwiastków. W szczególności dla CaH_6 pod ciśnieniem 150 GPa maksymalna wartość temperatury krytycznej powinna wynosić aż 243 K [46], [47]. Wynik ten nie został jeszcze zweryfikowany doświadczalnie, to jednak w grudniu 2014 roku przedstawiono najnowsze dane eksperymentalne, dotyczące odkrycia kondensatu nadprzewodzącego o ekstremalnie wysokiej wartości temperatury krytycznej w H_2S oraz H_3S [48], [49]. Wyniki potwierdziły prawdziwość wcześniejszych badań teoretycznych [50], [51], [52]. Dla związku H_2S przy ciśnieniach z zakresu od 115 GPa do 200 GPa temperatura krytyczna zmienia się od 31 K do 150 K, natomiast w przypadku związku H_3S dla ciśnienia przekraczającego 150 GPa uzyskano temperaturę krytyczną wynoszącą około 200 K. Nadprzewodnictwo w związkach tlenków miedzi (miedzianach) zostało odkryte w roku 1986 przez Bednorza i Müllera [8], [9]. Obecnie wiadomo, że w rodzinie miedzianów występują związki chemiczne o wysokich wartościach temperatury krytycznej. Na przykład w nadprzewodniku $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$, znajdującym się pod działaniem ciśnienia 31 GPa, stwierdzono wartość T_C wynoszącą około 164 K [53]. Jednak Takeshita *et al.* donoszą, że poprawna maksymalna wartość temperatury krytycznej dla $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ jest nieco niższa i występuje przy znacznie mniejszym ciśnieniu (153 K pod działaniem ciśnienia 15 GPa) [54]. Pozostałe związki chemiczne, należące do rodziny miedzianów, charakteryzują się znacznie niższym T_C . Niemniej jednak niektóre z nich mają temperaturę krytyczną wyższą niż temperatura wrzenia ciekłego azotu (np. maksymalna temperatura krytyczna dla $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ wynosi 93,78 K [55], [56]).

Termodynamika wysokotemperaturowego stanu nadprzewodzącego w miedzianach istotnie odbiega od przewidywań klasycznej teorii BCS, ponieważ oprócz wysokiej wartości T_C występuje jeszcze przynajmniej jedna charakterystyczna temperatura, zwana temperaturą pseudoszczeliny (T^*). Uznać można za kontrowersyjny również mechanizm parowania w miedzianach, nie istnieje bowiem ogólnie akceptowana teoria, która wyjaśniałaby, w jaki sposób indukuje się wysokotemperaturowy stan nadprzewodzący. W zasadzie dominują dwa poglądy na ten temat. Według części uczonych za powstawanie stanu nadprzewodzącego odpowiedzialne jest oddziaływanie gazu elektronowego z siecią krystaliczną [57], [58]. Z kolei inni dopatrują się związku mechanizmu parowania z czystymi korelacjami elektro-nowymi, które można modelować za pomocą hamiltonianu Hubbarda [59], [60]. Interesu-

Tabela 1.1: Podstawowe parametry termodynamiczne dla stanu nadprzewodzącego w wodorze. Wzięto pod uwagę wybrane wartości ciśnienia oraz pseudopotencjału kulombowskiego [1], [10], [12], [21], [26], [27], [31], [32], [33], [34], [35], [36], [37], [38], [39]. Dokładne definicje stałej sprężenia λ i bezwymiarowych parametrów R_{Δ} , R_H oraz R_C znajdują się w rozdziale trzecim.

p [GPa]	λ	μ^*	T_C [K]	R_Δ	R_H	R_C
414	formalizm trójpasnowy	formalizm trójpasnowy	84	3,53; 3,96; 5,55	-	-
428	1,2	$\langle 0,08; 0,15 \rangle$	$\langle 141,179 \rangle$	$\langle 3,60; 4,71 \rangle$	$[0,140]_{\mu^*=0,1}$	$[2,39]_{\mu^*=0,1}$
450	formalizm trójpasnowy	formalizm trójpasnowy	242			-
539	2,03	0,1	360	4,95	0,126	2,78
802	1,7	$\langle 0,1; 0,2 \rangle$	$\langle 259,4; 332,7 \rangle$	$\langle 4,51; 4,70 \rangle$	$\langle 0,130; 0,132 \rangle$	$\langle 2,50; 2,57 \rangle$
1000	5,88	$\langle 0,1; 0,3 \rangle$	$\langle 352; 466 \rangle$	-	-	-
1500	4,71	$\langle 0,1; 0,3 \rangle$	$\langle 301,414 \rangle$	-	-	-
2000	7,32	$\langle 0,1; 0,5 \rangle$	$\langle 413,631 \rangle$	$\langle 6,17; 6,63 \rangle$	$[0,162]_{\min}$	$\langle 1,68; 1,82 \rangle$
2500	2,42	$\langle 0,1; 0,3 \rangle$	$\langle 308,437 \rangle$	-	-	-
3500	3	$\langle 0,1; 0,3 \rangle$	$\langle 312,447 \rangle$	$\langle 4,61; 4,88 \rangle$	$\langle 0,133; 0,135 \rangle$	$\langle 2,37; 2,47 \rangle$

jącym rozwiązaniem wydaje się połączenie ze sobą dwóch przeciwstawnych dotąd podejść. Dodatkowo w 2012 roku zasugerowano, że przy wykorzystaniu rozszerzonego hamiltonianu typu Fröhlicha można w zaskakująco dobry sposób modelować wysokotemperaturowy stan nadprzewodzący, indukujący się w miedzianach [55].

Rozdział 2

Motywacja do prowadzenia badań

Badania nad wysokotemperaturowym stanem nadprzewodzącym należą do najbardziej fascynujących w dziedzinie fizyki ciała stałego. Obecnie przyjmuje się, że kondensat nadprzewodzący o ekstremalnie wysokiej wartości temperatury krytycznej może się tworzyć w wodorze, znajdującym się pod działaniem wysokiego ciśnienia, w związkach wodorowanych oraz w miedzianach. W przypadku wodoru wyznaczenie właściwości termodynamicznych (w szczególności wartości temperatury krytycznej) stanu nadprzewodzącego wydaje się stosunkowo proste z uwagi na fakt, że mechanizm odpowiedzialny za powstawanie par Coopera związany jest z klasycznym oddziaływaniem elektron-fonon [61], [62]. Z tego powodu do opisu właściwości stanu nadprzewodzącego można zastosować formalizm Eliashberga, który pozwala uzyskać wyniki na poziomie ilościowym [15], [17]. Oczywiście należy zdawać sobie sprawę, że wymagana analiza numeryczna musi być przeprowadzona bardzo starannie, co wymusza zastosowanie zaawansowanych procedur numerycznych [63]. Niemniej jednak można dokładnie określić T_C , a więc przewidzieć istnienie lub nieistnienie wysokotemperaturowego stanu nadprzewodzącego dla z góry zadanego ciśnienia zewnętrznego. Warto podkreślić fakt, że obecnie tego typu badania odgrywają w fizyce stanu nadprzewodzącego fundamentalną rolę z uwagi na odkrycie kondensatu par Coopera o ekstremalnie wysokiej wartości T_C (~ 150 K, ~ 200 K) w związkach H_2S i H_3S .

Opis stanu nadprzewodzącego w miedzianach jest dużo bardziej skomplikowany, gdyż wiadomo, że klasyczne oddziaływanie elektron-fonon nie może być samodzielnie odpowiedzialne za zaobserwowane anomalne właściwości kondensatu (np. stała zależność przerwy energetycznej od temperatury w obszarze optymalnie domieszkowanym lub niedomieszkowanym oraz istnienie pseudoszczeliny) [18], [64]. Z tego powodu, analizując właściwości stanu nadprzewodzącego w miedzianach, należy w pierwszym kroku zdecydować się na określony mechanizm parujący. W rozprawie doktorskiej zastosowany zostaje mechanizm parowania oparty na klasycznym oddziaływaniu elektron-fonon oraz nieklasycznym oddziaływaniu typu elektron-elektron-fonon. Wybór umotywowano wynikami zawartymi w publikacjach [55], [56], [65], [66], [67], [68], [69], [70], [71], [72], [73], [74], [75], [76], [77], które dowodzą, że brany pod uwagę scenariusz parowania pozwala powiązać ze sobą dane eksperymentalne na poziomie ilościowym. Nie bez znaczenia jest również fakt, że dla od-

działywania elektron-fonon i elektron-elektron-fonon można wyprowadzić uogólnione równania Eliashberga. Istnieje zatem duże prawdopodobieństwo, że uzyskane przewidywania teoretyczne będą stosunkowo dokładne.

Rozdział 3

Charakterystyka elektronowo-fononowego formalizmu Eliashberga na przykładzie wysokociśnieniowego stanu nadprzewodzącego w fosforze

W rozdziale omówiono właściwości termodynamiczne wysokociśnieniowego stanu nadprzewodzącego indukującego się w fosforze: $p \in \{20, 30, 40, 70\}$ GPa. Rachunki przeprowadzono w ramach elektronowo-fononowego formalizmu Eliashberga, który stanowi naturalne uogólnienie średniopolowej teorii BCS. W odniesieniu do stanu nadprzewodzącego w fosforze wykazano, że: (i) stosunkowo niewysokie wartości temperatury krytycznej ($[T_C]_{p=30 \text{ GPa}}^{max} = 8,45 \text{ K}$) wynikają z niskich wartości stałej sprzężenia elektron-fonon oraz bardzo silnych deparujących oddziaływań kulombowskich, (ii) nieznaczne efekty retardacyjne i silno-sprężeniowe powodują, że pozostałe parametry termodynamiczne stanu nadprzewodzącego, takie jak parametr porządku, ciepło właściwe i termodynamiczne pole krytyczne przyjmują wartości bliskie wartościom przewidywanym przez teorię BCS.

3.1 Hamiltonian i fundamentalne równania modelu BCS oraz formalizmu Eliashberga

Pierwsza mikroskopowa teoria stanu nadprzewodzącego została sformułowana w roku 1957 przez Bardeena, Coopera i Schrieffera (tzw. model BCS) [3], [4]. W ramach metody drugiego kwantowania hamiltonian BCS można zapisać wzorem [78], [79]:

$$H = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} - V \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow}, \quad (3.1)$$

gdzie funkcja $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ to elektronowa energia pasmowa, V jest efektywnym potencjałem parującym, którego wartość wyznaczona jest przez elementy macierzowe oddziaływania elektron-fonon, elektronową energię pasmową oraz fononową relację dyspersyjną. Standardowo, symbole $c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$ oraz $c_{\mathbf{k}\sigma}$ reprezentują elektronowy operator kreacji i anihilacji w reprezentacji pędowej (\mathbf{k}) dla spinu $\sigma \in \{\uparrow, \downarrow\}$. Należy zwrócić uwagę, że sumę oznaczoną przez znak ' powinno się obliczyć tylko po tych wartościach pędów, dla których spełniony jest warunek: $-\omega_0 < \varepsilon_{\mathbf{k}} < \omega_0$. W rozpatrywanym przypadku efektywny potencjał parujący jest dodatni, co umożliwia utworzenie się kondensatu nadprzewodzącego.

Fundamentalne równanie teorii BCS na parametr porządku ($\Delta \equiv V \sum_{\mathbf{k}}' \langle c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle$) wyprowadza się wprost z hamiltonianu (3.1), stosując przybliżenie średniego pola do członu oddziaływania. W rezultacie można otrzymać:

$$1 = V \sum_{\mathbf{k}}' \frac{1}{2\sqrt{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + |\Delta(T)|^2}} \tanh \frac{\sqrt{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + |\Delta(T)|^2}}{2k_B T}, \quad (3.2)$$

gdzie k_B to stała Boltzmanna.

Równania (3.2) nie można rozwiązać analitycznie. Jakkolwiek w przypadkach granicznych $T \rightarrow T_C$ oraz $T \rightarrow 0$ K stosunkowo proste obliczenia pozwalają uzyskać wzory na temperaturę krytyczną i wartość parametru porządku:

$$k_B T_C = 1,13\omega_0 \exp \left[-\frac{1}{\lambda} \right], \quad (3.3)$$

$$\Delta(0) = 2\omega_0 \exp \left[-\frac{1}{\lambda} \right], \quad (3.4)$$

gdzie stała sprzężenia elektron-fonon (λ) dana jest przy pomocy formuły $\lambda \equiv \rho(0) V$ (wielkość $\rho(0)$ reprezentuje elektronową gęstość stanów na powierzchni Fermiego). Teoria BCS przewiduje istnienie uniwersalnych stosunków termodynamicznych, które zdefiniowane zostają poniżej:

$$R_\Delta \equiv \frac{2\Delta(0)}{k_B T_C} = 3,53, \quad (3.5)$$

$$R_H \equiv \frac{T_C C^N(T_C)}{H_C^2(0)} = 0,168 \quad (3.6)$$

oraz

$$R_C \equiv \frac{C^S(T_C) - C^N(T_C)}{C^N(T_C)} = 1,43. \quad (3.7)$$

Symbole występujące we wzorach (3.6) i (3.7) oznaczają odpowiednio: (C^N) ciepło właściwe stanu normalnego, (C^S) ciepło właściwe stanu nadprzewodzącego oraz (H_C) termodynamiczne pole krytyczne. Należy zwrócić uwagę, że przewidywania teorii BCS zgadzają się ilościowo z danymi eksperymentalnymi jedynie w granicy słabego sprzężenia elektron-fonon ($\lambda \leq 0,3$).

Elektronowo-fononowy formalizm Eliashberga stanowi naturalne uogólnienie modelu

BCS. Punktem startu teorii jest hamiltonian, który jawnie modeluje liniowe sprzężenie pomiędzy podukładem elektronowym i fononowym [61], [80]:

$$H = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{q}} \omega_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^{\dagger} b_{\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{k}\sigma} g_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} (b_{-\mathbf{q}}^{\dagger} + b_{\mathbf{q}}). \quad (3.8)$$

Symbol $\omega_{\mathbf{q}}$ reprezentuje fononową relację dyspersyjną, $g_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}}$ to elementy macierzowe oddziaływania elektron-fonon. Operatory $b_{\mathbf{q}}^{\dagger}$ oraz $b_{\mathbf{q}}$ kreują lub anihilują stan fononowy o pędzie \mathbf{q} . Opierając się na operatorze (3.8) oraz wykorzystując formalizm termodynamicznych funkcji Greena typu Matsubary można wyprowadzić równania Eliashberga na osi urojonej ($i \equiv \sqrt{-1}$) [15], [17]:

$$\Delta_n Z_n = \pi k_B T \sum_{m=-M}^M \frac{[K(i\omega_n - i\omega_m) - \mu^*(\omega_m)]}{\sqrt{\omega_m^2 + \Delta_m^2}} \Delta_m \quad (3.9)$$

oraz

$$Z_n = 1 + \pi k_B T \sum_{m=-M}^M \frac{K(i\omega_n - i\omega_m) \omega_m}{\sqrt{\omega_m^2 + \Delta_m^2} \omega_n} Z_m. \quad (3.10)$$

Wielkość $\Delta_n \equiv \Delta(i\omega_n)$ oznacza parametr porządku, natomiast $Z_n \equiv Z(i\omega_n)$ to czynnik renormalizujący funkcję falową. Symbol ω_n to fermionowa częstość Matsubary: $\omega_n \equiv \pi k_B T (2n - 1)$, gdzie $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm M$.

Wartości jądra parującego należy obliczyć na podstawie wzoru:

$$K(z) \equiv 2 \int_0^{\omega_0} d\omega \frac{\omega}{\omega^2 - z^2} \alpha^2 F(\omega). \quad (3.11)$$

Oznaczenie $\alpha^2 F(\omega)$ reprezentuje tzw. funkcję Eliashberga, która modeluje ilościowo oddziaływanie elektron-fonon. Funkcję $\alpha^2 F(\omega)$ można wyznaczyć korzystając z danych eksperymentu tunelowego lub odwołując się do obliczeń z pierwszych zasad:

$$\alpha^2 F(\omega) \equiv \frac{1}{\rho(0)} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \nu} \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}}) \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}'}) \delta(\omega - \omega_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}^{\nu}) |g_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}^{\nu}|^2, \quad (3.12)$$

gdzie wskaźnik ν oznacza kolejną gałąź fononową.

W klasycznym formalizmie Eliashberga deparujące korelacje elektronowe uwzględnione zostają w sposób parametryczny: $\mu^*(\omega_n) \equiv \mu^* \theta(\omega_C - |\omega_n|)$, przy czym μ^* nosi nazwę pseudopotencjału kulombowskiego, symbol θ to funkcja Heaviside'a, a ω_C oznacza tzw. częstość odcięcia, której wartość zazwyczaj jest kilkukrotnie wyższa od wartości ω_0 . Równania Eliashberga na osi urojonej pozwalają dokładnie obliczyć temperaturę krytyczną i różnicę energii swobodnej pomiędzy stanem nadprzewodzącym i normalnym. Nie można natomiast przy ich pomocy wyznaczyć ścisłych wartości parametru porządku i masy efektywnej elektronu. W tym celu równania Eliashberga na osi urojonej należy analitycznie

kontynuować tak, by uzyskać równania w reprezentacji mieszanej (określone jednocześnie na osi urojonej i rzeczywistej):

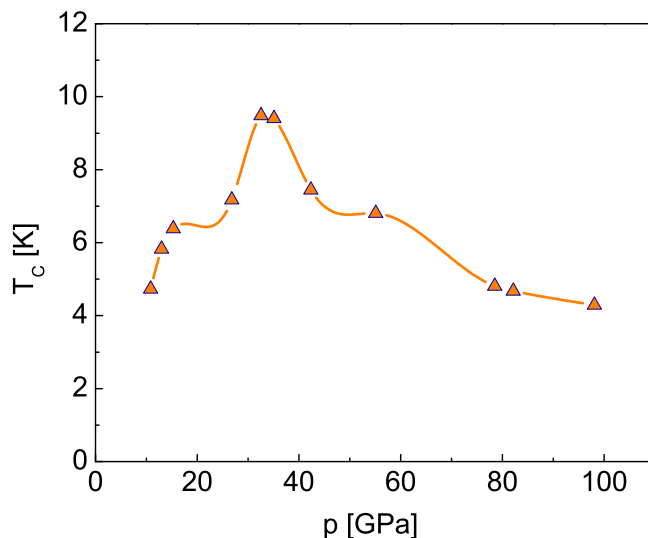
$$\begin{aligned}
 \phi(\omega + i\delta) &= \pi k_B T \sum_{m=-M}^M [K(\omega - i\omega_m) - \mu^*(\omega_m)] \frac{\phi_m}{\sqrt{\omega_m^2 Z_m^2 + \phi_m^2}} \\
 &+ i\pi \int_0^{+\infty} d\omega' \alpha^2 F(\omega') \left[[f_{BE}(\omega') + f_{FD}(\omega' - \omega)] \right. \\
 &\times \left. \frac{\phi(\omega - \omega' + i\delta)}{\sqrt{(\omega - \omega')^2 Z^2(\omega - \omega' + i\delta) - \phi^2(\omega - \omega' + i\delta)}} \right] \\
 &+ i\pi \int_0^{+\infty} d\omega' \alpha^2 F(\omega') \left[[f_{BE}(\omega') + f_{FD}(\omega' + \omega)] \right. \\
 &\times \left. \frac{\phi(\omega + \omega' + i\delta)}{\sqrt{(\omega + \omega')^2 Z^2(\omega + \omega' + i\delta) - \phi^2(\omega + \omega' + i\delta)}} \right]
 \end{aligned} \tag{3.13}$$

oraz

$$\begin{aligned}
 Z(\omega + i\delta) &= 1 + \frac{i}{\omega} \pi k_B T \sum_{m=-M}^M K(\omega - i\omega_m) \frac{\omega_m Z_m}{\sqrt{\omega_m^2 Z_m^2 + \phi_m^2}} \\
 &+ \frac{i\pi}{\omega} \int_0^{+\infty} d\omega' \alpha^2 F(\omega') \left[[f_{BE}(\omega') + f_{FD}(\omega' - \omega)] \right. \\
 &\times \left. \frac{(\omega - \omega') Z(\omega - \omega' + i\delta)}{\sqrt{(\omega - \omega')^2 Z^2(\omega - \omega' + i\delta) - \phi^2(\omega - \omega' + i\delta)}} \right] \\
 &+ \frac{i\pi}{\omega} \int_0^{+\infty} d\omega' \alpha^2 F(\omega') \left[[f_{BE}(\omega') + f_{FD}(\omega' + \omega)] \right. \\
 &\times \left. \frac{(\omega + \omega') Z(\omega + \omega' + i\delta)}{\sqrt{(\omega + \omega')^2 Z^2(\omega + \omega' + i\delta) - \phi^2(\omega + \omega' + i\delta)}} \right],
 \end{aligned} \tag{3.14}$$

gdzie symbole $f_{BE}(\omega)$ oraz $f_{FD}(\omega)$ reprezentują odpowiednio funkcję Bosego-Einsteina oraz funkcję Fermiego-Diraca. Należy zwrócić uwagę, że na osi rzeczywistej parametr porządku zdefiniowany jest w następujący sposób: $\Delta(\omega) \equiv \phi(\omega) / Z(\omega)$.

W pozostałej części rozdziału opisano sposób użycia formalizmu Eliashberga do charakterystyki stanu nadprzewodzącego indukowanego przez oddziaływanie elektron-fonon. Wszystkie istotne zagadnienia przedyskutowano na przykładzie fazy nadprzewodzącej tworzącej się w fosforze, który zostaje poddany działaniu wysokiego ciśnienia.



Rysunek 3.1: Wpływ ciśnienia na wartość temperatury krytycznej w fosforze (najnowsze dane eksperymentalne [91], [92]).

3.2 Stan wiedzy na temat właściwości termodynamicznych fazy nadprzewodzącej w fosforze

W fosforze, w przedziale od ciśnienia normalnego do 262 GPa, można zaobserwować pięć strukturalnych przejść fazowych. W warunkach normalnych fosfor czarny posiada strukturę $Cmca$, która jest stabilna do wartości ciśnienia 5 GPa [81], [82]. Powyżej wykazano istnienie struktury $R\bar{3}m$, która zanika przy ciśnieniu 11,1 GPa, przechodząc w fazę metaliczną (sc) [83]. W zakresie od 103 GPa do 137 GPa najprawdopodobniej stabilna jest struktura $Cmmm$ [84]. Powyżej, aż do ciśnienia 262 GPa, zaobserwowano prostą strukturę sh . Natomiast dla $p > 262$ GPa stwierdzono stabilność struktury bcc [84], [85]. Stan nadprzewodzący w fosforze został po raz pierwszy zaobserwowany około pięćdziesięciu lat temu [86], [87]. Należy jednak zauważyć, że do dnia dzisiejszego dokładna zależność temperatury krytycznej od ciśnienia nie jest w pełni znana, gdyż zmiany wartości T_C są silnie skorelowane z przebytą drogą na diagramie p - T [88], [89]. Wyniki z roku 1985 sugerują, że wartość temperatury krytycznej wynosi około 6 K i słabo zależy od ciśnienia [89]. Z drugiej strony dane eksperymentalne zawarte w pracy [90] wskazują na istnienie dwóch charakterystycznych maksimum w przebiegu funkcji $T_C(p)$, przy czym najwyższa wartość temperatury krytycznej wynosi około 10 K ($p = 23$ GPa). Najnowsze wyniki są zupełnie inne i sugerują istnienie pojedynczego maksimum temperatury krytycznej ($T_C = 9,5$ K), zlokalizowanego w pobliżu ciśnienia 32 GPa, co zostaje zaprezentowane na rysunku 3.1 [91]. Odnosząc się do przewidywań teoretycznych należy zauważyć, że zostają one zazwyczaj uzyskane przy zastosowaniu znacznych przybliżeń. Przykładowo w pracy [93] stwierdzono istnienie maksimum T_C , znajdującego się blisko drugiego eksperymentalnego maksimum temperatury krytycznej omawianego w pracy [90]. Jednak, brana pod uwagę praca teoretyczna zupełnie pomija wpływ ciśnienia na spektrum fononowe. Podobnie w publikacji [94]

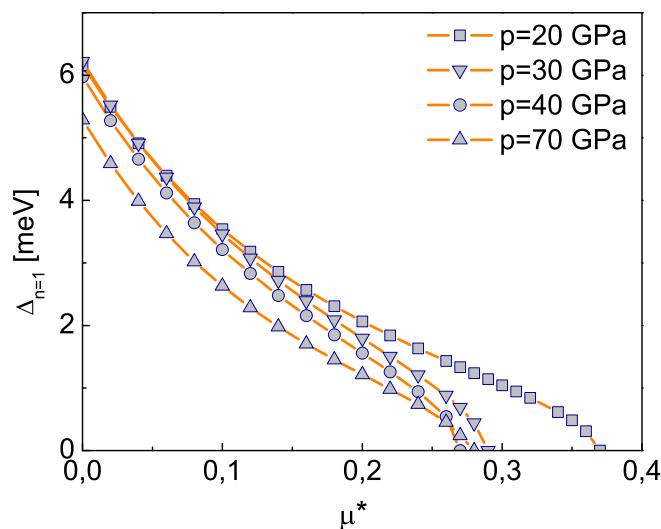
brak dokładnego określenia ewolucji spektrum fononowego wraz ze wzrostem ciśnienia nie przeszkadza co prawda oszacować wartości temperatury krytycznej, jednak nie uzyskano już poprawnego przebiegu funkcji $T_C(p)$. Stosunkowo nowe wyniki (rok 2010) zebrane w pracy [95] sugerują bardzo słabą zależność temperatury krytycznej od ciśnienia - co zgadza się z danymi eksperymentalnymi, zaprezentowanymi w pracy [89]. Jednak jest to w jawnej sprzeczności z najnowszymi wynikami doświadczalnymi [91]. Warto również wspomnieć o rozprawie doktorskiej Nixona [96], w której przewidziano wzrost temperatury krytycznej ($T_C \in \langle 8,5; 11 \rangle$ K) wraz ze wzrostem ciśnienia ($p \in \langle 10,35 \rangle$ GPa). Niemniej jednak wartości temperatury Debye'a oparto jedynie na wartościach współczynnika sprężystości objętościowej.

W prezentowanym rozdziale, analizując stan nadprzewodzący w fosforze, wzięto pod uwagę wartości ciśnienia, wynoszące odpowiednio: 20 GPa, 30 GPa, 40 GPa oraz 70 GPa, przy czym odpowiednie funkcje Eliashberga zostały wyznaczone w pracy [97]. Warto zauważyć, że wymagane obliczenia dla elektronowej struktury pasmowej, spektrum fononowego oraz oddziaływania elektron-fonon zostały przeprowadzone w pełnym schemacie *ab initio*. Niestety w ten sam sposób nie wyznaczono deparujących korelacji elektronowych. Z tego powodu wartości pseudopotencjału kulombowskiego dobrano na podstawie najnowszych danych eksperymentalnych, dotyczących przebiegu temperatury krytycznej od ciśnienia [91].

3.3 Termodynamika wysokociśnieniowego stanu nadprzewodzącego w fosforze: formalizm Eliashberga

Równania Eliashberga na osi urojonej zostają rozwiązane dla tysiąca stu częstości Matsubary ($M = 1100$). Z matematycznego punktu widzenia oznacza to, że funkcje Δ_n i Z_n są stabilne dla temperatury wyższej niż $T_0 = 1,5$ K. Przyjęto, że częstość odcięcia wynosi $\omega_C = 5\omega_0$, gdzie dokładne wartości częstości Debye'a zebrano w tabeli 3.1.

W pierwszym kroku należało obliczyć fizyczne wartości pseudopotencjału kulombowskiego (μ_f^*), odpowiadające danemu ciśnieniu. W tym celu skorzystano z warunku, który żąda, by w temperaturze krytycznej parametr porządku równał się zero. W formalizmie Eliashberga wystarczy, by zachodziło: $[\Delta_{n=1}(\mu_f^*)]_{T=T_C} = 0$, gdyż $\Delta_{n=1}$ reprezentuje maksymalną wartość parametru porządku. Na rysunku 3.2 zaprezentowano pełną zależność parametru porządku od pseudopotencjału kulombowskiego w temperaturze krytycznej. Uzyskane wyniki numeryczne dowodzą, że parametr μ_f^* przyjmuje bardzo wysokie wartości (patrz również tabela 3.1) w stosunku do wartości zazwyczaj obserwowanych w obliczeniach, bazujących na formalizmie Eliashberga ($\mu^* \sim (0,1 - 0,2)$). Należy zwrócić uwagę, że jest to sytuacja często występująca podczas analizy wysokociśnieniowego stanu nadprzewodzącego. Przykładowo, dla litu fizyczna wartość pseudopotencjału kulombowskiego wynosi: $[\mu_f^*]_{p=29,7 \text{ GPa}}^{(\text{Li})} = 0,36$ [98]. Co ciekawe, równie wysokie μ_f^* spotyka się w związkach zawierających węgiel, jednak nie znajdują się one pod dzia-



Rysunek 3.2: Maksymalne wartości parametru porządku w funkcji pseudopotencjału kulombowskiego dla wybranych ciśnień. Dokładne wartości temperatury krytycznej zebrano w tabeli 3.1 [92].

łaniem wysokiego ciśnienia: $[\mu_f^*]^{(K_3C_{60})} = 0,39$ oraz $[\mu_f^*]^{(Rb_3C_{60})} = 0,33$ [99], [100]. Anomalnie wysokie wartości pseudopotencjału kulombowskiego można wytłumaczyć, analizując wpływ efektów retardacyjnych na wartość niezrenormalizowanego pseudopotencjału kulombowskiego ($\mu \equiv U\rho(0)$) w drugim rzędzie rachunków względem μ , gdzie $U \equiv \int \int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 |\Phi_i(\mathbf{r}_1)|^2 V_C(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) |\Phi_i(\mathbf{r}_2)|^2$, a $\Phi_i(\mathbf{r})$ to funkcja Wanniera. W rozpatrywanym przypadku efekty retardacyjne prowadzą do redukcji: $\mu \rightarrow \mu^*$, jednak nie tak znacznej jak to zostało przewidziane przez klasyczną teorię Morela i Andersona, która ograniczała się do liniowego rzędu względem μ [101]. W szczególności Bauer, Han i Gunnarsson otrzymali [102]:

$$[\mu^*]_{\text{BHG}} = \frac{\mu + a\mu^2}{1 + \mu \ln \left[\frac{\omega_e}{\omega_f} \right] + a\mu^2 \ln \left[\frac{\alpha\omega_e}{\omega_f} \right]}, \quad (3.15)$$

gdzie $a = 1,38$ oraz $\alpha = 0,10$. Warto zauważyć, że Morel i Anderson uzyskali wynik:

$$[\mu^*]_{\text{MA}} \equiv \frac{\mu}{1 + \mu \ln \left(\frac{\omega_e}{\omega_f} \right)}. \quad (3.16)$$

Symbole ω_e oraz ω_f oznaczają odpowiednio charakterystyczną częstość elektronową i fononową. W najprostszym przypadku, biorąc pod uwagę granicę $\mu \rightarrow +\infty$ oraz przyjmując $[\mu^*]_{\text{BHG}} = \mu_f^*$, otrzymuje się następujące wartości stosunku ω_e/ω_f : 149, 314, 406 i 356. Opierając się na uzyskanych danych, w granicy nieskończenie dużego nawęzłowego odpychania kulombowskiego, model Morela i Andersona przewiduje następujące wartości pseudopotencjału kulombowskiego: 0,2, 0,173, 0,166 oraz 0,17. Porównując wyniki Morela i Andersona z wynikami modelu Bauera, Hana i Gunnarssona, łatwo można zauważyć różnicę pomiędzy redukcją wartości μ w drugim i pierwszym rzędzie rachunku.

Tabela 3.1: Wybrane parametry określające właściwości termodynamiczne wysokociśnieniowego stanu nadprzewodzącego w fosforze.

Wielkość	Jednostka	20 GPa	30 GPa	40 GPa	70 GPa
ω_0	meV	59,4	62,3	64,8	74
T_C	K	6,39	8,45	8,05	5,4
μ_f^*	-	0,37	0,29	0,27	0,28
λ	-	0,795	0,771	0,739	0,676
ω_{1n}	meV	36,0	38,3	39,3	40,5
$\sqrt{\omega_2}$	meV	6,2	6,4	6,6	6,9

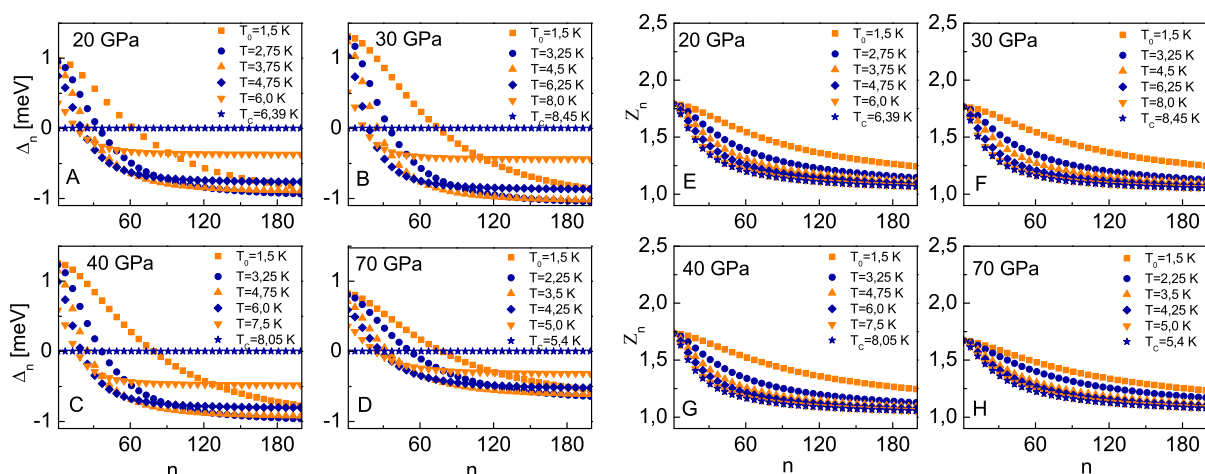
Na rysunku 3.3 zaprezentowano postać parametru porządku i czynnika renormalizującego funkcję falową na osi urojonej dla wybranych wartości ciśnienia i temperatury. Można zauważyć, że obie funkcje maleją wraz ze wzrostem częstości Matsubary, przy czym zależność temperaturowa Δ_n i Z_n jest zupełnie inna. Najwygodniej jest scharakteryzować wpływ temperatury na parametr porządku i czynnik renormalizujący funkcję falową, wykreślając zależności $\Delta_{n=1}(T)$ i $Z_{n=1}(T)$. Na podstawie danych zebranych na rysunku 3.4 widać, że parametr porządku wyznacza krzywe typowe dla przejścia fazowego drugiego rodzaju. Z drugiej strony czynnik renormalizujący funkcję falową nieznacznie rośnie wraz ze wzrostem temperatury, osiągając maksymalną wartość dla $T = T_C$. Z fizycznego punktu widzenia oznacza to, że masa efektywna elektronu jest największa w temperaturze krytycznej. W przypadku fosforu maksymalną wartość parametru porządku i czynnika renormalizującego funkcję falową można stosunkowo dokładnie odtworzyć przy pomocy wzorów:

$$\Delta_{n=1}(T, p, \mu^*) = \Delta_{n=1}(p, \mu^*) \sqrt{1 - \left(\frac{T}{T_C}\right)^\Gamma}, \quad (3.17)$$

$$Z_{n=1}(T, p, \mu^*) = Z_{n=1}(p, \mu^*) + [Z_{n=1}(T_C) - Z_{n=1}(p, \mu^*)] \left(\frac{T}{T_C}\right)^\Gamma, \quad (3.18)$$

gdzie: $\Gamma = 3,1$. Wielkości $\Delta_{n=1}(p, \mu^*)$ oraz $Z_{n=1}(p, \mu^*)$ zależą jawnie jedynie od ciśnienia i pseudopotencjału kulombowskiego:

$$\Delta_{n=1}(p, \mu^*) = A_\Delta(p) [\mu^*]^3 + B_\Delta(p) [\mu^*]^2 + C_\Delta(p) \mu^* + D_\Delta(p), \quad (3.19)$$



Rysunek 3.3: Parametr porządku (A)-(D) i czynnik renormalizujący funkcję falową (E)-(H) na osi urojonej. Przyjęto wybrane wartości temperatury.

$$Z_{n=1}(p, \mu^*) = A_Z(p) [\mu^*]^3 + B_Z(p) [\mu^*]^2 + C_Z(p) \mu^* + D_Z(p). \quad (3.20)$$

Dodatkowo:

$$A_\Delta(p) \equiv -51997,5, \quad (3.21)$$

$$B_\Delta(p) \equiv 48289,2,$$

$$C_\Delta(p) \equiv -14804,3,$$

$$D_\Delta(p) \equiv 1501,6$$

oraz

$$A_Z(p) \equiv -8876,3, \quad (3.22)$$

$$B_Z(p) \equiv 8242,3,$$

$$C_Z(p) \equiv -2525,5,$$

$$D_Z(p) \equiv 257,5.$$

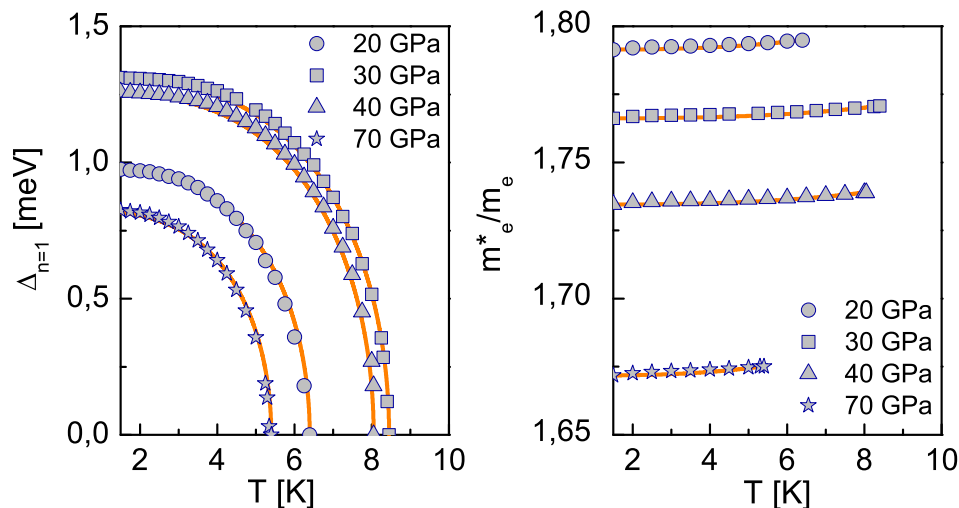
Następnie $Z_{n=1}(T_C)$ można oszacować przy pomocy wzoru:

$$Z_{n=1}(T_C) = 1 + \lambda, \quad (3.23)$$

przy czym stała sprzężenia elektron-fonon ma postać:

$$\lambda \equiv 2 \int_0^{\omega_0} d\omega \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega}. \quad (3.24)$$

W literaturze przybliżoną wartość temperatury krytycznej często oblicza się przy po-



Rysunek 3.4: Wpływ temperatury na maksymalną wartość parametru porządku (A) i maksymalną wartość czynnika renormalizującego funkcję falową (B) [92].

mocy wzoru wyprowadzonego przez McMillana [103]:

$$k_B T_C = \frac{\omega_{\ln}}{1,2} \exp \left[\frac{-1,04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^*(1 + 0,62\lambda)} \right], \quad (3.25)$$

gdzie ω_{\ln} nosi nazwę częstości logarytmicznej, której wartość wyznaczyć należy przy pomocy formuły:

$$\omega_{\ln} \equiv \exp \left[\frac{2}{\lambda} \int_0^{\omega_0} d\omega \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} \ln(\omega) \right]. \quad (3.26)$$

W celu oszacowania T_C stosowany jest również zmodyfikowany wzór McMillana (Allen i Dynes [104]). Poprawę zgodności pomiędzy przewidywaniami teoretycznymi a danymi eksperymentalnymi uzyskano poprzez dodanie dwóch funkcji korygujących f_1 oraz f_2 :

$$k_B T_C = f_1 f_2 \frac{\omega_{\ln}}{1,2} \exp \left[\frac{-1,04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^*(1 + 0,62\lambda)} \right], \quad (3.27)$$

gdzie:

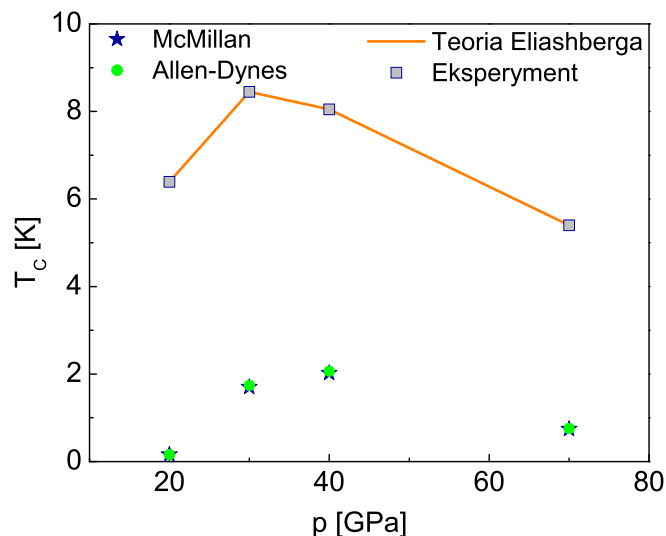
$$f_1 \equiv \left[1 + \left(\frac{\lambda}{\Lambda_1} \right)^{\frac{3}{2}} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (3.28)$$

oraz

$$f_2 \equiv 1 + \frac{\left(\frac{\sqrt{\omega_2}}{\omega_{\ln}} - 1 \right) \lambda^2}{\lambda^2 + \Lambda_2^2}. \quad (3.29)$$

Pozostałe parametry wynoszą odpowiednio:

$$\Lambda_1 \equiv 2,46(1 + 3,8\mu^*) \quad (3.30)$$



Rysunek 3.5: Wartości temperatury krytycznej przewidywane na podstawie wzorów McMillana oraz Allena-Dynesa w funkcji ciśnienia [92], [103], [104]. Dodatkowo zaprezentowano wyniki danych eksperymentalnych [91], [97].

oraz

$$\Lambda_2 \equiv 1,82(1 + 6,3\mu^*) \frac{\sqrt{\omega_2}}{\omega_{\ln}}. \quad (3.31)$$

Częstość ω_2 została zdefiniowana wzorem:

$$\omega_2 \equiv \frac{2}{\lambda} \int_0^{\omega_0} d\omega \alpha^2 F(\omega) \omega. \quad (3.32)$$

Należy wyraźnie podkreślić, że formuła McMillana lub Allena-Dynesa stosunkowo poprawnie odtwarza dane eksperymentalne jedynie dla niskich wartości pseudopotencjału kulombowskiego ($\mu^* \sim 0,1$). W przypadku fosforu, gdzie deparujące korelacje elektronowe są bardzo silne, oba wzory znacznie zaniżają T_C , co zostaje zaprezentowane na rysunku 3.5. W formalizmie Eliashberga różnicę energii swobodnej pomiędzy stanem nadprzewodzącym i normalnym należy obliczyć na podstawie formuły [3]:

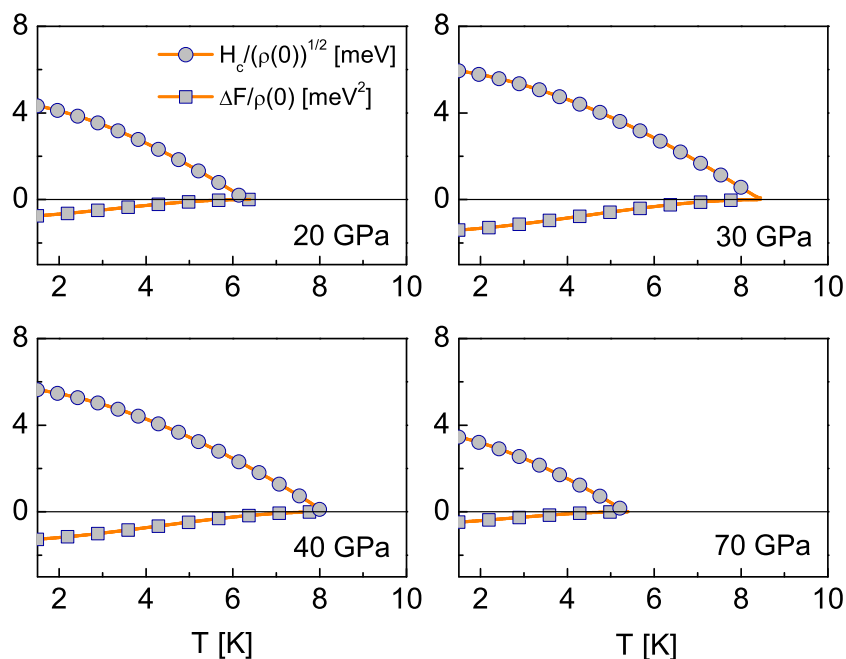
$$\begin{aligned} \Delta F &\equiv F^{(S)} - F^{(N)} \\ &= -2\pi k_B T \rho(0) \sum_{n=1}^M \left[\sqrt{\omega_n^2 + (\Delta_n)^2} - |\omega_n| \right] \left[Z_n^{(S)} - Z_n^{(N)} \frac{|\omega_n|}{\sqrt{\omega_n^2 + (\Delta_n)^2}} \right]. \end{aligned} \quad (3.33)$$

W następnym kroku wyznacza się termodynamiczne pole krytyczne oraz różnicę ciepła właściwego pomiędzy stanem nadprzewodzącym i normalnym:

$$H_C = \sqrt{-8\pi \Delta F} \quad (3.34)$$

oraz

$$\Delta C \equiv C^S - C^N = -T \frac{d^2 \Delta F}{dT^2}, \quad (3.35)$$



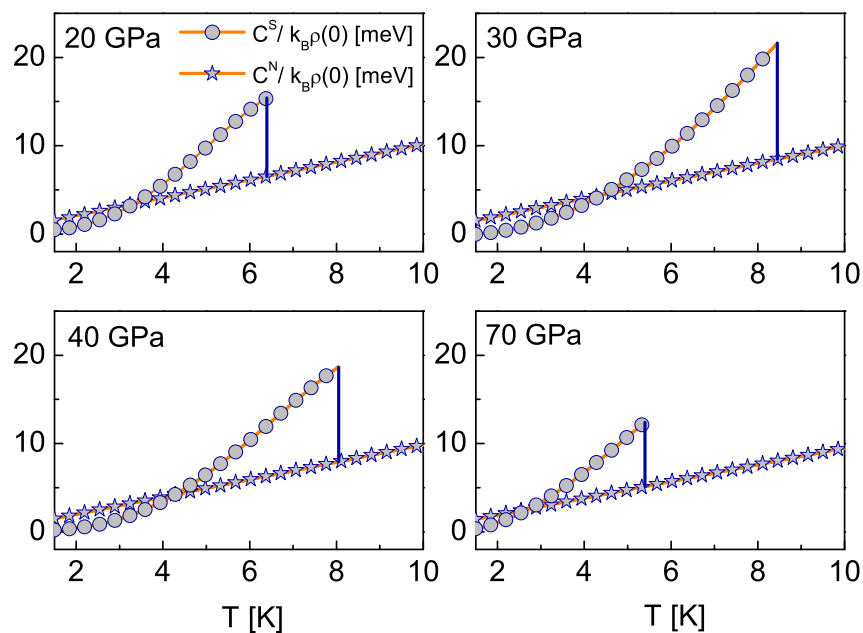
Rysunek 3.6: Różnica energii swobodnej pomiędzy stanem nadprzewodzącym i normalnym w funkcji temperatury (dolne panele). Termodynamiczne pole krytyczne w funkcji temperatury (górne panele) [92].

gdzie: $C^N = \gamma T$, przy czym stała Sommerfelda wynosi: $\gamma \equiv \frac{2}{3}\pi^2 k_B^2 \rho(0) (1 + \lambda)$. Na dolnych panelach rysunku 3.6 wykreślono pełną postać funkcji $\Delta F(T)$. Bardzo wyraźnie widać, że różnica energii swobodnej przyjmuje wartości ujemne w całym zakresie temperatury aż do T_C , co świadczy o stabilności termodynamicznej fazy nadprzewodzącej. Warto zauważyć, że w przypadku fosforu najniższą co do wartości bezwzględnej wartość różnicy energii swobodnej uzyskano dla 30 GPa ($\Delta F(T_0)/\rho(0) = -1,4 \text{ meV}^2$), natomiast najwyższą dla 70 GPa ($\Delta F(T_0)/\rho(0) = -0,47 \text{ meV}^2$). Od strony fizycznej uzyskany wynik związany jest z rozkładem wartości stałej sprzężenia elektron-fonon i pseudopotencjału kulombowskiego, który został szczegółowo omówiony we wcześniejszej części rozdziału.

Przebieg funkcji $\Delta F(T)$ bezpośrednio wpływa na wartości termodynamicznego pola krytycznego i ciepła właściwego. Odpowiednie wyniki zaprezentowano na górnych panelach rysunku 3.6 oraz rysunku 3.7. Fizyczną wartość parametru porządku należy wyznaczyć posługując się równaniem:

$$\Delta(T) = \text{Re}[\Delta(\omega = \Delta(T), T)], \quad (3.36)$$

przy czym postać funkcji parametru porządku na osi rzeczywistej wyznaczono, rozwiązując równania Eliashberga w reprezentacji mieszanej. Przykładowe przebiegi zostały zebrane na rysunku 3.8. Analizując zachowanie parametru porządku na osi rzeczywistej, należy zwrócić uwagę na fakt, że dla niskich częstości niezerowe wartości przyjmuje tylko część rzeczywista funkcji $\Delta(\omega)$. Z fizycznego punktu widzenia oznacza to istnienie nieskończenie długo żyjących par Coopera. Przy wyższych częstościach niezerowa jest również część



Rysunek 3.7: Ciepło właściwe stanu nadprzewodzącego i normalnego w funkcji temperatury [92].

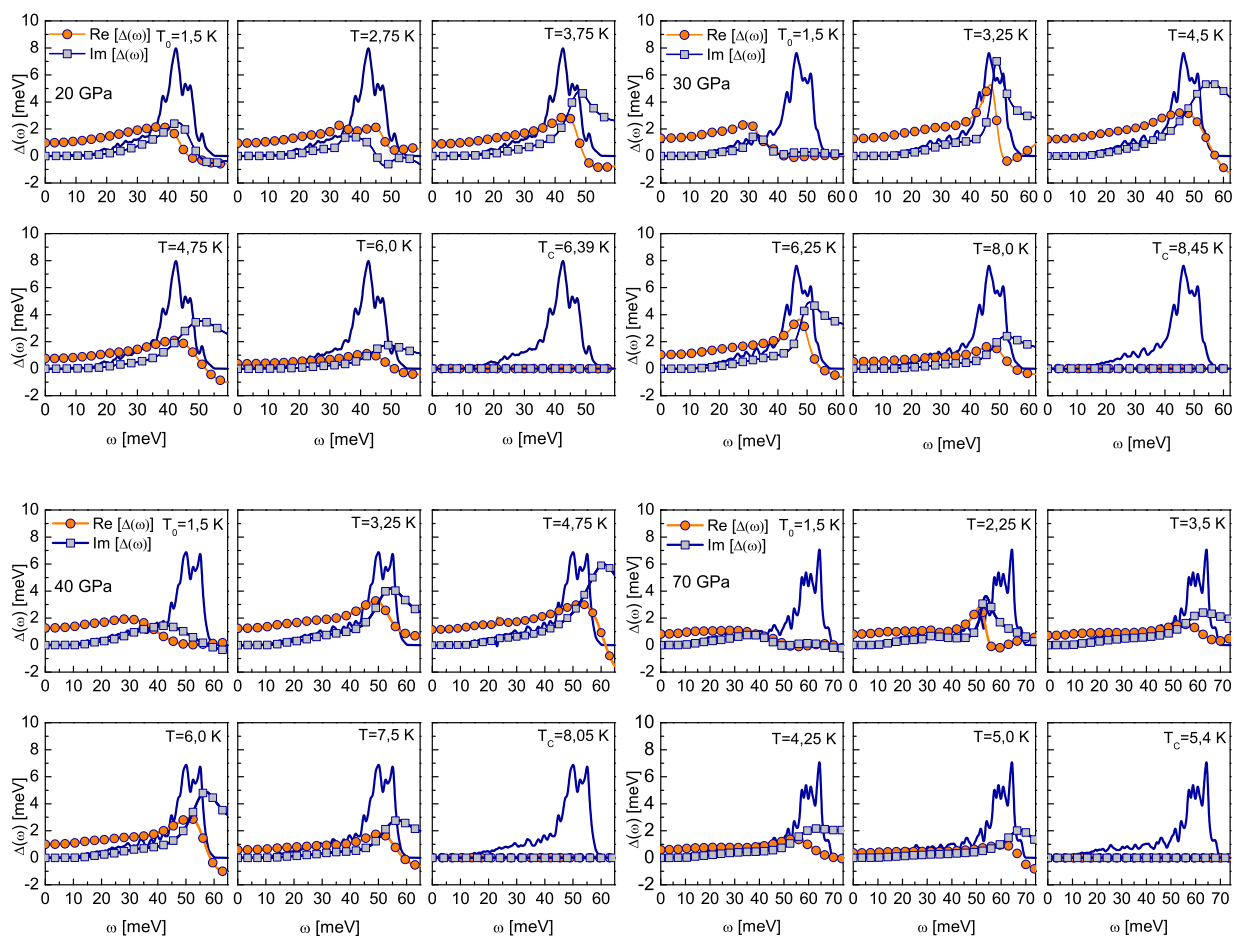
urojona parametru porządku, co oczywiście determinuje skończony czas życia pary elektronowej. Zwraca uwagę również fakt, że szczególnie duże zmiany w wartościach parametru porządku są bardzo ściśle skorelowane z charakterystyczną grupą maksimów, występujących w przebiegu funkcji Eliashberga. Maksymalne wartości parametru porządku zebrano w tabeli 3.2. Wartości parametru porządku warto również wykreślić na płaszczyźnie zespolonej (rysunek 3.9). Widać, że funkcja $\Delta(\omega)$ tworzy charakterystyczne zdeformowane spirale o malejącym wraz ze wzrostem temperatury rozmiarze.

Następnie obliczono masę efektywną elektronu (m_e^*) na podstawie wzoru:

$$m_e^* = \text{Re} [[Z(T)]_{\omega=0}] m_e, \quad (3.37)$$

gdzie symbol m_e oznacza masę pasmową elektronu. Postać czynnika renormalizującego funkcję falową na osi rzeczywistej dla $T = T_C$ wykreślono na rysunku 3.10. Ze względu na bardzo słabą zależność funkcji $Z(\omega)$ od temperatury zaprezentowano wyniki dla $T = T_C$. Uzyskane rezultaty dla masy efektywnej elektronu zebrano w tabeli 3.2.

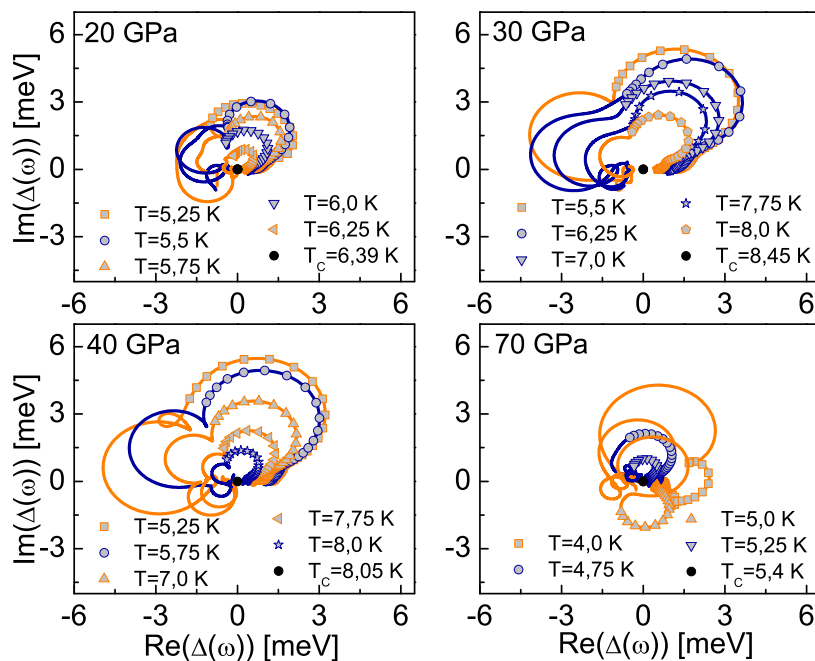
W ostatnim kroku obliczono bezwymiarowe stosunki R_Δ , R_C oraz R_H . Uzyskane wartości dowodzą, że nie różnią się one znacznie od wartości przewidywanych przez teorię BCS. Największe odstępstwa rzędu kilku procent stwierdzono dla ciśnienia 30 GPa. Powyższy wynik związany jest z nieznacznymi efektami retardacyjnymi i silno-sprężeniowymi, które charakteryzuje stosunek: $r \equiv k_B T_C / \omega_{\text{ln}}$. W granicy BCS równania Eliashberga przewidują: $r \rightarrow 0$. Dla $p = 30$ GPa otrzymano: $r = 0,02$.



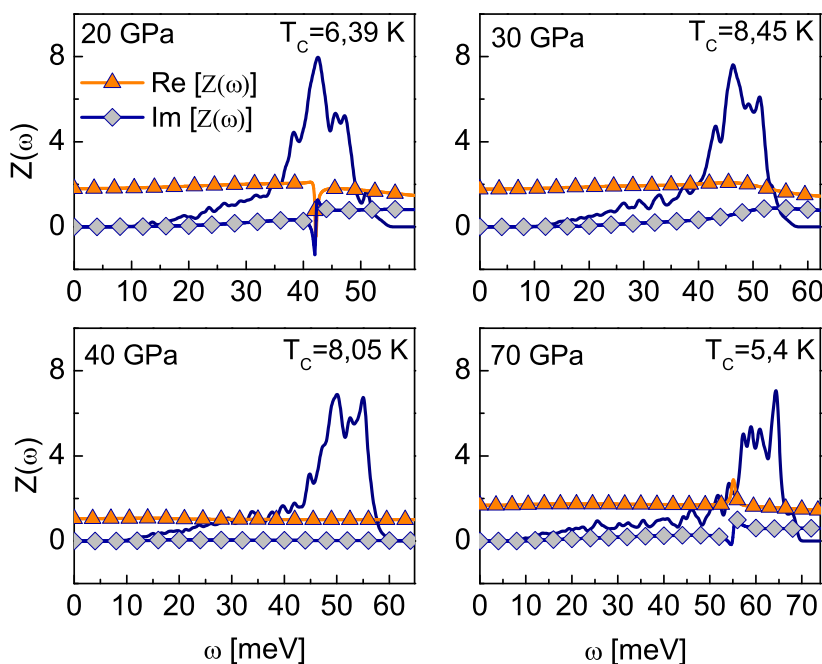
Rysunek 3.8: Parametr porządku na osi rzeczywistej dla wybranych wartości temperatury. Dodatkowo wykreślono kształt przeskalowanej funkcji Eliashberga ($6\alpha^2F(\omega)$).

Tabela 3.2: Wartości termodynamicznego pola krytycznego, skoku ciepła właściwego w temperaturze krytycznej, parametru porządku i masy efektywnej elektronu dla wysokociśnieniowego stanu nadprzewodzącego w fosforze.

Wielkość	Jednostka	20 GPa	30 GPa	40 GPa	70 GPa
$H_C(0) / \sqrt{\rho(0)}$	meV	4,33	5,54	5,64	3,45
$\Delta C(T_C) / k_B \rho(0)$	meV	8,9	13,1	10,7	7,3
$\Delta(0)$	meV	0,98	1,31	1,26	0,82
m_e^*	m_e	1,80	1,77	1,74	1,68



Rysunek 3.9: Parametr porządku na płaszczyźnie zespolonej dla wybranych wartości temperatury. Linie z symbolami reprezentują wartości parametru porządku uzyskane dla przedziału częstości od 0 do ω_0 . Linie otrzymano dla $\omega \in \langle \omega_0, \omega_c \rangle$.



Rysunek 3.10: Czynniki renormalizujący funkcję falową na osi rzeczywistej dla $T = T_C$. Dodatkowo wykreślono kształt przeskalowanej funkcji Eliashberga ($6\alpha^2F(\omega)$).

3.4 Uwagi końcowe i podsumowanie uzyskanych wyników

W rozdziale omówiono formalizm Eliashberga, który zostaje wyprowadzony w celu ilościowego opisu właściwości termodynamicznych stanu nadprzewodzącego, indukowanego przez oddziaływanie elektron-fonon. Szczegółowe rozważania zilustrowano na przykładzie kondensatu nadprzewodzącego, tworzącego się w fosforze, znajdującym się pod działaniem wysokiego ciśnienia. W odniesieniu do rozpatrywanego układu fizycznego stwierdzono, że temperatura krytyczna przyjmuje niskie wartości, co związane jest z niewysokimi wartościami stałej sprzężenia elektron-fonon oraz znacznymi oddziaływaniami deparującymi. Dodatkowo wykazano, że niskie efekty retardacyjne i silno-sprężeniowe nie powodują istotnych odstępstw wartości pozostałych parametrów termodynamicznych od wartości przewidywanych przez teorię BCS. Zaprezentowany klasyczny formalizm Eliashberga stanowi, w ramach rozprawy doktorskiej, główne narzędzie służące do opisu wysokotemperaturowego stanu nadprzewodzącego, indukowanego przez oddziaływanie elektron-fonon. W szczególności użyto go do charakterystyki stanu nadprzewodzącego metalicznego wodoru, znajdującego się pod wpływem wysokiego ciśnienia.

Rozdział 4

Opis właściwości stanu nadprzewodzącego w atomowym wodorze pod ciśnieniem 802 GPa

Równania Eliashberga zostały wykorzystane do wyznaczenia właściwości termodynamicznych stanu nadprzewodzącego w metalicznym atomowym wodorze pod ciśnieniem 802 GPa. Wykazano, że temperatura przejścia w stan nadprzewodzący zmienia się w zakresie od 259,4 K do 332,7 K w zależności od przyjętej wartości pseudopotencjału kulombowskiego: $\mu^ \in \langle 0,1; 0,2 \rangle$. Ze względu na znaczne efekty retardacyjne i silno-sprężeniowe wartości parametru porządku, termodynamicznego pola krytycznego i różnicy ciepła właściwego pomiędzy stanem nadprzewodzącym i normalnym znacząco różnią się od przewidywań klasycznej teorii BCS. W rezultacie bezwymiarowe parametry R_Δ , R_H i R_C przyjmują wartości: $R_\Delta(\mu^*) \in \langle 4,51; 4,70 \rangle$, $R_H(\mu^*) \in \langle 0,130; 0,132 \rangle$ oraz $R_C(\mu^*) \in \langle 2,50; 2,57 \rangle$.*

4.1 Uwagi wstępne

Ze względu na duże zainteresowanie nadprzewodnictwem w wodorze w pierwszym kroku przebadano stan nadprzewodzący pod ciśnieniem 802 GPa. Należy podkreślić, że 802 GPa reprezentuje maksymalną wartość ciśnienia (potwierdzone przez dwie niezależne grupy badawcze), dla którego struktura krystaliczna ($I4_1md$) jest dynamicznie stabilna [12], [36]. W rozważanym przypadku uzyskano wartości temperatury krytycznej równe w przybliżeniu 282,5 K oraz 260,3 K, odpowiednio dla $\mu^* = 0,1$ oraz $\mu^* = 0,13$ [36]. Jednakże wyższe wartości T_C (~ 330 K) zostały przewidziane w pracy [12]. W obydwu przypadkach temperatura krytyczna jest oszacowana za pomocą wyrażenia analitycznego, które nie określa T_C w dokładny sposób. Z tego powodu w prezentowanym rozdziale obliczono dokładne wartości temperatury krytycznej w ramach formalizmu Eliashberga [15]. Dodatkowo wyznaczono pozostałe parametry termodynamicznego stanu nadprzewodzą-

cego.

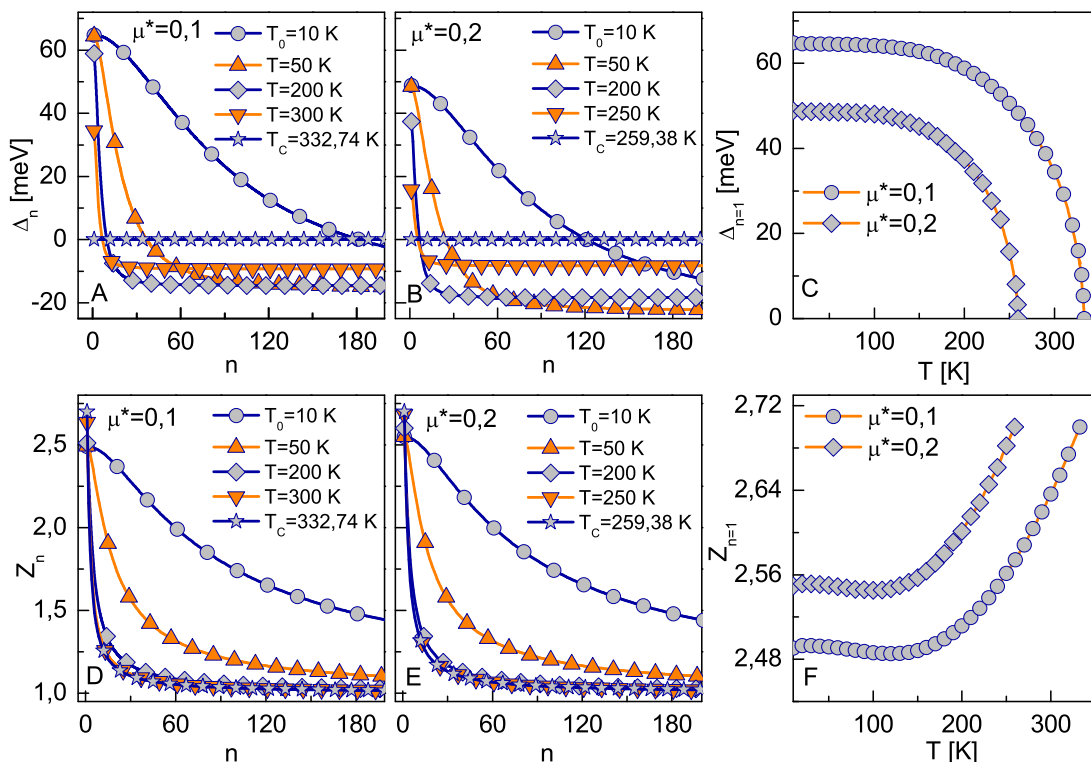
4.2 Parametry wejściowe do równań Eliashberga

Stabilność rozwiązań równań Eliashberga uzyskano dla $M = 1100$ oraz $T \geq T_0 = 10$ K. Funkcję spektralną dla monoatomowego metalicznego wodoru pod ciśnieniem 802 GPa otrzymano w pracy [36] przy pomocy obliczeń *ab initio*. Wybrano najstabilniejszą strukturę krystaliczną ($I4_1md$) przewidzianą przez Pickarda i Needsa [105]. Warto zauważyć, że struktura rozważanego układu fizycznego została również potwierdzona w pracy [106]. W rozważanym przypadku maksymalna częstość fononowa jest równa $\omega_0 = 427,5$ meV [107]. Wzięto pod uwagę następujący zakres pseudopotencjału kulombowskiego: $\mu^* \in \langle 0,1; 0,2 \rangle$, ponadto ($\omega_c = 3\omega_0$).

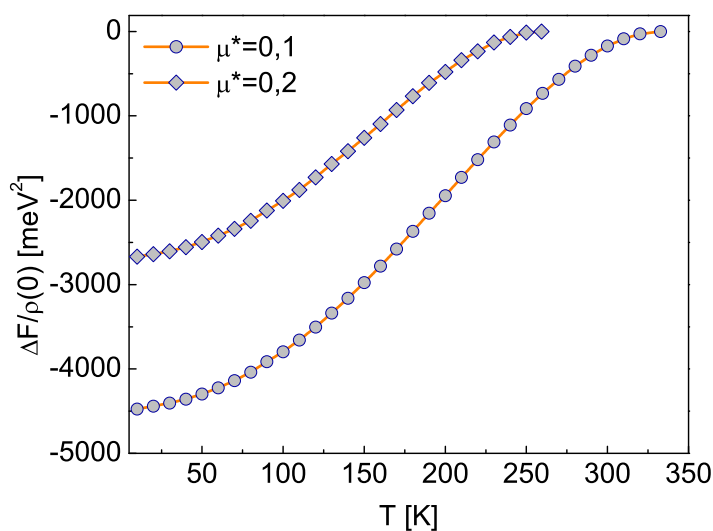
4.3 Rezultaty

Po skorzystaniu z metod numerycznych, opisanych i wykorzystanych w pracach [58] i [63], uzyskane wyniki zostają przedstawione na rysunku 4.1. Można zauważyć, że wartości parametru porządku silnie maleją wraz ze wzrostem wartości pseudopotencjału kulombowskiego (rysunek 4.1 (A) i (B)). Z drugiej strony wpływ wartości μ^* na czynnik renormalizujący funkcję falową (rysunek 4.1 (D) i (E)) jest znacznie słabszy. Na rysunku 4.1 (C) i (F) zaprezentowano przebieg parametru porządku i czynnika renormalizującego funkcję falową od temperatury dla $n = 1$. Wzięto pod uwagę wybrane wartości pseudopotencjału kulombowskiego. Wartości temperatury krytycznej ($T_C(\mu^*) \in \langle 259,4; 332,7 \rangle$ K), otrzymane dla wybranych wartości μ^* , są znacznie wyższe niż te przewidywane w pracy [36], gdzie na przykład dla $\mu^* = 0,1$ temperatura krytyczna jest równa 282,5 K. Powyższa sytuacja wynika z faktu, że w pracy [36] temperatura krytyczna została obliczona ze wzoru Allena-Dynesa [103], [104]. Bazując na najnowszych pracach, można wywnioskować, że opis wysokotemperaturowego stanu nadprzewodzącego wymaga dużej ostrożności przy stosowaniu analitycznych wzorów [108], [109]. W rozważanym przypadku wzór z pracy [37] jest bardziej odpowiedni ($T_C(\mu^* = 0,1) = 335,2$ K) niż klasyczne formuły Allena-Dynesa lub McMillana. Dodatkowo funkcja $Z_{n=1}(T)$ wzrasta wraz z temperaturą i osiąga maksymalną wartość w T_C , którą można również obliczyć za pomocą prostej formuły analitycznej: $Z_{n=1}(T_C) = \lambda + 1$, gdzie $\lambda = 1,7$. Pozostałe parametry termodynamiczne, takie jak różnica energii swobodnej pomiędzy stanem nadprzewodzącym i normalnym, termodynamiczne pole krytyczne oraz różnicę ciepła właściwego pomiędzy stanem nadprzewodzącym i normalnym, obliczono przy pomocy wzorów (3.33), (3.34), (3.35) [17], [110].

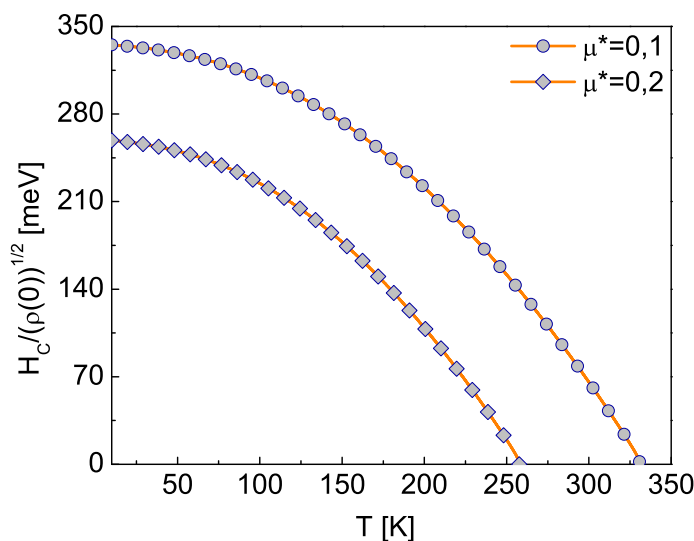
Postać funkcji $\Delta F/\rho(0)$ została przedstawiona na rysunku 4.2. Z fizycznego punktu widzenia ujemne wartości różnicy energii swobodnej świadczą o stabilności termodyna-



Rysunek 4.1: Parametr porządku (A-B) i czynnik renormalizujący funkcję falową (D-E) na osi urojonej dla wybranych wartości pseudopotencjału kulombowskiego (zaprezentowano pierwsze 200 wartości Δ_n i Z_n). Zależność maksymalnej wartości parametru porządku (C) i czynnika renormalizującego funkcję falową (F) od temperatury [39].



Rysunek 4.2: Zależność różnicy energii swobodnej pomiędzy stanem nadprzewodzącym i normalnym od temperatury dla wybranych wartości μ^* [39].



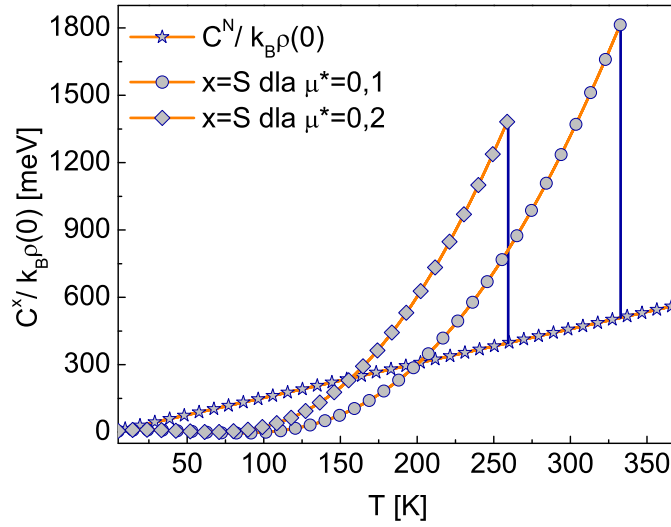
Rysunek 4.3: Zależność termodynamicznego pola krytycznego od temperatury dla wybranych wartości μ^* [39].

micznej fazy nadprzewodzącej do temperatury krytycznej.

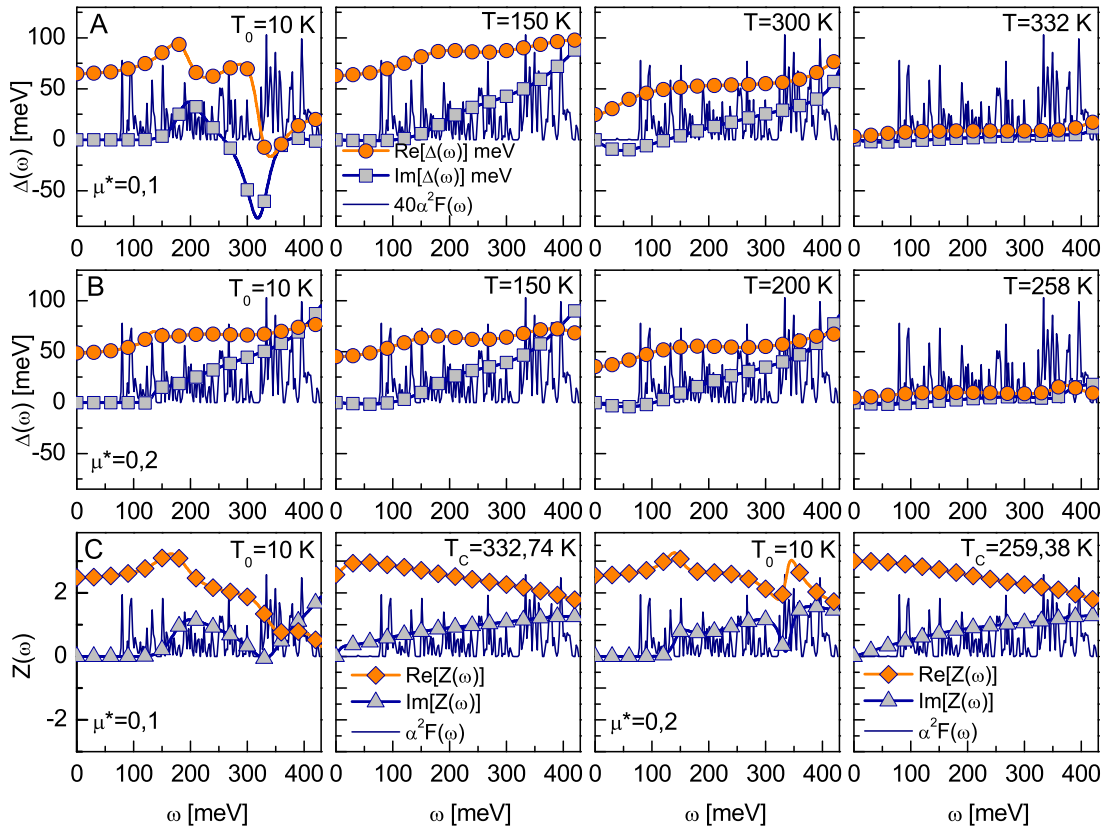
Rysunek 4.3 przedstawia wpływ temperatury na stosunek $H_C/\sqrt{\rho(0)}$. Termodynamiczne pole krytyczne maleje wraz ze wzrostem temperatury, przyjmując zerową wartość dla $T = T_C$. Należy zwrócić uwagę, że maksymalne wartości rozważanej funkcji są równe: 335 meV dla $\mu^* = 0,1$ oraz 259 meV dla $\mu^* = 0,2$. Zależność ciepła właściwego od temperatury przedstawiono na rysunku 4.4. Charakterystyczny skok ciepła, który pojawia się w temperaturze krytycznej, znacząco maleje wraz ze wzrostem wartości pseudopotencjału kulombowskiego. W szczególności $[\Delta C(T_C)]_{\mu^*=0,2} / [\Delta C(T_C)]_{\mu^*=0,1} \simeq 0,76$. Dokładną wartość parametru porządku i masy efektywnej elektronu uzyskuje się na podstawie rozwiązań równań (3.13) oraz (3.14) [111]. Parametr porządku i czynnik renormalizujący funkcję falową na osi rzeczywistej dla wybranych wartości temperatury i pseudopotencjału kulombowskiego przedstawiono odpowiednio na rysunku 4.5 (A)-(B) i rysunku 4.5 (C). Zakres częstości został wybrany od 0 do ω_0 . Dla niskich częstości wartości niezerowe posiada jedynie część rzeczywista funkcji $\Delta(\omega)$ oraz $Z(\omega)$. Z fizycznego punktu widzenia oznacza to brak efektów tłumienia w rozpatrywanym przedziale częstości. Dla większych wartości ω omawiane funkcje charakteryzują się skomplikowanym przebiegiem zwłaszcza w niskich temperaturach. Parametr porządku dla temperatury T bliskiej zera ($T_0 = 10$ K) został obliczony na podstawie równania (3.36). Wartości parametru porządku $\Delta(0) \equiv \Delta(T_0)$ znacząco zmniejszają się od 67,3 meV do 50,4 meV, przy wzroście pseudopotencjału kulombowskiego od 0,1 do 0,2.

W następnym kroku obliczono masę efektywną elektronu. Stwierdzono, że m_e^* dla wodoru pod działaniem ciśnienia 802 GPa przyjmuje maksymalną wartość $3m_e$ w temperaturze krytycznej (niezależnie od wartości pseudopotencjału kulombowskiego).

Przeprowadzona analiza pozwala określić bezwymiarowe parametry: $R_\Delta(\mu^*) \in \langle 4,51; 4,70 \rangle$, $R_H(\mu^*) \in \langle 0,130; 0,132 \rangle$ oraz $R_C(\mu^*) \in \langle 2,50; 2,57 \rangle$ dla $\mu^* = 0,1$ oraz



Rysunek 4.4: Ciepło właściwe stanu nadprzewodzącego i normalnego w funkcji temperatury dla wybranych wartości parametru μ^* . Pionowe linie wskazują położenie skoku ciepła dla T_C [39].



Rysunek 4.5: (A)-(B) Parametr porządku i (C) czynnik renormalizujący funkcję falową na osi rzeczywistej dla wybranych wartości temperatury i pseudopotencjału kulombowskiego [39]. W tle przeskalowana funkcja Eliashberga.

$\mu^* = 0,2$. Uzyskane rezultaty znacząco odbiegają od przewidywań klasycznej teorii BCS. Z fizycznego punktu widzenia stan ten wynika z silnych efektów retardacyjnych i silno-sprężeniowych. Wyniki uzyskane dla atomowego wodoru pod ciśnieniem 802 GPa porównano z innymi danymi literaturowymi (patrz tabela 1.1). Wzięto pod uwagę ciśnienia z zakresu od 414 GPa do 3500 GPa dla różnych wartości μ^* . Wszystkie termodynamiczne parametry zostają obliczone w ramach formalizmu Eliashberga, ponieważ wartości stałej sprzężenia elektron-fonon w każdym z przypadków przyjmują duże wartości. Na podstawie danych z tabeli 1.1 można zauważyć, że wartości temperatury krytycznej są bardzo wysokie niezależnie od przyjętych wartości μ^* dla molekularnego ($p < 500$ GPa) jak i atomowego ($p > 500$ GPa) wodoru. Wyżej wymienione wyniki są w jawnej sprzeczności z przewidywaniami teorii BCS, gdzie: $[T_C]_{\max} \sim 30$ K. Ze względu na wysokie wartości stałej sprzężenia elektron-fonon pozostałe parametry termodynamiczne również znacznie odbiegają od przewidywań teorii BCS. Fakt ten można łatwo zauważyć na przykładzie wartości bezwymiarowych parametrów: R_Δ , R_H i R_C .

Ogólnie, otrzymane wartości parametrów termodynamicznych dla atomowego wodoru pod ciśnieniem 802 GPa są zgodne z danymi teoretycznymi przedstawionymi w literaturze.

4.4 Podsumowanie

W rozdziale omówiono właściwości termodynamiczne metalicznego atomowego wodoru pod ciśnieniem 802 GPa. W szczególności w ramach formalizmu Eliashberga dla szerokiego zakresu pseudopotencjału kulombowskiego ($\mu^* \in \langle 0,1; 0,2 \rangle$) dokładnie przewidziano wartość temperatury krytycznej ($T_C \in \langle 259,4; 332,7 \rangle$ K), wartości parametru porządku ($\Delta(0) \in \langle 50,4; 67,3 \rangle$ meV) oraz pozostałe funkcje termodynamiczne, które pozwalają określić bezwymiarowe parametry: R_Δ , R_H oraz R_C . Ze względu na znaczne efekty retardacyjne i silno-sprężeniowe uzyskane rezultaty znacząco odbiegają od przewidywań klasycznej teorii BCS.

Rozdział 5

Termodynamika stanu nadprzewodzącego w atomowym wodorze dla ekstremalnie wysokiej wartości ciśnienia 3,5 TPa

W końcowym etapie ewolucji termicznej, we wnętrzu planety składającej się przede wszystkim z wodoru (planety typu jowiszowego), wyindukuje się wysokotemperaturowy stan nadprzewodzący. W szczególności dla efektywnej temperatury planety (T_S), wynoszącej około 5 K, faza nadprzewodząca wodoru pojawi się w pobliżu wartości ciśnienia $p_1 \equiv 500$ GPa i $p_2 \equiv 2000$ GPa. Wraz z dalszym obniżaniem się temperatury stan nadprzewodzący indukował się będzie w warstwach wodoru o ciśnieniu coraz bardziej odległym od p_1 i p_2 . Ostatnia nadprzewodząca warstwa utworzy się dla $p \simeq 400$ GPa w chwili, gdy T_S spadnie do około 1,3 K. Dodatkowo wykazano, że rotująca planeta, w której wyindukował się stan nadprzewodzący będzie źródłem bardzo słabego pola magnetycznego o indukcji $\sim 10^{-11}$ Gs. Uzyskane wyniki otrzymano na podstawie analizy właściwości termodynamicznych stanu nadprzewodzącego wodoru znajdującego się pod działaniem ekstremalnie wysokiego ciśnienia wynoszącego 3500 GPa (blisko jądra hipotetycznej planety) oraz danych literaturowych opisujących fazę nadprzewodzącą wodoru przy niższych ciśnieniach.

5.1 Uwagi wstępne

We wszystkich zweryfikowanych eksperymentalnie przypadkach elektronowy stan nadprzewodzący tworzy się raczej w niskich temperaturach. Niezwykłe własności fazy nadprzewodzącej wodoru (przede wszystkim bardzo wysoka wartość T_C) rodzą pytanie czy omawianego stanu nie można uzyskać w laboratorium. Najprawdopodobniej będzie to bardzo skomplikowane, ponieważ największy problem związany jest z trudnościami technicznymi w uzyskaniu ekstremalnie wysokich ciśnień.

Z drugiej strony sama natura dostarcza nam obiektów (planety olbrzymy zbudowane przede wszystkim z wodoru), w których omawiany zakres ciśnień ($p \in \langle 400, 3500 \rangle$ GPa) jest osiągalny. W przypadku Układu Słonecznego taką planetą jest Jowisz. Badania nad budową wewnętrzną Jowisza trwają od wielu lat [22]. Obecnie uważa się, że Jowisz składa się głównie z wodoru ($\sim 75\%$) oraz z około 20% helu (wyniki uzyskane przez sondę Galileo). Domieszki cięższych pierwiastków skupione są najprawdopodobniej w niewielkim jądrze planety [23], [24], [112]. Temperatura efektywna warstwy powierzchniowej Jowisza wynosi ~ 170 K, a panujące ciśnienie ma wartość 100 kPa. Warstwę powierzchniową tworzy przede wszystkim wodór i hel w stanie gazowym ze śladowymi ilościami metanu, wody i amoniaku. Poniżej, aż do ciśnienia 200 GPa, rozciąga się warstwa molekularnego wodoru, która kończy się stosunkowo cienką warstwą niehomogeniczną o temperaturze ~ 6500 K. Głębszą warstwę tworzy metaliczny wodór. Graniczy on z jądrem planety, które rozgrzane jest do temperatury ~ 21000 K przy ciśnieniu wynoszącym około 4000 GPa.

Przedstawiona powyżej analiza dowodzi, że obecnie we wnętrzu planet typu jowiszowego stan nadprzewodzący nie może się indukować ze względu na panujące tam ekstremalnie wysokie temperatury. Niemniej jednak, wraz z upływem czasu, temperatura wnętrza planety będzie ulegać powolnemu obniżeniu, co w konsekwencji doprowadzi do indukcji stanu nadprzewodzącego w wodorze. Przewidywania teoretyczne sugerują, że stanie się to w okresie poprzedzającym śmierć termiczną Wszechświata, wtedy, gdy temperatura efektywna planety spadnie do wartości kilku Kelvinów [99]. W prezentowanym rozdziale przeanalizowany został proces indukcji stanu nadprzewodzącego w warstwach wodoru planety typu jowiszowego. Przewidywania bazują na właściwościach termodynamicznych wodoru w zakresie ciśnień od ~ 400 GPa do 3500 GPa. W rozpatrywanym przypadku temperatura krytyczna przejścia fazowego stan normalny-nadprzewodzący zależy od parującego oddziaływania elektron-fonon i deperujących oddziaływań kulombowskich, które mogą bardzo istotnie obniżyć wartość T_C .

Należy zauważyć, że w niniejszym rozdziale bardzo dokładnie obliczono właściwości termodynamiczne warstwy wodoru, znajdującej się najbliżej jądra planety ($p = 3500$ GPa). Uzyskane rezultaty pozwolą Czytelnikowi zapoznać się z właściwościami stanu nadprzewodzącego, znajdującego się pod wpływem skrajnie wysokiego ciśnienia. Należy zaznaczyć, że warstwa ta charakteryzuje się między innymi jedną z najwyższych temperatur krytycznych.

5.2 Parametry wejściowe do równań Eliashberga

Do wyznaczenia właściwości termodynamicznych fazy nadprzewodzącej wodoru przy ciśnieniu 3500 GPa użyto równań Eliashberga, zdefiniowanych na osi urojonej i w reprezentacji mieszanej [15], [111], które zostały dokładnie omówione w rozdziale trzecim. Stabilność rozwiązań równań uzyskano dla $M = 1100$ oraz $T \geq T_0 = 30$ K. Dla wodoru pod ciśnieniem 3500 GPa funkcja Eliashberga została określona w pracy [10]. W rozpatry-

wanym przypadku maksymalna częstość fononowa (ω_0) jest równa 733,68 meV. Ponadto wzięto pod uwagę następujący zakres pseudopotencjału kulombowskiego: $\mu^* \in \langle 0,1; 0,3 \rangle$ oraz $\omega_c = 5\omega_0$.

5.3 Parametry termodynamiczne

W pierwszym kroku rozwiązano równania Eliashberga na osi urojonej. Na rysunku 5.1 (A) i (B) zaprezentowano przebieg parametru porządku i czynnika renormalizującego funkcję falową od temperatury ($n = 1$). Wzięto pod uwagę wybrane wartości pseudopotencjału kulombowskiego. Łatwo można zauważyć, że wzrost deparujących oddziaływań elektronowych powoduje spadek wartości funkcji $\Delta_{n=1}$. Od strony fizycznej uzyskany rezultat oznacza, że korelacje elektronowe mogą istotnie obniżyć wartość temperatury krytycznej. Na podstawie warunku $\Delta_{n=1}(T_C) = 0$ stwierdzono, że temperatura krytyczna zmienia się w przedziale od 312 K do 447 K dla $\mu^* \in \langle 0,1; 0,3 \rangle$.

W przypadku czynnika renormalizującego funkcję falową wzrost wartości $Z_{n=1}$, spowodowany elektronowymi korelacjami deparującymi, wymusza wzrost masy efektywnej elektronu. Dodatkowo, na podstawie wyników zamieszczonych na rysunku 5.1 (B) stwierdzono, że niezależnie od przyjętej wartości pseudopotencjału kulombowskiego masa efektywna osiąga maksimum wynoszące $3m_e$ w temperaturze krytycznej. Powyższy rezultat bardzo dobrze koreluje ze ścisłym wynikiem analitycznym, który można uzyskać dla $T = T_C$.

W rozpatrywanym przypadku: $[Z_{n=1}]_{T=T_C} = 1 + \lambda = 3$.

Pełną postać funkcji $\Delta_{n=1}(T)$ i $Z_{n=1}(T)$ można sparametryzować przy pomocy wzorów:

$$\Delta_{n=1}(T, \mu^*) = \Delta_{n=1}(\mu^*) \sqrt{1 - \left(\frac{T}{T_C}\right)^\Gamma} \quad (5.1)$$

oraz

$$\begin{aligned} Z_{n=1}(T, \mu^*) &= [Z_{n=1}(T_C) - Z_{n=1}(\mu^*)] \left(\frac{T}{T_C}\right)^\Gamma \\ &+ Z_{n=1}(\mu^*), \end{aligned} \quad (5.2)$$

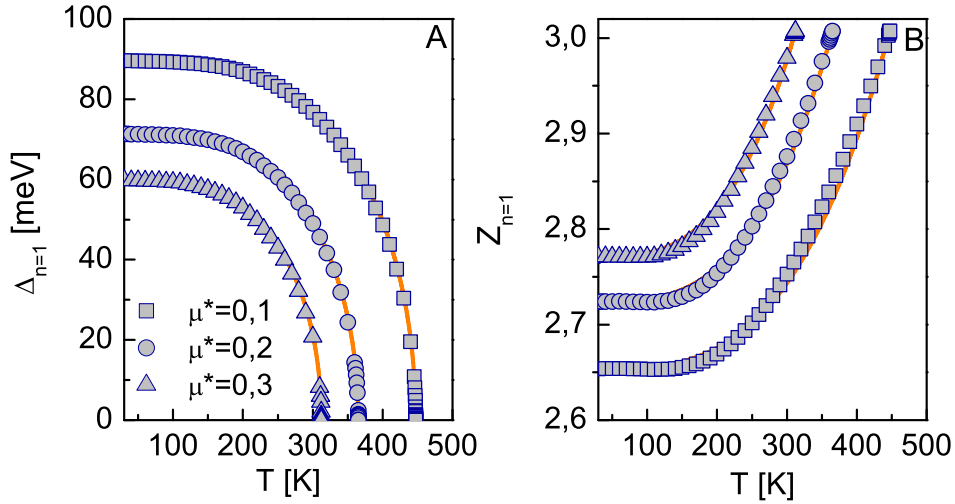
gdzie $\Gamma = 3,25$. Funkcje pomocnicze mają postać:

$$\Delta_{n=1}(\mu^*) = 331,03 (\mu^*)^2 - 281,64\mu^* + 114,5 \quad (5.3)$$

i

$$Z_{n=1}(\mu^*) = -1,136 (\mu^*)^2 + 1,04\mu^* + 2,561. \quad (5.4)$$

Korzystając z rozwiązań równań Eliashberga na osi urojonej, można stosunkowo prosto obliczyć różnicę energii swobodnej pomiędzy stanem nadprzewodzącym a normalnym [5]. Uzyskane rezultaty wykreślono na rysunku 5.2 (dolny panel). Widać wyraźnie, że wraz ze



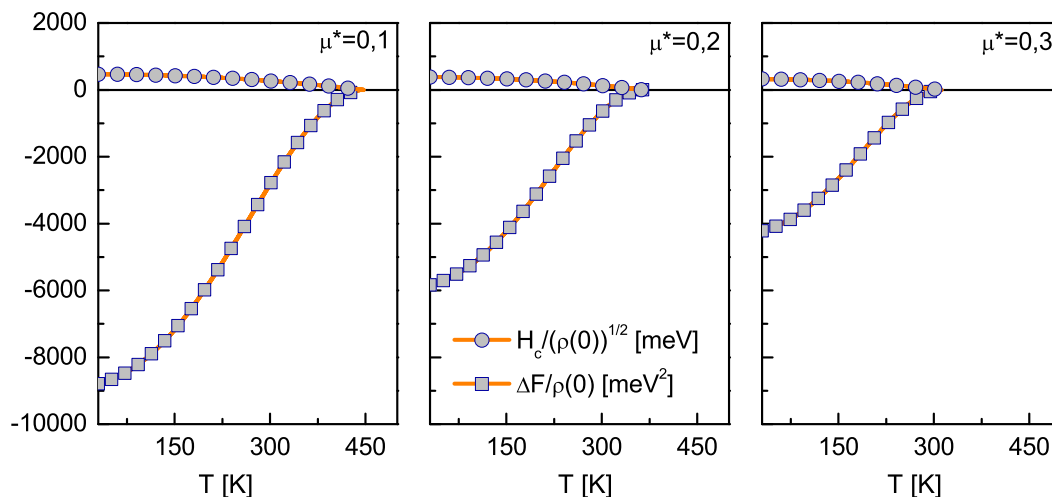
Rysunek 5.1: Zależność maksymalnej wartości parametru porządku (A) i czynnika renormalizującego funkcję falową (B) od temperatury dla wybranych wartości pseudopotencjału kulombowskiego [21].

wzrostem deparujących korelacji elektronowych modelowanych przez parametr μ^* maleje wartość różnicy energii swobodnej. W szczególności $r_F \equiv [\Delta F(0)]_{\mu^*=0,1} / [\Delta F(0)]_{\mu^*=0,3}$ wynosi 2,09, gdzie $F(0) \equiv F(T_0)$. Z fizycznego punktu widzenia powyższy fakt oznacza, że deparujące oddziaływania elektronowe mogą znacznie zdestabilizować stan nadprzewodzący w wodorze. Następnie obliczono zależność termodynamicznego pola krytycznego od temperatury. Wyznaczone przebiegi wykreślono na rysunku 5.2 (górny panel). Stwierdzono, że wraz ze wzrostem temperatury termodynamiczne pole krytyczne maleje, osiągając wartość zero w T_C . Destruktywny wpływ deparujących korelacji elektronowych na H_C najprościej można scharakteryzować przy pomocy stosunku $r_H \equiv [H_C(0)]_{\mu^*=0,1} / [H_C(0)]_{\mu^*=0,3}$, gdzie $H_C(0) \equiv H_C(T_0)$. W rozpatrywanym przypadku parametr r_H przyjmuje wartość 1,45.

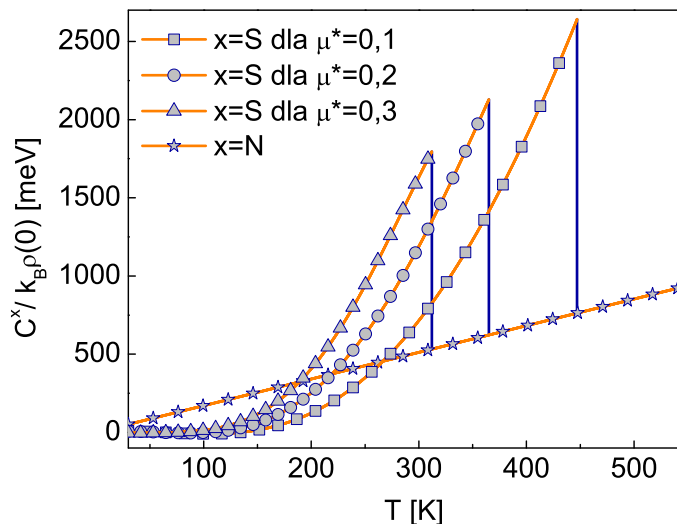
W kolejnym kroku wyznaczono zależność ciepła właściwego od temperatury. Rezultaty obliczeń numerycznych wykreślono na rysunku 5.3, gdzie charakterystyczny skok ciepła właściwego w temperaturze krytycznej został oznaczony przez pionową linię.

Analizując wyniki zaprezentowane na rysunku 5.3 stwierdzono, że, podobnie jak to ma miejsce dla termodynamicznego pola krytycznego, wzrost pseudopotencjału kulombowskiego powoduje silny spadek wartości ciepła właściwego dla stanu nadprzewodzącego, co w konsekwencji skutkuje spadkiem wartości skoku ciepła w temperaturze krytycznej: $r_C \equiv [\Delta C(T_C)]_{\mu^*=0,1} / [\Delta C(T_C)]_{\mu^*=0,3} = 1,48$.

Dokładną wartość parametru porządku i masy efektywnej elektronu obliczono przy pomocy równań Eliashberga w reprezentacji mieszanej. W rozpatrywanym przypadku parametrami wejściowymi są rozwiązania równań Eliashberga z osi urojonej (Δ_n i Z_n), funkcja Eliashberga oraz wartość pseudopotencjału kulombowskiego. Postać parametru porządku na osi rzeczywistej ($\Delta(\omega)$) dla $T = T_0$ i wybranych μ^* zostaje zaprezentowana na rysunku 5.4. Można zauważyć, że dla niskich częstotliwości (ω) niezerowe wartości przyjmuje tylko część



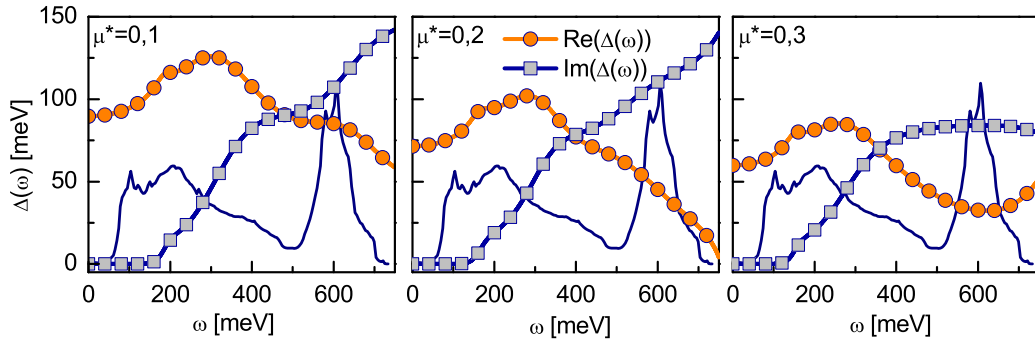
Rysunek 5.2: Zależność różnicy energii swobodnej (dolny panel) i termodynamicznego pola krytycznego (górny panel) od temperatury dla wybranych wartości μ^* [21].



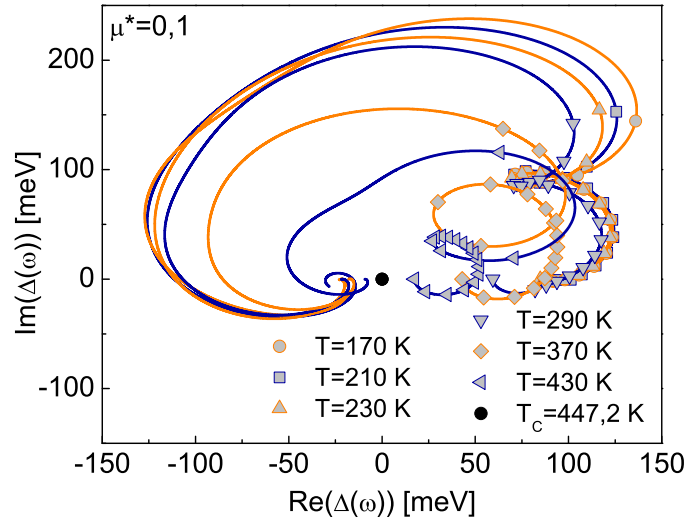
Rysunek 5.3: Ciepło właściwe stanu nadprzewodzącego i normalnego w funkcji temperatury dla wybranych wartości parametru μ^* [21].

rzeczywista funkcji $\Delta(\omega)$. Z fizycznego punktu widzenia oznacza to brak efektów tłumienia w rozpatrywanym przedziale częstości, gdyż tłumienie modelowane jest przez część urojoną parametru porządku [113]. Dodatkowo stwierdzono, że wzrost parametru μ^* powoduje silne obniżenie początkowych wartości funkcji $\Delta(\omega)$. Na rysunku 5.4 wykreślono również kształt przeskalowanej funkcji Eliashberga. Zwraca uwagę wyraźna korelacja pomiędzy przebiegiem funkcji $\text{Re}(\Delta(\omega))$ oraz kształtem funkcji Eliashberga.

Warto podkreślić, że wraz ze wzrostem temperatury zależność parametru porządku od częstości staje się coraz mniej skomplikowana. W rezultacie w wyższych temperaturach wartości $\Delta(\omega)$ najwygodniej jest wykreślić na płaszczyźnie zespolonej. Uzyskane rezultaty, dla przypadku $\mu^* = 0,1$, przedstawiono na rysunku 5.5. Można zauważyć, że parametr porządku tworzy charakterystycznie zdeformowane spirale, których początkowe rozmiary



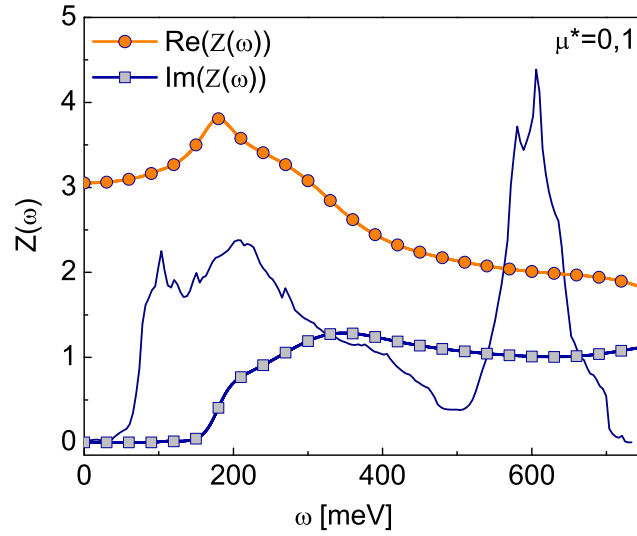
Rysunek 5.4: Parametr porządku na osi rzeczywistej dla $T = T_0$ i wybranych wartości pseudopotencjału kulombowskiego. Dodatkowo zaprezentowano przeskalowaną funkcję Eliashberga ($100\alpha^2 F(\omega)$) [21].



Rysunek 5.5: Parametr porządku na płaszczyźnie zespolonej dla wybranych wartości temperatury. Linie z symbolami reprezentują rozwiązania dla $\omega \in \langle 0, \omega_0 \rangle$, natomiast zwykle linie odpowiadają rozwiązaniom $\omega \in \langle \omega_0, \omega_c \rangle$ [21].

wyraźnie maleją wraz ze wzrostem temperatury. Następnie na podstawie wyznaczonych funkcji $\Delta(\omega)$ obliczono dokładną wartość parametru porządku dla najniższej rozpatrywanej w pracy temperatury ($\Delta(0) = \Delta(T_0)$). Uzyskany rezultat ma postać: $\Delta(0) \in \langle 62,94 \rangle$ meV, dla $\mu^* \in \langle 0,1; 0,3 \rangle$.

Drugie rozwiązanie równań Eliashberga, czyli czynnik renormalizujący funkcję falową, pozwala obliczyć dokładną wartość masy efektywnej elektronu. Na podstawie analizy numerycznej stwierdzono, że m_e^* słabo zależy od T oraz μ^* . Niemniej jednak należy zaznaczyć, że najwyższą (niezależną od μ^*) wartość masy efektywnej elektronu przyjmuje w temperaturze krytycznej ($[m_e^*]_{\max} = 3,05m_e$). Z tego powodu na rysunku 5.6 zaprezentowano szczegółową zależność czynnika renormalizującego funkcję falową od częstości dla $T = T_C$. Łatwo można zauważyć, że podobnie jak to miało miejsce dla parametru porządku, w zakresie niskich częstości niezerowe wartości przyjmuje tylko część rzeczywista funkcji $Z(\omega)$. Widoczna jest również korelacja pomiędzy kształtem $\text{Re}(Z(\omega))$ a funkcją Eliashberga.



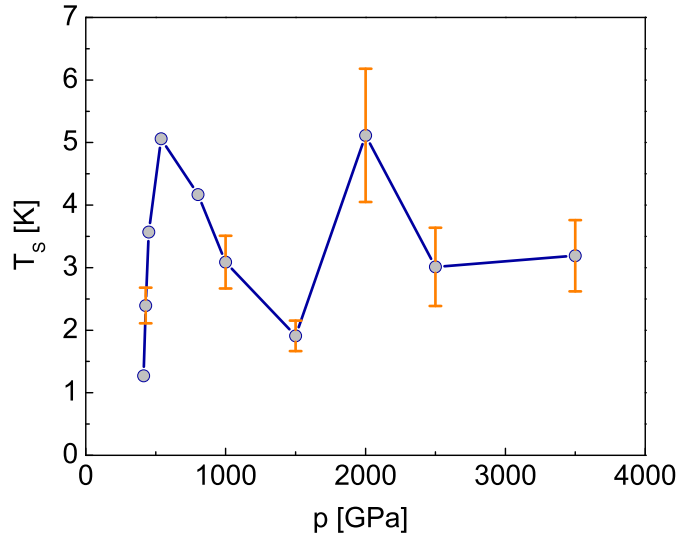
Rysunek 5.6: Czynniki renormalizujący funkcję falową na osi rzeczywistej dla $T = T_C$. Dodatkowo zaprezentowano przeskalowaną funkcję Eliashberga ($4\alpha^2 F(\omega)$) [21].

Wyznaczone w rozdziale funkcje termodynamiczne pozwalają na obliczenie wartości bezwymiarowych parametrów: R_Δ , R_C oraz R_H . Po przeprowadzeniu odpowiednich rachunków uzyskano następujące rezultaty: $R_\Delta(\mu^*) \in \langle 4,61; 4,88 \rangle$, $R_C(\mu^*) \in \langle 2,37; 2,47 \rangle$ oraz $R_H(\mu^*) \in \langle 0,133; 0,135 \rangle$ dla $\mu^* \in \langle 0,1; 0,3 \rangle$. Jak już o tym wspomniano, w ramach teorii BCS stosunki R_Δ , R_C i R_H reprezentują stałe uniwersalne modelu o wartościach: 3,53, 1,43 i 0,168 [3]. Na tej podstawie łatwo można zauważyć, że właściwości termodynamiczne stanu nadprzewodzącego w wodorze, znajdującym się pod działaniem ciśnienia 3500 GPa, bardzo istotnie odbiegają od przewidywań klasycznej teorii BCS.

Z fizycznego punktu widzenia różnice pomiędzy przewidywaniami formalizmu Eliashberga a rezultatami teorii BCS wynikają z istnienia znacznych efektów retardacyjnych i silno-sprężeniowych w fazie nadprzewodzącej wodoru. W przypadku formalizmu Eliashberga efekty te mogą zostać scharakteryzowane przy pomocy parametru $k_B T_C / \omega_{\text{ln}}$ [114]. Dla wodoru uzyskano: $k_B T_C / \omega_{\text{ln}} \in \langle 0,139; 0,199 \rangle$, gdy $\mu^* \in \langle 0,1; 0,3 \rangle$. Warto przypomnieć, że równania Eliashberga w granicy BCS przewidują: $k_B T_C / \omega_{\text{ln}} = 0$.

5.4 Propagacja stanu nadprzewodzącego we wnętrzu planety typu zimnego Jowisza

Zaprezentowane dane posłużyły następnie do obliczenia wartości temperatury efektywnej warstwy powierzchniowej planety (T_S), w której dla danego p_{int} i μ^* w warstwie wewnętrznej wodoru wyindukuje się stan nadprzewodzący. W tym celu skorzystano ze



Rysunek 5.7: Zależność temperatury T_S od p . Niedokładności wyznaczają wpływ pseudo-potencjału kulombowskiego na wartość T_S [21].

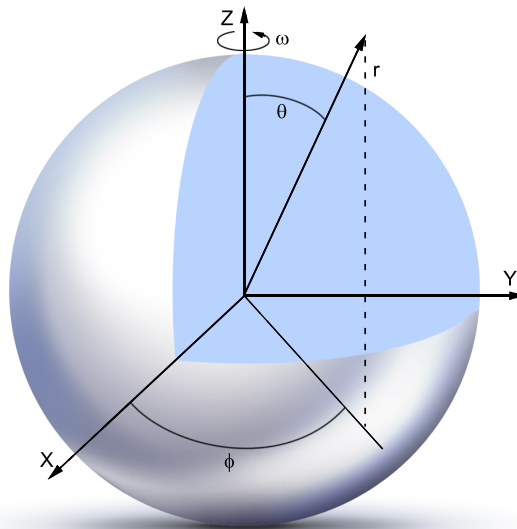
wzoru:

$$T_S = \left(\frac{p_S}{p_{\text{int}}} \right)^\eta T_C, \quad (5.5)$$

gdzie współczynnik adiabatyczny (η) wynosi 0,275 oraz $p_S = 100$ kPa [99]. Uzyskane rezultaty wykreślono na rysunku 5.7. Na podstawie otrzymanych wyników można zauważyć, że podczas obniżania się wartości temperatury planety w pierwszym kroku stan nadprzewodzący wyindukuje się w warstwach, znajdujących się pod działaniem ciśnienia $p_1 \sim 500$ GPa oraz $p_2 \sim 2000$ GPa. Następnie w stan nadprzewodzący przechodzą będą warstwy o ciśnieniach coraz bardziej odległych od p_1 i p_2 . W ostatnim etapie nadprzewodnictwo pojawi się w warstwie przypowierzchniowej ($p \sim 400$ GPa). Należy zauważyć, że faza nadprzewodząca we wnętrzu planety typu jowiszowego zacznie się indukować w okresie poprzedzającym śmierć termiczną Wszechświata [115]. Z tego powodu stan *zimnego* Jowisza (planety, w której wyindukowało się nadprzewodnictwo) należy traktować jako końcowy etap ewolucji termicznej planet olbrzymów zbudowanych przede wszystkim z wodoru.

5.5 Efekt indukcji zewnętrznego pola magnetycznego

W ostatnim kroku zwrócono uwagę na fakt, że *zimny* rotujący Jowisz o promieniu R będzie źródłem zewnętrznego pola magnetycznego. Wartość natężenia pola można wyznaczyć, rozwiązując równania Londona dla pustej nadprzewodzącej sfery obracającej się ze stałą prędkością kątową (ω) (patrz rysunek 5.8). Końcowy rezultat ma postać [116], [117],



Rysunek 5.8: Układ współrzędnych dla zimnego, obracającego się Jowisza [21].

[118]:

$$\begin{aligned} h_r &= \frac{2M_L}{r^3} \cos \theta, \\ h_\theta &= \frac{M_L}{r^3} \sin \theta, \\ h_\phi &= 0, \end{aligned} \tag{5.6}$$

gdzie wartość momentu Londona dana jest wzorem:

$$\begin{aligned} M_L &= \frac{mc}{e} \omega R^3 \left[1 + \frac{3}{\gamma_L^2 R^2} - \frac{3 \cosh(\gamma_L R)}{\gamma_L R \sinh(\gamma_L R)} \right] \\ &\simeq \frac{mc}{e} \omega R^3. \end{aligned} \tag{5.7}$$

Symbol m to masa elektronu w próżni, c oznacza wartość prędkości światła, e reprezentuje ładunek elektronu. Wielkość γ_L zdefiniowana jest wzorem: $\gamma_L \equiv 1/\lambda_L$, gdzie λ_L jest fenomenologicznym parametrem Londona, mierzącym głębokość wnikania pola magnetycznego w nadprzewodniku: $\lambda_L = \lambda_0/\sqrt{1 - (T/T_C)^4}$ [119]. Przyjmując prędkość obrotu planety wokół własnej osi identyczną jak dla Jowisza, można pokazać, że maksymalna indukcja pola magnetycznego na powierzchni planety będzie wynosiła około $2 \cdot 10^{-11}$ Gs. Oznacza to istnienie bardzo słabego lecz mierzalnego pola magnetycznego.

5.6 Podsumowanie uzyskanych wyników

W rozdziale przedyskutowano możliwość występowania stanu nadprzewodzącego w planetach *gigantach*, zbudowanych przede wszystkim z wodoru. Odpowiednie obliczenia przeprowadzono przy użyciu klasycznego formalizmu Eliashberga. Należy podkreślić, że

wzięto pod uwagę szeroki zakres pseudopotencjału kulombowskiego ($\mu^* \in \langle 0,1; 0,3 \rangle$) tak, by można było ściśle wyznaczyć destruktywny wpływ korelacji elektronowych na fazę nadprzewodzącą.

W pierwszym kroku wyznaczono właściwości termodynamiczne stanu nadprzewodzącego, indukującego się w metalicznym wodorze pod działaniem ciśnienia 3500 GPa. Rozpatrywana wartość ciśnienia została wybrana z dwóch powodów. Po pierwsze, reprezentuje ona skrajne ciśnienia, jakie działają na metaliczny wodór, znajdujący się w pobliżu jądra planety o rozmiarach Jowisza. Po drugie, dla $p = 3500$ GPa stan nadprzewodzący posiada jedną z najwyższych wartości temperatury krytycznej. Po przeprowadzeniu obliczeń numerycznych stwierdzono, że w zależności od przyjętej wartości μ^* temperatura krytyczna może się zmieniać w zakresie od 312 K do 447 K. Zwrócono również uwagę, że pozostałe wielkości termodynamiczne, takie jak parametr porządku, ciepło właściwe stanu nadprzewodzącego i termodynamiczne pole krytyczne, bardzo istotnie odbiegają od przewidywań klasycznej teorii BCS. Jak się okazuje, powyższy rezultat wynika z istnienia znacznych efektów retardacyjnych i silno-sprężeniowych w fazie nadprzewodzącej wodoru. Na podstawie wyznaczonych funkcji $T_C(\mu^*)$ oraz literaturowych wartości temperatury krytycznej, oszacowanych dla niższych ciśnień, obliczono zależność T_S od p . Stwierdzono, że podczas obniżania się temperatury efektywnej planety w pierwszym kroku stan nadprzewodzący wyindukuje się w pobliżu ciśnień $p_1 = 500$ GPa oraz $p_2 = 2000$ GPa. Następnie w stan nadprzewodzący przejdą warstwy wodoru o ciśnieniach coraz bardziej odbiegających od p_1 i p_2 . W końcowym etapie faza nadprzewodząca pojawi się w warstwie przypowierzchniowej ($p \sim 400$ GPa). Należy podkreślić, że ze względu na powolny proces stygnięcia planet olbrzymów w późniejszym etapie ich ewolucji termicznej, stan nadprzewodzący w tego typu ciałach niebieskich pojawi się w okresie poprzedzającym śmierć termiczną Wszechświata.

Dodatkowo w pracy wykazano, że *zimny* Jowisz, posiadający niezerową prędkość obrotu wokół własnej osi, będzie źródłem bardzo słabego pola magnetycznego o indukcji rzędu 10^{-11} Gs.

Rozdział 6

Analiza właściwości wysokotemperaturowego stanu nadprzewodzącego w miedzianach: uogólnione podejście Eliashberga

*W ramach uogólnionej metody Eliashberga wyznaczono właściwości wysokotemperaturowego stanu nadprzewodzącego indukującego się w miedzianach. Mechanizm parujący odtworzono przy pomocy hamiltonianu, który modeluje efektywne oddziaływanie elektron-fonon (EF) i elektron-elektron-fonon (EEF). W pierwszym kroku wyprowadzono układ równań termodynamicznych, determinujący funkcję parametru porządku (φ), czynnik renormalizujący funkcję falową (Z) oraz funkcję przesunięcia energii pasmowej (χ). Wykazano, że skrajnie uproszczone równania Eliashberga uogólniają model, bazujący na transformacji kanonicznej, który w sposób ilościowy wiąże ze sobą wartość temperatury krytycznej (T_C), temperatury Nernsta (T^{**}) i φ dla $T = 0$ K. Przeprowadzona analiza pozwala dodatkowo wyznaczyć diagram T_C - T^{**} . Na poziomie równań Eliashberga udowodniono, że w przypadku wysokiej wartości potencjału EEF parametr porządku ($\Delta \equiv \varphi/Z$) w funkcji dotowania ma przebieg analogiczny do obserwowanego eksperymentalnie. Dodatkowo wykazano, że przerwa energetyczna obserwowana w elektronowej gęstości stanów w zakresie wartości temperatury od 0 K do T^* (tzw. temperatura pseudoszczeliny) jest indukowana przez funkcje, opisujące właściwości stanu normalnego (Z i χ). Wkład do przerwy energetycznej pochodzący od φ jest znikomy.*

6.1 Słowo wstępne

Klasyczne nadprzewodniki, w których kondensat par Coopera indukowany jest przez oddziaływanie elektron-fonon, modelowane są przy użyciu operatora Fröhlicha [61], [62], [80].

Wychodząc z hamiltonianu Fröhlicha, przy wykorzystaniu transformacji kanonicznej, eliminującej fononowe stopnie swobody, można otrzymać efektywny hamiltonian teorii BCS [3], [4], [62]. Następnie wyprowadza się równanie na parametr porządku (Δ) [78]. Należy zaznaczyć, że wskutek zastosowanych przybliżeń omawiany model umożliwia ilościowy opis właściwości stanu nadprzewodzącego jedynie w granicy słabego sprzężenia elektron-fonon, a więc w dość wąskiej grupie nadprzewodników niskotemperaturowych [17], [114]. Istotną alternatywą dla opisywanego powyżej schematu analizy jest podejście zastosowane przez Eliashberga [15]. W rozważanym przypadku układ równań, determinujący właściwości termodynamiczne stanu nadprzewodzącego (równania Eliashberga), uzyskuje się wprost z operatora Fröhlicha. Wymagane rachunki wykonuje się przy pomocy macierzowych funkcji Greena. Następnie, na poziomie drugiego rzędu równań ruchu otrzymuje się formułę Dysona, która pozwala zastosować procedurę samouzgodnienia [114], [120].

W wersji najbardziej ogólnej równania Eliashberga można podzielić na trzy grupy. Pierwsza pozwala wyznaczyć funkcję parametru porządku ($\varphi_{\mathbf{k}}(i\omega_n)$), druga służy do obliczenia wartości czynnika renormalizującego funkcję falową ($Z_{\mathbf{k}}(i\omega_n)$), trzecia determinuje funkcję przesunięcia energii pasmowej ($\chi_{\mathbf{k}}(i\omega_n)$). Układ Eliashberga uzupełnia się równaniem na potencjał chemiczny. Wielkość \mathbf{k} oznacza pęd elektronu.

Należy zwrócić uwagę, że w formalizmie Eliashberga parametr porządku zdefiniowany jest przy pomocy wzoru: $\Delta_{\mathbf{k}}(i\omega_n) \equiv \varphi_{\mathbf{k}}(i\omega_n) / Z_{\mathbf{k}}(i\omega_n)$. Funkcja $Z_{\mathbf{k}}(i\omega_n)$ określa stosunek masy efektywnej elektronu do masy pasmowej elektronu. Natomiast wielkość $\chi_{\mathbf{k}}(i\omega_n)$ bezpośrednio renormalizuje energię pasmową elektronu. Wielką zaletą podejścia zaproponowanego przez Eliashberga jest fakt, iż w ramach omawianego schematu właściwości termodynamiczne stanu nadprzewodzącego można określić dla dowolnej wartości stałej sprzężenia elektron-fonon. Należy przy tym wyraźnie zaznaczyć, że uzyskane rezultaty zazwyczaj gwarantują ilościową zgodność pomiędzy przewidywaniami teoretycznymi a danymi eksperymentalnymi [17], [98], [121], [122], [123]. Klasyczne równania Eliashberga redukują się do modelu BCS, przy czym należy pominąć efekty retardacyjne i silno-sprężeniowe: $\Delta_{\mathbf{k}}(i\omega_n) \rightarrow \Delta_{\mathbf{k}}$, $Z_{\mathbf{k}}(i\omega_n) = 1$ oraz $\chi_{\mathbf{k}}(i\omega_n) = 0$.

W roku 2012 zasugerowano, że stan nadprzewodzący o wysokiej wartości temperatury krytycznej, indukujący się w miedzianach [8], [9], może być modelowany przy użyciu rozszerzonego hamiltonianu typu Fröhlicha [55]. Uogólnione podejście polega na uwzględnieniu dodatkowej stałej sprzężenia dla oddziaływania elektron-elektron-fonon, powiązanej z kulombowskim potencjałem oddziaływania nawęzłowego [59]. Analiza właściwości termodynamicznych wysokotemperaturowego stanu nadprzewodzącego przeprowadzona w pracy [55] polega na wyprowadzeniu równania na parametr porządku, przy czym bazowano na transformacji kanonicznej, eliminującej fononowe stopnie swobody [62]. Pomimo dalszych przybliżeń, związanych z zaniedbaniem efektów retardacyjnych i silno-sprężeniowych czy zastosowaniem przybliżenia *składanego średniego pola* do członu opisującego efektywne oddziaływanie czterofermionowe, uzyskano bardzo interesujące wyniki na poziomie ilościowym. W szczególności wykazano, że otrzymane równanie pozwala na podstawie znajo-

mości wartości temperatury krytycznej i temperatury Nernsta obliczyć poprawnie przerwę energetyczną w temperaturze zera Kelvinów. Należy zaznaczyć, że odpowiednie rachunki przeprowadzono dla bardzo dużej liczby związków chemicznych, każdorazowo uzyskując wyniki zgodne z danymi eksperymentalnymi. W następnych latach opublikowano dalsze rezultaty oparte na zaproponowanym schemacie. Warto w tym miejscu zwrócić uwagę na prace [56], [65], [66], w których udowodniono, że w ramach omawianego modelu można z powodzeniem interpretować dane eksperymentalne, otrzymane przy pomocy metody ARPES [124], [125], [126], [127], [128]. Dodatkowej uwagi wymaga praca, w której analizowano właściwości termodynamiczne stanu nadprzewodzącego o ekstremalnie wysokich wartościach temperatury krytycznej [67] oraz praca [68] na temat związku pomiędzy wartością przerwy energetycznej a temperaturą pseudoszczeliny.

Pomysł, by do opisu wysokotemperaturowego stanu nadprzewodzącego wykorzystać hamiltonian, jawnie uwzględniający fononowe stopnie swobody, nie jest nowy. Pierwsze zaawansowane próby w tym kierunku dla nadprzewodników $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, $(\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ oraz $\text{YBa}_{2-x}\text{La}_x\text{Cu}_3\text{O}_7$ zostały przeprowadzone przez Kima i Tesanovica w roku 1993 [69]. Wykazano wtedy, że silne korelacje kulombowskie nie mogą całkowicie wygasić fononowego mechanizmu parowania w szerokim zakresie dotowania. Dodatkowo zwrócono uwagę, że efekt izotopowy jest odwrotnie skorelowany z T_C . Otrzymane rezultaty dowodzą, że niska wartość współczynnika izotopowego w miedzianach nie musi koniecznie oznaczać słabego oddziaływania elektron-fonon. W związku z tym nie można wykluczyć parowania typu fononowego w nadprzewodnikach wysokotemperaturowych, opierając się jedynie na silnych korelacjach kulombowskich.

Bardzo ciekawe wyniki uzyskali również Hirsch, Marsiglio oraz Teshima. Autorzy oparli swoją analizę na tzw. *dynamicznym modelu Hubbarda* (formalnie bardzo podobnym do operatora z pracy [55]), który opisuje renormalizację odpychania hubbardowskiego przez bozonowe stopnie swobody [70], [71], [72]. Najważniejszy rezultat, jaki uzyskano, dowodził, że temperatura krytyczna wzrasta wraz ze spadkiem wartości częstości bozonowej oraz maksimum T_C występuje dla dotowania, odpowiadającego wartości eksperymentalnej. Wyrugowanie fononowych stopni swobody przy użyciu transformacji kanonicznej z rozszerzonego hamiltonianu typu Fröhlicha zawsze prowadzi do pojawienia się członu, opisującego efektywne czterofermionowe oddziaływanie elektronowe [55]. Co ciekawe, formalnie identyczne oddziaływanie (jednak o innej stałej sprzężenia) można również uzyskać, biorąc pod uwagę pominięte człony w klasycznej transformacji Fröhlicha [73]. Warto podkreślić, że na możliwość uzupełnienia oddziaływania teorii BCS oddziaływaniem czterofermionowym po raz pierwszy zwrócił uwagę Rickayzen [74], który motywował swój pomysł analogią do fizyki jądrowej, gdzie cząsteczka alfa reprezentuje stabilny układ czterech fermionów. W kontekście opisu właściwości termodynamicznych stanu nadprzewodzącego pomysł Rickayzena po wielu latach podjęty został w pracach [75], [76], [77]. W odniesieniu do danych eksperymentalnych, potwierdzających znaczenie oddziaływania pomiędzy elektronami a drganiami sieci krystalicznej w miedzianach, należy wspomnieć o następują-

cych rezultatach: (i) metoda ARPES wyraźnie wskazuje na istnienie załamania w widmie energetycznym w pobliżu energii fononowej [124], [129], (ii) dodatkowo przy jej pomocy można zaobserwować efekt izotopowy związany z częścią rzeczywistą energii własnej [130], (iii) efekt izotopowy widoczny jest również dla temperatury krytycznej, zwłaszcza w obszarze silnie niedomieszkowanym [131] oraz (iv) fonony wpływają także na głębokość wnikania oraz wyniki pomiarów ramanowskich [132], [133]. Wyraźnie należy podkreślić fakt, że oddziaływanie pomiędzy elektronami i fononami nie może mieć charakteru czysto klasycznego. Świadczy o tym zbyt niska wartość stałej sprzężenia elektron-fonon wyznaczona na podstawie obliczeń *ab initio* [64]. Oczywiście należy również wziąć pod uwagę fakt, że elektrony tworzą układ silnie skorelowany [18], [134], [135]. Przykładowo: analiza przeprowadzona w ramach modelu Hubbarda sugeruje, że nawęzłowe odpychanie kulombowskie wynosi ~ 5 eV, a wartość elektronowej całki przeskoaku jest równa około 400 meV [136]. Wysoka wartość nawęzłowego odpychania kulombowskiego powoduje, że dla do połowy wypełnionego pasma elektronowego model Hubbarda sprowadzić można do efektywnego modelu Heisenberga, który poprawnie opisuje dynamikę układu spinowego w miedzianach [18].

Zaprezentowany rozdział rozszerza średniopolową analizę stanu nadprzewodzącego przeprowadzoną w publikacjach [55], [56], [65], [66], [67], [68]. W szczególności w pierwszym kroku podano formalizm, który umożliwia opis wysokotemperaturowego stanu nadprzewodzącego w ramach metody Eliashberga. W kontekście prowadzonych badań uzasadniono również postać wykorzystywanego hamiltonianu, zwracając uwagę na sposób wprowadzenia operatorów fononowych (dodatek A). W drugim kroku zaprezentowano wyniki, jakie uzyskano dla skalarnych funkcji Greena, determinujących diagonalną i antydiagonalną część macierzowej funkcji Greena. Ścisłe i przybliżone wyrażenia na energie własne zebrano odpowiednio w dodatku B i C. Następnie opisano metodę samouzgodnienia oraz przedstawiono anizotropowe równania Eliashberga dla wysokotemperaturowego stanu nadprzewodzącego. Omówiono również przybliżenia, które pozwalają sprowadzić układ Eliashberga do pojedynczego równania na parametr porządku. Otrzymane wyrażenie okazuje się być uogólnioną wersją formuły, bazującej na transformacji kanonicznej [55]. W rozdziale zebrano również uogólnione średniopolowe wzory, opisujące najistotniejsze parametry termodynamiczne stanu nadprzewodzącego. Na szczególną uwagę zasługuje diagram, wiążący wartość temperatury krytycznej z wartością temperatury Nernsta. Prezentowany rozdział uzupełnia także dodatek D, w którym podano treść twierdzenia matematycznego, dotyczącego górnej i dolnej gałęzi parametru porządku.

W ostatnim kroku zaprezentowano rozwiązania równań Eliashberga dla przypadku izotropowego. Szczególną uwagę należy zwrócić na zależność funkcji $\Delta(i\omega_n)$, $Z(i\omega_n)$ i $\chi(i\omega_n)$ od średniej liczby elektronów na węzle (dotowania) oraz temperatury. Uzyskane rezultaty pozwalają również wyjaśnić pochodzenie szczeliny energetycznej w elektronowej gęstości stanów.

6.2 Formalizm

Operator statystyczny modelujący oddziaływanie elektron-fonon i elektron-elektron-fonon w reprezentacji pędowej ma postać [55], [137]:

$$H \equiv H^{(0)} + H^{(1)} + H^{(2)}, \quad (6.1)$$

gdzie pierwszy człon opisuje układ nieoddziałujących elektronów i fononów:

$$H^{(0)} \equiv \sum_{\mathbf{k}\sigma} \bar{\varepsilon}_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{q}} \omega_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^{\dagger} b_{\mathbf{q}}. \quad (6.2)$$

Symbol $\bar{\varepsilon}_{\mathbf{k}}$ zdefiniowany jest wzorem: $\bar{\varepsilon}_{\mathbf{k}} \equiv \varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu$, przy czym $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ to energia pasmowa elektronów; μ oznacza potencjał chemiczny. Założono, że elektrony mogą się propagować w sieci kwadratowej z całą przeskoku t . W rozpatrywanym przypadku energii pasmową elektronów można obliczyć, korzystając ze wzoru: $\varepsilon_{\mathbf{k}} = -t\gamma(\mathbf{k})$, gdzie $\gamma(\mathbf{k}) \equiv 2[\cos(k_x) + \cos(k_y)]$. Funkcja $\omega_{\mathbf{q}}$ determinuje wartości energii fononów.

Operatory oddziaływania dane są przez wyrażenia:

$$H^{(1)} \equiv \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}\sigma} v_{\mathbf{k}}^{(1)}(\mathbf{q}) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} \phi_{\mathbf{q}} \quad (6.3)$$

oraz

$$H^{(2)} \equiv \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{q}\mathbf{l}\sigma} v_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{(2)}(\mathbf{q},\mathbf{l}) c_{\mathbf{k}-\mathbf{l}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}'+\mathbf{l}+\mathbf{q}-\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}'-\sigma} \phi_{\mathbf{q}}, \quad (6.4)$$

gdzie $\phi_{\mathbf{q}} \equiv b_{-\mathbf{q}}^{\dagger} + b_{\mathbf{q}}$. Przez $v_{\mathbf{k}}^{(1)}(\mathbf{q})$ i $v_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{(2)}(\mathbf{q},\mathbf{l})$ oznaczono macierz dla oddziaływania EF oraz tensor dla oddziaływania EEF. Warto zauważyć, że w pracach [55], [137] udowodniono ich następujące właściwości: $v_{\mathbf{k}}^{*(1)}(\mathbf{q}) = v_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{(1)}(-\mathbf{q})$ oraz $v_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{*(2)}(\mathbf{q},\mathbf{l}) = v_{\mathbf{k}'+\mathbf{l}+\mathbf{q},\mathbf{k}-\mathbf{l}}^{(2)}(-\mathbf{q},\mathbf{l}+\mathbf{q})$. Symbol * oznacza sprzężenie zespolone.

Należy zwrócić uwagę, że w odniesieniu do nadprzewodników wysokotemperaturowych pochodzenie członów oddziaływania w operatorze (6.1) jest szczegółowo przedyskutowane w dodatku A.

Zdefiniowano następujące spinory Nambu:

$$\Psi_{\mathbf{k}} \equiv \begin{pmatrix} c_{\mathbf{k}\uparrow} \\ c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \end{pmatrix}, \quad \Psi_{\mathbf{k}}^{\dagger} \equiv \begin{pmatrix} c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} & c_{-\mathbf{k}\downarrow} \end{pmatrix}. \quad (6.5)$$

Macierzowa funkcja Greena $G_{\mathbf{k}}(i\omega_n) \equiv \langle\langle \Psi_{\mathbf{k}} | \Psi_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rangle\rangle_{i\omega_n}$ przyjmuje postać:

$$G_{\mathbf{k}}(i\omega_n) = \begin{pmatrix} \langle\langle c_{\mathbf{k}\uparrow} | c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} \rangle\rangle_{i\omega_n} & \langle\langle c_{\mathbf{k}\uparrow} | c_{-\mathbf{k}\downarrow} \rangle\rangle_{i\omega_n} \\ \langle\langle c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} | c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} \rangle\rangle_{i\omega_n} & \langle\langle c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} | c_{-\mathbf{k}\downarrow} \rangle\rangle_{i\omega_n} \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} g_{\mathbf{k}}^{(A)}(i\omega_n) & g_{\mathbf{k}}^{(B)}(i\omega_n) \\ g_{\mathbf{k}}^{(C)}(i\omega_n) & g_{\mathbf{k}}^{(D)}(i\omega_n) \end{pmatrix}. \quad (6.6)$$

Można zauważyć, że elementy diagonalne macierzy $G_{\mathbf{k}}(i\omega_n)$ opisują właściwości stanu

normalnego a elementy antydiagonalne właściwości stanu nadprzewodzącego.

W pracy [138] wykazano, że spinory Nambu nie spełniają ściśle relacji antykomutacji. Stąd elementy macierzowe funkcji $G_{\mathbf{k}}(i\omega_n)$ należy obliczyć wprost z fundamentalnej relacji dla operatorów fermionowych: $\left[c_{\mathbf{k}_1\sigma_1}, c_{\mathbf{k}_2\sigma_2}^\dagger \right]_+ \equiv c_{\mathbf{k}_1\sigma_1} c_{\mathbf{k}_2\sigma_2}^\dagger + c_{\mathbf{k}_2\sigma_2}^\dagger c_{\mathbf{k}_1\sigma_1} = \delta_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2} \delta_{\sigma_1\sigma_2}$, gdzie δ_{nm} to delta Kroneckera.

6.3 Wyniki dla rachunków skalarnych

Poniżej wypisano równania dla skalarnych funkcji Greena:

$$g_{\mathbf{k}}^{(A)}(i\omega_n) = g_{0\mathbf{k}}^{(A)}(i\omega_n) + g_{0\mathbf{k}}^{(A)}(i\omega_n) m_{\mathbf{k}}^{(A)}(i\omega_n) g_{0\mathbf{k}}^{(A)}(i\omega_n), \quad (6.7)$$

$$g_{\mathbf{k}}^{(B)}(i\omega_n) = g_{0\mathbf{k}}^{(A)}(i\omega_n) m_{\mathbf{k}}^{(B)}(i\omega_n) g_{0\mathbf{k}}^{(B)}(i\omega_n), \quad (6.8)$$

$$g_{\mathbf{k}}^{(C)}(i\omega_n) = g_{0\mathbf{k}}^{(B)}(i\omega_n) m_{\mathbf{k}}^{(C)}(i\omega_n) g_{0\mathbf{k}}^{(A)}(i\omega_n), \quad (6.9)$$

$$g_{\mathbf{k}}^{(D)}(i\omega_n) = g_{0\mathbf{k}}^{(B)}(i\omega_n) + g_{0\mathbf{k}}^{(B)}(i\omega_n) m_{\mathbf{k}}^{(D)}(i\omega_n) g_{0\mathbf{k}}^{(B)}(i\omega_n), \quad (6.10)$$

gdzie funkcje Greena bez oddziaływania zdefiniowane zostają przy pomocy wzorów:

$$g_{0\mathbf{k}}^{(A)}(i\omega_n) \equiv \frac{1}{i\omega_n - \bar{\epsilon}_{\mathbf{k}}} \quad (6.11)$$

oraz

$$g_{0\mathbf{k}}^{(B)}(i\omega_n) \equiv \frac{1}{i\omega_n + \bar{\epsilon}_{\mathbf{k}}}. \quad (6.12)$$

Na podstawie uzyskanych rezultatów można zauważyć, że skalarnie równania Dysona otrzymano tylko dla funkcji Greena stanu normalnego. Funkcje, opisujące właściwości stanu nadprzewodzącego, spełniają okrojone równania Dysona, co wynika z faktu istnienia kondensatu nadprzewodzącego jedynie w przypadku niezerowego oddziaływania parującego. Energie własne $m_{\mathbf{k}}^{(A)}(i\omega_n)$ - $m_{\mathbf{k}}^{(D)}(i\omega_n)$ posiadają skomplikowaną postać. Ich definicje zamieszczono w dodatku B. Następnie uproszczono wyrażenia na $m_{\mathbf{k}}^{(A)}(i\omega_n)$ - $m_{\mathbf{k}}^{(D)}(i\omega_n)$ (odpowiednie rezultaty prezentuje dodatek C). Po stosunkowo prostych przekształceniach uzyskano:

$$\begin{aligned} m_{\mathbf{k}}^{(A)}(i\omega_n) &\simeq - (v_1 + v_2 \langle n \rangle)^2 \frac{1}{\beta} \sum_{\omega_m} \sum_{\mathbf{q}} \langle\langle c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\uparrow} | c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\uparrow}^\dagger \rangle\rangle_{i\omega_m} \\ &\times \langle\langle \phi_{\mathbf{q}} | \phi_{-\mathbf{q}} \rangle\rangle_{i(\omega_n - \omega_m)}, \end{aligned} \quad (6.13)$$

$$\begin{aligned}
 m_{\mathbf{k}}^{(B)}(i\omega_n) &\simeq (v_1^2 + 2v_1v_2 \langle n \rangle) \frac{1}{\beta} \sum_{\omega_m} \sum_{\mathbf{q}} \ll c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\uparrow} | c_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow} \gg_{i\omega_m} & (6.14) \\
 &\times \ll \phi_{\mathbf{q}} | \phi_{-\mathbf{q}} \gg_{i(\omega_n - \omega_m)} \\
 &- \frac{4v_2^2}{\beta^3} \sum_{\omega_{m_1} \sim \omega_{m_3}} \left[\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}_1} \ll c_{\mathbf{k}_1\downarrow} | c_{-\mathbf{k}_1\uparrow} \gg_{i\omega_{m_1}} \right] \\
 &\times \left[\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}_2} \ll c_{-\mathbf{k}_2\downarrow}^\dagger | c_{\mathbf{k}_2\uparrow}^\dagger \gg_{i\omega_{m_2}} \right] \sum_{\mathbf{q}} \ll c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\uparrow} | c_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow} \gg_{i\omega_{m_3}} \\
 &\times \ll \phi_{\mathbf{q}} | \phi_{-\mathbf{q}} \gg_{i(\omega_n - \omega_{m_1} - \omega_{m_2} - \omega_{m_3})},
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 m_{\mathbf{k}}^{(C)}(i\omega_n) &\simeq (v_1^2 + 2v_1v_2 \langle n \rangle) \frac{1}{\beta} \sum_{\omega_m} \sum_{\mathbf{q}} \ll c_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger | c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\uparrow}^\dagger \gg_{i\omega_m} & (6.15) \\
 &\times \ll \phi_{\mathbf{q}} | \phi_{-\mathbf{q}} \gg_{i(\omega_n - \omega_m)} \\
 &- \frac{4v_2^2}{\beta^3} \sum_{\omega_{m_1} \sim \omega_{m_3}} \left[\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}_1} \ll c_{-\mathbf{k}_1\uparrow}^\dagger | c_{\mathbf{k}_1\downarrow}^\dagger \gg_{i\omega_{m_1}} \right] \\
 &\times \left[\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}_2} \ll c_{\mathbf{k}_2\uparrow} | c_{-\mathbf{k}_2\downarrow} \gg_{i\omega_{m_2}} \right] \sum_{\mathbf{q}} \ll c_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger | c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\uparrow}^\dagger \gg_{i\omega_{m_3}} \\
 &\times \ll \phi_{\mathbf{q}} | \phi_{-\mathbf{q}} \gg_{i(\omega_n - \omega_{m_1} - \omega_{m_2} - \omega_{m_3})},
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 m_{\mathbf{k}}^{(D)}(i\omega_n) &\simeq -(v_1 + v_2 \langle n \rangle)^2 \frac{1}{\beta} \sum_{\omega_m} \sum_{\mathbf{q}} \ll c_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger | c_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow} \gg_{i\omega_m} & (6.16) \\
 &\times \ll \phi_{\mathbf{q}} | \phi_{-\mathbf{q}} \gg_{i(\omega_n - \omega_m)}.
 \end{aligned}$$

Nowe oznaczenia występujące we wzorach (6.13)-(6.16) zdefiniowane zostają w następujący sposób: $v_{\mathbf{k}}^{(1)}(\mathbf{q}) \rightarrow v_1$, $v_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^{(2)}(\mathbf{l}_1, \mathbf{l}_2) \rightarrow \frac{v_2}{N}$ oraz $\langle n \rangle \equiv \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}\sigma} \langle c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} \rangle$.

Propagator fononowy obliczyć można w przybliżeniu nieoddziałujących fononów:

$$\ll \phi_{\mathbf{q}} | \phi_{-\mathbf{q}} \gg_{i\omega_l} = -2 \int_0^{\omega_0} d\omega F_{\mathbf{q}}(\omega) \frac{\omega}{\omega_l^2 + \omega^2} \equiv -P_{\mathbf{q}}(i\omega_l), \quad (6.17)$$

gdzie $\omega_l \equiv (2\pi/\beta)l$. Symbol $F_{\mathbf{q}}(\omega)$ reprezentuje fononową gęstość stanów.

6.4 Zarys procedury samouzgodnienia oraz równania Eliashberga

Wyniki uzyskane w poprzednim paragrafie umożliwiają wyprowadzenie równania Dysona dla macierzowej funkcji Greena:

$$G_{\mathbf{k}}(i\omega_n) = G_{0\mathbf{k}}(i\omega_n) + G_{0\mathbf{k}}(i\omega_n)M_{\mathbf{k}}(i\omega_n)G_{0\mathbf{k}}(i\omega_n), \quad (6.18)$$

gdzie $G_{0\mathbf{k}}(i\omega_n)$ oznacza propagator dla nieoddziałujących elektronów:

$$G_{0\mathbf{k}}(i\omega_n) \equiv (i\omega_n\tau_0 - \bar{\epsilon}_{\mathbf{k}}\tau_3)^{-1}. \quad (6.19)$$

Macierz energii własnej ma postać:

$$\begin{aligned} M_{\mathbf{k}}(i\omega_n) &\simeq (v_1 + v_2 \langle n \rangle)^2 \frac{1}{\beta} \sum_{\omega_m \mathbf{q}} \tau_3 G_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_m) \tau_3 P_{\mathbf{q}}(i\omega_n - i\omega_m) \\ &+ \frac{v_2^2 \langle n \rangle^2}{4} \frac{1}{\beta} \sum_{\omega_m \mathbf{q}} (\tau_0 - \tau_3) G_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_m) (\tau_0 + \tau_3) P_{\mathbf{q}}(i\omega_n - i\omega_m) \\ &+ \frac{v_2^2 \langle n \rangle^2}{4} \frac{1}{\beta} \sum_{\omega_m \mathbf{q}} (\tau_0 + \tau_3) G_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_m) (\tau_0 - \tau_3) P_{\mathbf{q}}(i\omega_n - i\omega_m) \\ &- \frac{v_2^2}{\beta^3} \sum_{\omega_{m_1} \sim \omega_{m_3}} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}_1} [G_{\mathbf{k}_1}^*(i\omega_{m_1})]_{12} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}_2} [G_{\mathbf{k}_2}(i\omega_{m_2})]_{12} \\ &\times \sum_{\mathbf{q}} (\tau_0 - \tau_3) G_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_{m_3}) (\tau_0 + \tau_3) P_{\mathbf{q}}(i\omega_n - i\omega_{m_1} - i\omega_{m_2} - i\omega_{m_3}) \\ &- \frac{v_2^2}{\beta^3} \sum_{\omega_{m_1} \sim \omega_{m_3}} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}_1} [G_{\mathbf{k}_1}^*(i\omega_{m_1})]_{21} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}_2} [G_{\mathbf{k}_2}(i\omega_{m_2})]_{21} \\ &\times \sum_{\mathbf{q}} (\tau_0 + \tau_3) G_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_{m_3}) (\tau_0 - \tau_3) P_{\mathbf{q}}(i\omega_n - i\omega_{m_1} - i\omega_{m_2} - i\omega_{m_3}), \end{aligned} \quad (6.20)$$

przy czym wykorzystano zależność: $\langle\langle A|B^\dagger \rangle\rangle_{i\omega_n} = -\langle\langle A^\dagger|B \rangle\rangle_{i\omega_n}^*$. Symbole τ_0 - τ_3 reprezentują bazę macierzy Pauliego:

$$\tau_0 \equiv \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \tau_1 \equiv \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (6.21)$$

$$\tau_2 \equiv \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \tau_3 \equiv \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (6.22)$$

Następnie zapostulowano rozkład macierzy energii własnej w bazie Pauliego:

$$M_{\mathbf{k}}(i\omega_n) \equiv i\omega_n (1 - Z_{\mathbf{k}}(i\omega_n)) \tau_0 + \chi_{\mathbf{k}}(i\omega_n) \tau_3 + \varphi_{\mathbf{k}}(i\omega_n) \tau_1 + \bar{\varphi}_{\mathbf{k}}(i\omega_n) \tau_2. \quad (6.23)$$

Z drugiej strony równanie (6.18) można zapisać w przybliżonej formie:

$$G_{\mathbf{k}}^{-1}(i\omega_n) \simeq G_{0\mathbf{k}}^{-1}(i\omega_n) - M_{\mathbf{k}}(i\omega_n). \quad (6.24)$$

Wstawiając wyrażenie (6.23) do wzoru (6.24) i obliczając jawną postać funkcji Greena otrzymano:

$$G_{\mathbf{k}}(i\omega_n) = -D_{\mathbf{k}}^{-1}(i\omega_n) [i\omega_n Z_{\mathbf{k}}(i\omega_n) \tau_0 + (\chi_{\mathbf{k}}(i\omega_n) + \bar{\varepsilon}_{\mathbf{k}}) \tau_3 + \varphi_{\mathbf{k}}(i\omega_n) \tau_1 + \bar{\varphi}_{\mathbf{k}}(i\omega_n) \tau_2], \quad (6.25)$$

gdzie:

$$D_{\mathbf{k}}(i\omega_n) \equiv (\omega_n Z_{\mathbf{k}}(i\omega_n))^2 + (\chi_{\mathbf{k}}(i\omega_n) + \bar{\varepsilon}_{\mathbf{k}})^2 + \varphi_{\mathbf{k}}^2(i\omega_n) + \bar{\varphi}_{\mathbf{k}}^2(i\omega_n). \quad (6.26)$$

W kolejnym kroku wzór (6.25) należy wstawić do wzoru (6.20). Wynik ma postać:

$$\begin{aligned} M_{\mathbf{k}}(i\omega_n) \simeq & - i(v_1 + v_2 \langle n \rangle)^2 \frac{1}{\beta} \sum_{\omega_m \mathbf{q}} \omega_m Z_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_m) D_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{-1}(i\omega_m) P_{\mathbf{q}}(i\omega_n - i\omega_m) \tau_0 \quad (6.27) \\ & - (v_1 + v_2 \langle n \rangle)^2 \frac{1}{\beta} \sum_{\omega_m \mathbf{q}} (\chi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_m) + \bar{\varepsilon}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}) D_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{-1}(i\omega_m) P_{\mathbf{q}}(i\omega_n - i\omega_m) \tau_3 \\ & + (v_1^2 + 2v_1 v_2 \langle n \rangle) \frac{1}{\beta} \sum_{\omega_m \mathbf{q}} \varphi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_m) D_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{-1}(i\omega_m) P_{\mathbf{q}}(i\omega_n - i\omega_m) \tau_1 \\ & + \frac{4v_2^2}{\beta^3} \sum_{\omega_{m_1} \sim \omega_{m_3}} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}_1} [\varphi_{\mathbf{k}_1}(i\omega_{m_1}) - i\bar{\varphi}_{\mathbf{k}_1}(i\omega_{m_1})] D_{\mathbf{k}_1}^{-1}(i\omega_{m_1}) \\ & \times \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}_2} [\varphi_{\mathbf{k}_2}(i\omega_{m_2}) + i\bar{\varphi}_{\mathbf{k}_2}(i\omega_{m_2})] D_{\mathbf{k}_2}^{-1}(i\omega_{m_2}) \\ & \times \sum_{\mathbf{q}} \varphi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_{m_3}) D_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{-1}(i\omega_{m_3}) P_{\mathbf{q}}(i\omega_n - i\omega_{m_1} - i\omega_{m_2} - i\omega_{m_3}) \tau_1 \\ & + (v_1^2 + 2v_1 v_2 \langle n \rangle) \frac{1}{\beta} \sum_{\omega_m \mathbf{q}} \bar{\varphi}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_m) D_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{-1}(i\omega_m) P_{\mathbf{q}}(i\omega_n - i\omega_m) \tau_2 \\ & + \frac{4v_2^2}{\beta^3} \sum_{\omega_{m_1} \sim \omega_{m_3}} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}_1} [\varphi_{\mathbf{k}_1}(i\omega_{m_1}) - i\bar{\varphi}_{\mathbf{k}_1}(i\omega_{m_1})] D_{\mathbf{k}_1}^{-1}(i\omega_{m_1}) \\ & \times \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}_2} [\varphi_{\mathbf{k}_2}(i\omega_{m_2}) + i\bar{\varphi}_{\mathbf{k}_2}(i\omega_{m_2})] D_{\mathbf{k}_2}^{-1}(i\omega_{m_2}) \\ & \times \sum_{\mathbf{q}} \bar{\varphi}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_{m_3}) D_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{-1}(i\omega_{m_3}) P_{\mathbf{q}}(i\omega_n - i\omega_{m_1} - i\omega_{m_2} - i\omega_{m_3}) \tau_2, \end{aligned}$$

przy czym wykorzystano relacje pomiędzy macierzami Pauliego, które zebrano w tabeli 6.1.

Tabela 6.1: Iloczynny macierzy Pauliego [139].

\times	τ_0	τ_3	τ_1	τ_2
τ_0	τ_0	τ_3	τ_1	τ_2
τ_3	τ_3	τ_0	$i\tau_2$	$-i\tau_1$
τ_1	τ_1	$-i\tau_2$	τ_0	$i\tau_3$
τ_2	τ_2	$i\tau_1$	$-i\tau_3$	τ_0

Porównując ze sobą wzór (6.23) i (6.27) otrzymuje się równania Eliashberga:

$$Z_{\mathbf{k}}(i\omega_n) = 1 + (v_1 + v_2 \langle n \rangle)^2 \frac{1}{\beta} \sum_{\omega_m \mathbf{q}} \frac{\omega_m}{\omega_n} P_{\mathbf{q}}(i\omega_n - i\omega_m) D_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{-1}(i\omega_m) Z_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_m), \quad (6.28)$$

$$\chi_{\mathbf{k}}(i\omega_n) = -(v_1 + v_2 \langle n \rangle)^2 \frac{1}{\beta} \sum_{\omega_m \mathbf{q}} P_{\mathbf{q}}(i\omega_n - i\omega_m) D_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{-1}(i\omega_m) [\bar{\epsilon}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} + \chi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_m)], \quad (6.29)$$

$$\begin{aligned} \varphi_{\mathbf{k}}(i\omega_n) &= (v_1^2 + 2v_1v_2 \langle n \rangle) \frac{1}{\beta} \sum_{\omega_m \mathbf{q}} P_{\mathbf{q}}(i\omega_n - i\omega_m) D_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{-1}(i\omega_m) \varphi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_m) \quad (6.30) \\ &+ \frac{4v_2^2}{\beta^3} \sum_{\omega_{m_1} \sim \omega_{m_3}} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}_1} [\varphi_{\mathbf{k}_1}(i\omega_{m_1}) - i\bar{\varphi}_{\mathbf{k}_1}(i\omega_{m_1})] D_{\mathbf{k}_1}^{-1}(i\omega_{m_1}) \\ &\times \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}_2} [\varphi_{\mathbf{k}_2}(i\omega_{m_2}) + i\bar{\varphi}_{\mathbf{k}_2}(i\omega_{m_2})] D_{\mathbf{k}_2}^{-1}(i\omega_{m_2}) \\ &\times \sum_{\mathbf{q}} P_{\mathbf{q}}(i\omega_n - i\omega_{m_1} - i\omega_{m_2} - i\omega_{m_3}) D_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{-1}(i\omega_{m_3}) \varphi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_{m_3}), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \bar{\varphi}_{\mathbf{k}}(i\omega_n) &= (v_1^2 + 2v_1v_2 \langle n \rangle) \frac{1}{\beta} \sum_{\omega_m \mathbf{q}} P_{\mathbf{q}}(i\omega_n - i\omega_m) D_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{-1}(i\omega_m) \bar{\varphi}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_m) \quad (6.31) \\
 &+ \frac{4v_2^2}{\beta^3} \sum_{\omega_{m_1} \sim \omega_{m_3}} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}_1} [\varphi_{\mathbf{k}_1}(i\omega_{m_1}) - i\bar{\varphi}_{\mathbf{k}_1}(i\omega_{m_1})] D_{\mathbf{k}_1}^{-1}(i\omega_{m_1}) \\
 &\times \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}_2} [\varphi_{\mathbf{k}_2}(i\omega_{m_2}) + i\bar{\varphi}_{\mathbf{k}_2}(i\omega_{m_2})] D_{\mathbf{k}_2}^{-1}(i\omega_{m_2}) \\
 &\times \sum_{\mathbf{q}} P_{\mathbf{q}}(i\omega_n - i\omega_{m_1} - i\omega_{m_2} - i\omega_{m_3}) D_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{-1}(i\omega_{m_3}) \bar{\varphi}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_{m_3}).
 \end{aligned}$$

Potencjał chemiczny należy obliczyć na podstawie wyrażenia:

$$\langle n \rangle = 1 - \frac{2}{\beta} \sum_{\omega_m \mathbf{q}} D_{\mathbf{q}}^{-1}(i\omega_m) [\bar{\varepsilon}_{\mathbf{q}} + \chi_{\mathbf{q}}(i\omega_m)]. \quad (6.32)$$

6.5 Toy model

Od strony matematycznej układ równań Eliashberga jest bardzo skomplikowany i nie może być rozwiązany w sposób ścisły. Z tego powodu w rozdziale uproszczono jego postać tak, by można było uzyskać wstępne rezultaty częściowo przy użyciu metod analitycznych. W pierwszym kroku założono: $Z_{\mathbf{k}}(i\omega_n) = 1$. Z fizycznego punktu widzenia oznacza to, że w rozważaniach pominięto renormalizację masy pasmowej elektronu przez oddziaływanie EF i EEF. Następnie przyjęto do połowy wypełnione pasmo elektronowe ($\langle n \rangle = 1$). Warto zauważyć, że w rozważanym przypadku potencjał chemiczny i funkcja przesunięcia energii pasmowej równają się zero. Kolejne przybliżenie polega na założeniu, że parametr porządku jest funkcją rzeczywistą, niezależną od wektora falowego i częstości Matsubary:

$$\bar{\varphi}_{\mathbf{k}}(i\omega_n) = 0 \text{ oraz } \varphi_{\mathbf{k}}(i\omega_n) \rightarrow \varphi.$$

Propagator fononowy uprościć można zgodnie ze wzorem:

$$P_{\mathbf{q}}(i\omega_l) \rightarrow 2 \int_0^{\omega_0} d\omega \frac{F(\omega)}{\omega} \equiv \bar{\lambda}^2, \quad (6.33)$$

gdzie $F_{\mathbf{q}}(\omega) \rightarrow F(\omega)$. Dodatkowo wygodnie jest wprowadzić oznaczenia: $E_{\mathbf{k}}^2 \equiv \varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + \varphi^2$, $v_1 \bar{\lambda} \equiv v/\sqrt{N}$ oraz $2v_2 \bar{\lambda} \equiv u/\sqrt{N}$.

Proste przekształcenia prowadzą do równania na parametr porządku:

$$1 = \left[v^2 + vu + u^2 \varphi^2 \left(\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\tanh\left(\frac{\beta E_{\mathbf{k}}}{2}\right)}{2E_{\mathbf{k}}} \right)^2 \right] \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\tanh\left(\frac{\beta E_{\mathbf{k}}}{2}\right)}{2E_{\mathbf{k}}}, \quad (6.34)$$

gdzie w trakcie rachunków należy skorzystać ze wzoru: $\frac{1}{\beta} \sum_{\omega_n} \frac{1}{E_{\mathbf{k}} \pm i\omega_n} = \frac{1}{2} \tanh\left(\frac{\beta E_{\mathbf{k}}}{2}\right)$.

Dla rozpatrywanej w pracy elektronowej relacji dyspersyjnej gęstość stanów ma postać

[58], [140], [141], [142]:

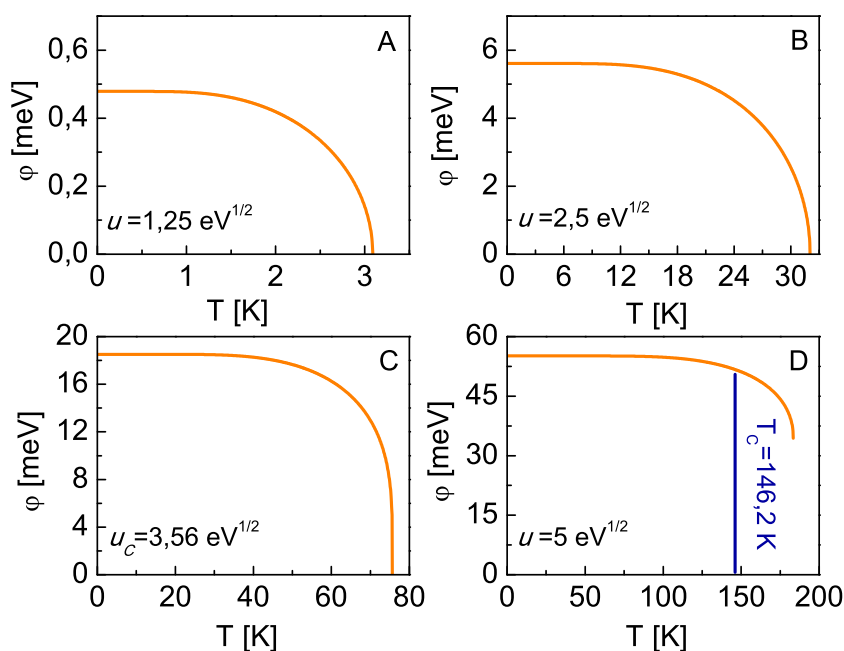
$$\rho(\varepsilon) = b_1 \ln \left| \frac{\varepsilon}{b_2} \right|, \quad (6.35)$$

gdzie $b_1 = -0,04687t^{-1}$ oraz $b_2 = 21,17796t$. Stąd:

$$1 = \left[v^2 + vu + u^2 \varphi^2 \left(\int_{-\omega_0}^{\omega_0} d\varepsilon \rho(\varepsilon) \frac{\tanh\left(\frac{\beta\sqrt{\varepsilon^2 + \varphi^2}}{2}\right)}{2\sqrt{\varepsilon^2 + \varphi^2}} \right)^2 \right] \int_{-\omega_0}^{\omega_0} d\varepsilon \rho(\varepsilon) \frac{\tanh\left(\frac{\beta\sqrt{\varepsilon^2 + \varphi^2}}{2}\right)}{2\sqrt{\varepsilon^2 + \varphi^2}}. \quad (6.36)$$

Wyrażenie (6.36) reprezentuje skomplikowane równanie całkowe, którego nie można rozwiązać w sposób analityczny dla dowolnej temperatury. Z tego powodu zastosowano metody numeryczne, przy czym wzięto pod uwagę $v = 25 \text{ meV}^{1/2}$ oraz wybrane wartości potencjału u . Dodatkowo założono, że połówkowa szerokość pasma elektronowego jest równa 1 eV, co oznacza, iż całka przeskokowa wynosi 250 meV [143]. W przypadku maksymalnej częstości fononowej przyjęto: $\omega_0 = 75 \text{ meV}$ [64]. Uzyskane rezultaty wykreślono na rysunku 6.1. Stwierdzono, że dla stosunkowo niskiej wartości u (rysunek A) stan nadprzewodzący charakteryzuje się niewysoką wartością temperatury krytycznej ($T_C = 3,1 \text{ K}$). Niemniej jednak już dwukrotny wzrost u powoduje około dziesięciokrotny wzrost temperatury krytycznej: $T_C = 32,1 \text{ K}$ (rysunek B). Dla $u = u_C = 3,56 \text{ eV}^{1/2}$ temperatura krytyczna wzrasta do 75,7 K (rysunek C). Należy dodatkowo zauważyć, że krzywa, opisująca zależność parametru porządku od temperatury, wyraźnie różni się od kształtu krzywej, przewidywanej przez klasyczną teorię BCS. W szczególności zwraca uwagę słaba zależność parametru porządku od temperatury w zakresie od 0 do około 50 K, po czym następuje gwałtowny spadek φ .

Dla $u > u_C$ krzywa zależności parametru porządku od temperatury zupełnie nie przypomina krzywej teorii BCS (rysunek D). W zakresie temperatur od 0 do T_C widoczny jest bardzo słaby wpływ temperatury na parametr porządku. Powyżej T_C wartości funkcji $\varphi(T)$ maleją znacznie szybciej, przy czym dla $T = 183,5 \text{ K}$ obserwuje się zamiast przejścia fazowego drugiego rodzaju przejście fazowe pierwszego rodzaju. Należy zwrócić uwagę, że zmiana charakteru przejścia fazowego wywołana jest zastosowanymi w rozdziale przybliżeniami. Co ciekawe, wartość temperatury, w której to przejście zachodzi, jest dobrze wyznaczona i może być odpowiednio zinterpretowana fizycznie, co zostanie szczegółowo omówione w następnym podrozdziale. Ponadto dla $T > T_C$ oraz $u > u_C$, równanie (6.36) posiada dwa rozwiązania, tzw. dolną i górną gałąź parametru porządku. Przy czym tylko górna gałąź (pokazana na rysunku D) minimalizuje potencjał termodynamiczny, co oznacza, że jest rozwiązaniem fizycznym. Zaprezentowane na rysunku 6.1 krzywe dobrze odtwarzają rezultaty zawarte w publikacji [55], gdzie właściwości termodynamiczne stanu nadprzewodzącego indukowanego przez oddziaływanie EF i EEF są analizowane przy wykorzystaniu transformacji kanonicznej, eliminującej fononowe stopnie swobody.



Rysunek 6.1: Zależność parametru porządku od temperatury dla wybranych wartości u [139].

Aby ilościowo powiązać oba modele, należy porównać ze sobą równania, przy użyciu których wyznaczono parametr porządku. To zagadnienie jest szczegółowo omówione w następnym podrozdziale.

6.5.1 Równanie *toy modelu* i równanie uzyskane przy pomocy transformacji kanonicznej

Równanie na parametr porządku wyprowadzone w pracy [55] ma postać (w oryginalnej notacji):

$$1 = V_{tot} \int_{-\omega_0}^{\omega_0} d\varepsilon \rho(\varepsilon) \frac{\tanh\left(\frac{\beta}{2} E\right)}{2E}, \quad (6.37)$$

gdzie: $E \equiv \sqrt{\varepsilon^2 + \Delta_{tot}^2}$, $\Delta_{tot} \equiv V_{tot} |\Delta|$ oraz $V_{tot} \equiv \bar{V} + \frac{\bar{U}}{6} |\Delta|^2$.

Dodatkowo, $\Delta \equiv \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}}^{\omega_0} \langle c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle$.

Poniżej wykazano, że formuła (6.37) reprezentuje uproszczoną postać równania (6.36). W tym celu należy wprowadzić następujące oznaczenia: $\Delta_{tot} \rightarrow \varphi$, $\bar{V} \rightarrow v^2$ oraz $\bar{U}/6 \rightarrow u^2$. Stąd równanie (6.37) zapisać można w następujący sposób:

$$1 = [v^2 + u^2 |\Delta|^2] I(\varphi), \quad (6.38)$$

gdzie:

$$I(\varphi) \equiv \int_{-\omega_0}^{\omega_0} d\varepsilon \rho(\varepsilon) \frac{\tanh\left(\frac{\beta\sqrt{\varepsilon^2 + \varphi^2}}{2}\right)}{2\sqrt{\varepsilon^2 + \varphi^2}}. \quad (6.39)$$

Należy zauważyć, że $|\Delta| = \frac{\varphi}{v^2 + u^2|\Delta|^2}$. Na tej podstawie wyrażenie (6.38) przekształcono do postaci zawierającej ułamek łańcuchowy:

$$1 = \left[v^2 + \left[\frac{u\varphi}{v^2 + \left[\frac{u\varphi}{v^2 + [\dots]^2} \right]^2} \right]^2 \right] I(\varphi). \quad (6.40)$$

Z drugiej strony fundamentalne równanie *toy modelu* (wyrażenie (6.36)) daje:

$$1 = (v^2 + vu + (u\varphi)^2 I^2(\varphi)) I(\varphi). \quad (6.41)$$

Stąd:

$$I(\varphi) = \frac{1}{v^2 + vu + (u\varphi)^2 I^2(\varphi)}. \quad (6.42)$$

Korzystając ze wzoru (6.42) w prosty sposób można otrzymać powiązanie całki $I(\varphi)$ z ułamkiem łańcuchowym:

$$I(\varphi) = \frac{1}{v^2 + vu + \left[\frac{u\varphi}{v^2 + vu + \left[\frac{u\varphi}{v^2 + vu + [\dots]^2} \right]^2} \right]^2}. \quad (6.43)$$

W ostatnim kroku należy wstawić (6.43) do (6.41), uzyskując:

$$1 = \left[v^2 + vu + \left[\frac{u\varphi}{v^2 + vu + \left[\frac{u\varphi}{v^2 + vu + [\dots]^2} \right]^2} \right]^2 \right] I(\varphi). \quad (6.44)$$

Porównując ze sobą równania (6.44) oraz (6.40) widać, że równanie, wyznaczające właściwości termodynamiczne stanu nadprzewodzącego uzyskane w pracy [55], można otrzymać z równania (6.36), przy czym w wyrażeniu (6.36) należy pominąć iloczyn vu . Brak członu vu w równaniu (6.40) wynika ze sposobu przeprowadzenia transformacji kanonicznej, eliminującej fononowe stopnie swobody. Mianowicie jest ona oddzielnie stosowana do oddziaływania EF i EEF.

Dodatkowo należy zwrócić uwagę na fakt, że dokładna wartość ułamka łańcuchowego,

występującego w równaniu (6.43), wynosi:

$$\begin{aligned}
 & - \frac{1}{v\varphi} \frac{2^{1/3} (v^2 + vu)}{\left[27v\varphi + \sqrt{108 (v^2 + vu)^3 + 729v^2\varphi^2} \right]^{1/3}} \\
 & + \frac{1}{3} \frac{1}{v\varphi} \left(\frac{\left[27v\varphi + \sqrt{108 (v^2 + vu)^3 + 729v^2\varphi^2} \right]^{1/3}}{2^{1/3}} \right).
 \end{aligned} \tag{6.45}$$

Wyprowadzenie wzoru (6.45) jest proste. Wystarczy w tym celu przepisać wyrażenie (6.41) do postaci: $(u\varphi)^2 I^3(\varphi) + (v^2 + vu) I(\varphi) - 1 = 0$. Otrzymane równanie należy następnie rozwiązać względem $I(\varphi)$. W wyniku uzyskuje się dwa pierwiastki zespolone sprzężone i jeden pierwiastek rzeczywisty, który wyznacza wartość rozpatrywanego ułamka łańcuchowego.

Zaprezentowane powyżej wyniki dowodzą, że wszystkie rezultaty uzyskane w pracy [55] mogą być bez trudu odtworzone przy pomocy równania (6.36). W tym celu wystarczy tylko odpowiednio przeskalować uprzednio przyjęte wartości potencjałów v i u ze względu na występowanie dodatkowego potencjału parującego równego vu . Z fizycznego punktu widzenia oznacza to, że wartość temperatury, w której dochodzi do przejścia fazowego pierwszego rodzaju, powinna być utożsamiona z wartością temperatury Nernsta. Należy również bardzo wyraźnie podkreślić, że równanie (6.36) poprawnie wiąże ze sobą eksperymentalne wartości temperatury krytycznej, temperatury Nernsta i parametru porządku dla $T = 0$ K. Dla wybranych wartości temperatury, korzystając z równania (6.36) można wyprowadzić wzory, które pozwalają na obliczenie interesujących parametrów termodynamicznych z bardzo dużą dokładnością. To zagadnienie zostanie szczegółowo omówione w następnych podrozdziałach.

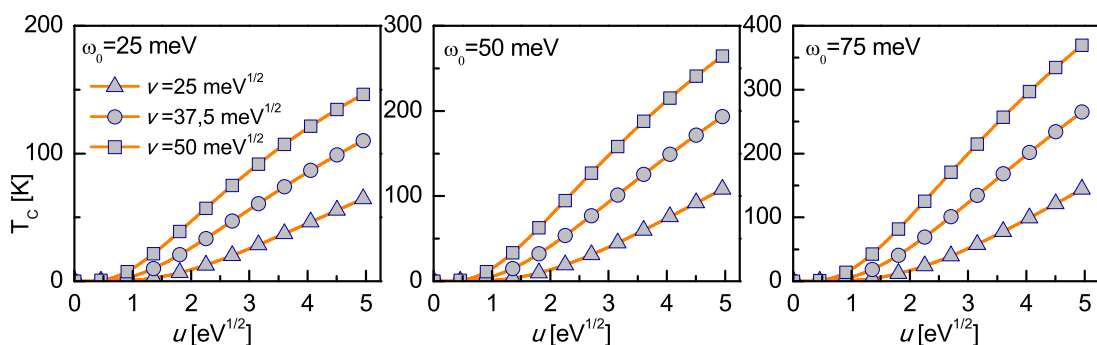
6.5.2 Wzór na temperaturę krytyczną

W pierwszym kroku wyznaczono wzór na temperaturę krytyczną, przyjmując $\varphi = 0$. W rozpatrywanym przypadku uzyskano:

$$1 = (v^2 + vu) \int_0^{\omega_0} d\varepsilon \rho(\varepsilon) \frac{\tanh\left(\frac{\beta\varepsilon}{2}\right)}{\varepsilon}. \tag{6.46}$$

Całkę występującą w wyrażeniu (6.46) można obliczyć analitycznie. Stąd:

$$1 = b_1 (v^2 + vu) \left[\frac{1}{2} \ln^2 \left(\frac{\omega_0}{2k_B T_C} \right) + \ln \left(\frac{2k_B T_C}{b_2} \right) \ln \left(\frac{a\omega_0}{k_B T_C} \right) - 1 \right], \tag{6.47}$$



Rysunek 6.2: Zależność temperatury krytycznej od u dla wybranych wartości v i ω_0 [139].

gdzie $a \equiv \frac{2}{\pi}e^{\gamma'} \simeq 1,13$, parametr γ' to stała Eulera ($\gamma' \simeq 0,577$). Równanie (6.47) rozwiązano względem $k_B T_C$ otrzymując formułę:

$$k_B T_C = ab_2 \exp \left[-\sqrt{\ln^2(2a) + \ln^2\left(\frac{b_2}{\omega_0}\right) - \frac{2}{(v^2 + vu)b_1} - 2} \right]. \quad (6.48)$$

Analizując wzór na temperaturę krytyczną, łatwo można zauważyć, że rolę efektywnego potencjału parującego pełni wyrażenie: $v^2 + vu$. Od strony fizycznej uzyskany rezultat oznacza, że wysoka wartość temperatury krytycznej nie musi być związana z wysoką wartością potencjału modelującego klasyczne oddziaływanie EF. W rozpatrywanym modelu wysokie T_C może również indukować dostatecznie duży potencjał u .

Na rysunku 6.2 zaprezentowano przebieg temperatury krytycznej w zależności od u dla wybranych v i trzech reprezentatywnych wartości maksymalnej częstości fononowej. Otrzymane wyniki dowodzą, że *toy model* przewiduje dostatecznie wysokie T_C , by wyjaśnić obserwowane eksperymentalnie wartości temperatury krytycznej w miedzianach.

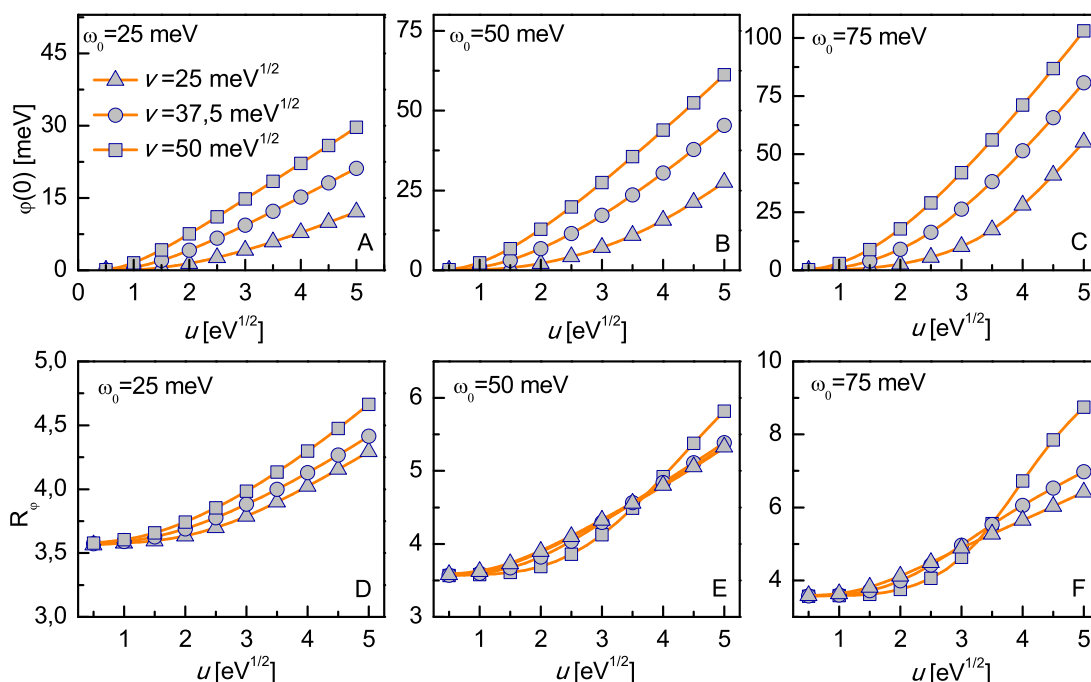
6.5.3 Parametr porządku dla $T = 0$ K

Drugą fundamentalną wielkością poza temperaturą krytyczną, opisującą właściwości termodynamiczne stanu nadprzewodzącego, jest wartość parametru porządku w temperaturze zera Kelvinów. W rozpatrywanym przypadku równanie (6.36) można zapisać w postaci:

$$1 = \lim_{n \rightarrow +\infty} f^{[2n]} \int_0^{\omega_0} d\varepsilon \rho(\varepsilon) \frac{1}{\sqrt{\varepsilon^2 + \varphi(0)^2}}, \quad (6.49)$$

gdzie dodatkowo skorzystano z twierdzenia zaprezentowanego w dodatku D. Całkę zawartą w równaniu (6.49) obliczono analitycznie:

$$1 = b_1 \lim_{n \rightarrow +\infty} f^{[2n]} \left[\frac{1}{2} \ln^2\left(\frac{\omega_0}{\varphi(0)}\right) + \ln\left(\frac{\varphi(0)}{b_2}\right) \ln\left(\frac{2\omega_0}{\varphi(0)}\right) - \frac{1}{2} Li_2(1) - \frac{1}{2} \ln^2\left(\frac{1}{2}\right) \right], \quad (6.50)$$



Rysunek 6.3: (A)-(C) Zależność parametru porządku w temperaturze zera Kelvinów od potencjału u dla wybranych wartości ν i ω_0 . (D)-(F) Zależność stosunku R_φ od potencjału u dla wybranych wartości ν i ω_0 [139].

przy czym funkcja $Li_n(z)$ oznacza polylogarytm dany wzorem: $Li_n(z) \equiv \sum_{k=1}^{+\infty} z^k/k^n$ oraz $Li_2(1) = \pi^2/6$. Następnie należy przeprowadzić kilka prostych przekształceń, w wyniku otrzymując wyrażenie na parametr porządku w temperaturze zera Kelvinów:

$$\varphi(0) = 2\omega_0 \exp \left[-\ln \left(\frac{\omega_0}{b_2} \right) - \sqrt{\ln^2 \left(\frac{\omega_0}{b_2} \right) - \frac{2}{b_1 \lim_{n \rightarrow +\infty} f^{[2n]} - \frac{\pi^2}{6}}} \right]. \quad (6.51)$$

Wpływ potencjału oddziaływania EEF na wartość parametru porządku w temperaturze zera Kelvinów zaprezentowano na rysunkach 6.3 (A)-(C). Przyjęto wybrane wartości parametru ν i wzięto pod uwagę trzy częstotliwości fononowe. Uzyskane wyniki dowodzą, że wysoka wartość parametru porządku wynika przede wszystkim z wysokiej wartości potencjału u . Częstota fononowa ma również istotne znaczenie. Należy zauważyć, że $\varphi(0)$ najwygodniej jest interpretować w odniesieniu do energii związanej z temperaturą krytyczną. W tym celu definiuje się bezwymiarowy stosunek: $R_\varphi \equiv 2\varphi(0)/k_B T_C$. Na rysunkach 6.3 (D)-(F) wykreślono parametr R_φ w zależności od potencjału u dla wybranych wartości ν i ω_0 . Stwierdzono, że stosunek R_φ może przyjmować wartości istotnie wyższe od wartości przewidywanej przez klasyczną teorię BCS: $R_\varphi = 3,53$ [3], [4]. Efekt ten często obserwowany jest w miedzianach - dane eksperymentalne zebrane w dodatku do publikacji [55].

6.5.4 Wzory na temperaturową zależność parametru porządku:

$$u \leq u_C$$

W odniesieniu do parametru porządku warto dodatkowo zwrócić uwagę na możliwość wyprowadzenia wzoru w pobliżu temperatury krytycznej. W tym celu równanie (6.36) zapisano w postaci, wykorzystującej ułamek łańcuchowy (dodatek D):

$$1 = \lim_{n \rightarrow +\infty} f^{[2n-1]} \int_0^{\omega_0} d\varepsilon \rho(\varepsilon) \frac{\tanh\left(\frac{\beta\sqrt{\varepsilon^2 + \varphi^2}}{2}\right)}{\sqrt{\varepsilon^2 + \varphi^2}}. \quad (6.52)$$

Dla $T \rightarrow T_C$ parametr porządku jest wielkością małą, można więc przyjąć:

$$\frac{\tanh\left(\frac{\beta\sqrt{\varepsilon^2 + \varphi^2}}{2}\right)}{2\sqrt{\varepsilon^2 + \varphi^2}} = \frac{1}{\beta} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\omega_m^2 + \varepsilon^2 + \varphi^2} \simeq \frac{1}{\beta} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\omega_m^2 + \varepsilon^2} - \frac{1}{\beta} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \frac{\varphi^2}{(\omega_m^2 + \varepsilon^2)^2}. \quad (6.53)$$

Po wstawieniu wyrażenia (6.53) do równania (6.52) oraz wykorzystaniu równania na T_C , otrzymano:

$$\begin{aligned} \left[1 - \frac{T}{T_C}\right] \left[\frac{T}{T_C} + 2 \ln\left(\frac{k_B T_C}{ab_2}\right) - 1\right] &= \varphi^2 \frac{u^2}{(v^2 + vu)^3} \\ &\times \left[\ln^2\left(\frac{k_B T}{ab_2}\right) - \ln^2\left(\frac{\omega_0}{b_2}\right) - \ln^2(2a) + 2\right] \\ &+ \varphi^2 \frac{4}{\beta} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \int_0^{\omega_0} d\varepsilon \ln\left(\frac{\varepsilon}{b_2}\right) \frac{1}{(\omega_m^2 + \varepsilon^2)^2}, \end{aligned} \quad (6.54)$$

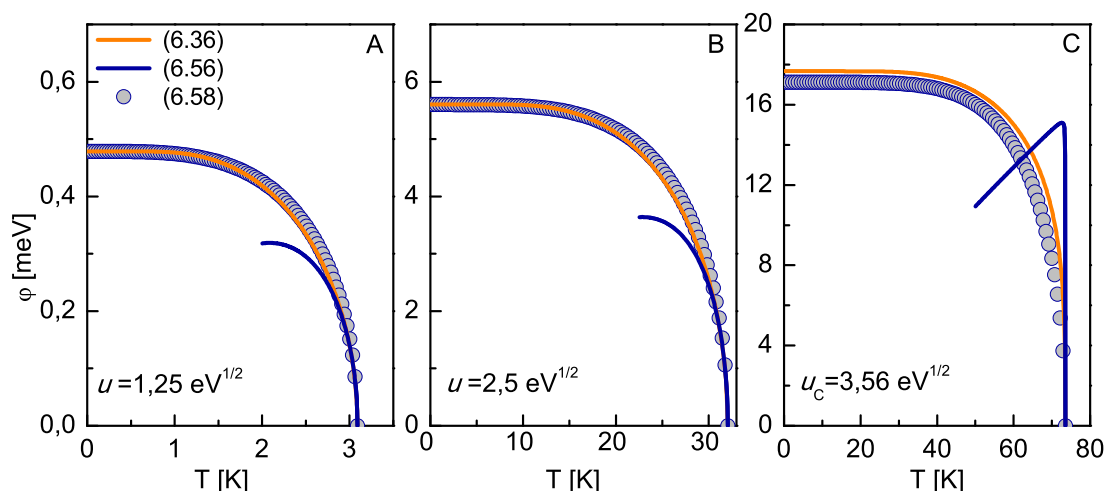
gdzie dodatkowo przyjęto: $\lim_{n \rightarrow +\infty} f^{[2n-1]} \simeq v^2 + vu + \left(\frac{u}{v^2 + vu}\right)^2 \varphi^2$. Następnie oszacowano wartość całki:

$$\int_0^{\omega_0} d\varepsilon \ln\left(\frac{\varepsilon}{b_2}\right) \frac{1}{(\omega_m^2 + \varepsilon^2)^2} \simeq \frac{\pi}{4} \frac{1}{|\omega_m|^3} [\ln|\omega_m| - \ln|b_2| - 1]. \quad (6.55)$$

Proste przekształcenia prowadzą do wyniku końcowego:

$$\varphi(T) = \left[\frac{\left[1 - \frac{T}{T_C}\right] \left[\frac{T}{T_C} + 2 \ln\left(\frac{k_B T_C}{ab_2}\right) - 1\right]}{\frac{u^2}{(v^2 + vu)^3} \left[\ln^2\left(\frac{k_B T}{ab_2}\right) - \ln^2\left(\frac{\omega_0}{b_2}\right) - \ln^2(2a) + 2\right] + \frac{7\zeta(3)}{(2\pi k_B T)^2} \left[\ln\left(\frac{\pi k_B T}{b_2}\right) + \frac{\zeta_{\ln}(3) - 1}{\zeta(3)}\right]} \right]^{1/2}, \quad (6.56)$$

gdzie symbol $\zeta(z)$ oznacza funkcję dzeta Riemanna: $\zeta(z) \equiv \sum_{m=1}^{+\infty} \left(\frac{1}{m}\right)^z$ oraz $\zeta_{\ln}(z) \equiv \frac{8}{7} \sum_{m=1}^{+\infty} \frac{\ln(2m-1)}{(2m-1)^z}$.



Rysunek 6.4: (A)-(C) Zależność parametru porządku od temperatury dla wybranych wartości u [139]. Linia pomarańczowa reprezentuje wyniki numeryczne. Linie niebieską uzyskano przy pomocy wzoru (6.56). Okręgi otrzymano korzystając z formuły (6.58).

Biorąc pod uwagę uzyskane powyżej rezultaty, rodzi się pytanie czy można wyprowadzić wzór na zależność parametru porządku od temperatury w całym zakresie temperatur od 0 K do T_C . Okazuje się, że odpowiedź jest negatywna. Niemniej jednak udało się taki wzór przewidzieć, opierając się na przeprowadzonych obliczeniach numerycznych.

W pierwszym kroku należy zauważyć, że zależność parametru porządku od temperatury w klasycznej teorii BCS jest dobrze odtwarzana przez formułę [16]:

$$\varphi(T) \simeq \varphi(0) \sqrt{1 - \left(\frac{T}{T_C}\right)^3}. \quad (6.57)$$

W przypadku nadprzewodników wysokotemperaturowych wzór (6.57) należy uogólnić do postaci:

$$\varphi(T) \simeq \varphi(0) \sqrt{1 - \left(\frac{T}{T_C}\right)^{\frac{2\varphi(0)}{k_B T_C}}}. \quad (6.58)$$

Na rysunku 6.4 zaprezentowano krzywe parametru porządku, wyznaczone numerycznie w zakresie temperatur od 0 K do T_C . Przyjęto: $v = 25 \text{ meV}^{1/2}$, $\omega_0 = 75 \text{ meV}$ oraz wybrane wartości potencjału u . Dodatkowo wykreślono również wyniki, uzyskane przy pomocy wzorów (6.56) oraz (6.58). Łatwo można zauważyć, że formuły analityczne w poprawny sposób odtwarzają rezultaty numeryczne.

6.5.5 Wzór na temperaturę Nernsta

Dla $u > u_C$ przebieg parametru porządku od temperatury różni się znacząco od zależności $\varphi(T)$ opisywanej wzorem (6.58). W rozpatrywanym przypadku, korzystając z rów-

nia (6.36), można wyprowadzić formułę, która pozwala obliczyć wartość temperatury Nernsta. W pierwszym kroku należy zauważyć, że dla $T = T^{**}$ pochodna $\frac{d\varphi(T)}{dT}$ jest nieokreślona. Następnie bierze się pod uwagę równanie (6.36), które zostało zróżniczkowane obustronnie po temperaturze:

$$- [v^2 + vu + 3u^2\varphi^2(T) I^2(\varphi(T), T)] \frac{dI(\varphi(T), T)}{dT} = 2u^2\varphi(T) I^3(\varphi(T), T) \frac{d\varphi(T)}{dT}, \quad (6.59)$$

gdzie

$$I(\varphi(T), T) \equiv \int_{-\omega_0}^{\omega_0} d\varepsilon \rho(\varepsilon) \frac{\tanh\left(\frac{\sqrt{\varepsilon^2 + \varphi^2(T)}}{2k_B T}\right)}{2\sqrt{\varepsilon^2 + \varphi^2(T)}}. \quad (6.60)$$

Pochodna po temperaturze z wyrażenia (6.60) wynosi:

$$\frac{dI(\varphi(T), T)}{dT} = \left[\frac{1}{k_B T} J_A(\varphi(T), T) - J_B(\varphi(T), T) \right] \varphi(T) \frac{d\varphi(T)}{dT} - \frac{1}{4k_B T^2} J_C(\varphi(T), T), \quad (6.61)$$

przy czym:

$$J_A(\varphi(T), T) \equiv \int_{-\omega_0}^{\omega_0} d\varepsilon \rho(\varepsilon) \frac{\operatorname{sech}^2\left(\frac{\sqrt{\varepsilon^2 + \varphi^2(T)}}{2k_B T}\right)}{4(\varepsilon^2 + \varphi^2(T))}, \quad (6.62)$$

$$J_B(\varphi(T), T) \equiv \int_{-\omega_0}^{\omega_0} d\varepsilon \rho(\varepsilon) \frac{\tanh\left(\frac{\sqrt{\varepsilon^2 + \varphi^2(T)}}{2k_B T}\right)}{2(\varepsilon^2 + \varphi^2(T))^{3/2}} \quad (6.63)$$

oraz

$$J_C(\varphi(T), T) \equiv \int_{-\omega_0}^{\omega_0} d\varepsilon \rho(\varepsilon) \operatorname{sech}^2\left(\frac{\sqrt{\varepsilon^2 + \varphi^2(T)}}{2k_B T}\right). \quad (6.64)$$

Stąd:

$$\frac{d\varphi(T)}{dT} = \frac{X(T)}{Y(T)}, \quad (6.65)$$

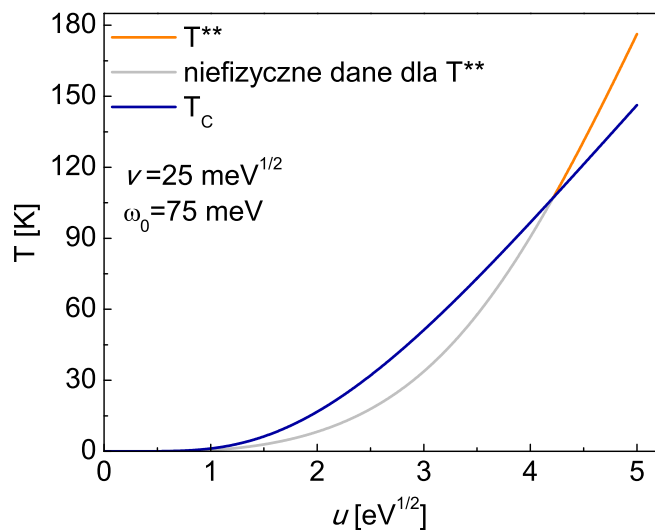
gdzie:

$$X(T) = [v^2 + vu + 3u^2\varphi^2(T) I^2(\varphi(T), T)] \frac{1}{4k_B T^2} J_C(\varphi(T), T) \quad (6.66)$$

oraz

$$Y(T) = [v^2 + vu + 3u^2\varphi^2(T) I^2(\varphi(T), T)] \times \left[\frac{1}{k_B T} J_A(\varphi(T), T) - J_B(\varphi(T), T) \right] \varphi(T) + 2u^2 I^3(\varphi(T), T) \varphi(T). \quad (6.67)$$

Jak już o tym wspomniano, T^{**} oznacza wartość temperatury, dla której mianownik we wzorze (6.65) wynosi zero. Dodatkowo całki I , J_A i J_B można przybliżyć w następujący sposób: $I(\varphi(T), T) \simeq I(\varphi(0), T_C)$, $J_A(\varphi(T), T) \simeq J_A(\varphi(0), T_C)$ oraz $J_B(\varphi(T), T) \simeq J_B(\varphi(0), T_C)$. Temperaturę krytyczną należy policzyć ze wzoru (6.48), natomiast $\varphi(0)$



Rysunek 6.5: Zależność temperatury Nernsta i temperatury krytycznej od potencjału u dla wybranych wartości v i ω_0 . Niefizyczne wartości temperatury Nernsta spełniają nierówność $T^{**} \leq T_C$ [139].

z najprostszej wersji wzoru (6.51):

$$\varphi(0) = 2\omega_0 \exp \left[-\ln \left(\frac{\omega_0}{b_2} \right) - \sqrt{\ln^2 \left(\frac{\omega_0}{b_2} \right) - \frac{2}{b_1(v^2 + uv)} - \frac{\pi^2}{6}} \right]. \quad (6.68)$$

Przekształcając mianownik wyrażenia (6.65), uzyskać można ostateczny wynik:

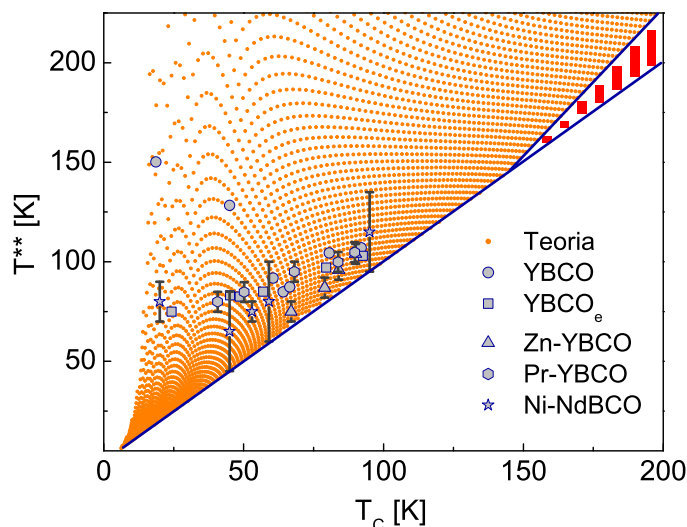
$$k_B T^{**} = \frac{J_A(\varphi(0), T_C)}{J_B(\varphi(0), T_C) - \frac{2u^2 I^3(\varphi(0), T_C)}{v^2 + vu + 3u^2 \varphi^2(0) I^2(\varphi(0), T_C)}}. \quad (6.69)$$

Na rysunku 6.5 wykreślono przebieg temperatury Nernsta w zależności od parametru u . Można zauważyć, że fizyczne wartości temperatury Nernsta ($T^{**} > T_C$) istnieją tylko dla dostatecznie dużej wartości potencjału u w stosunku do wartości potencjału v . Nie bez znaczenia jest również maksymalna częstość fononowa, która może decydować o tym czy faza Nernsta będzie istnieć. Przykładowo: dla ω_0 wynoszącego 25 meV i 50 meV fazy Nernsta nie zaobserwowano. Należy również zauważyć, że w granicznym przypadku $u/v \rightarrow +\infty$ wzór (6.69) upraszcza się do związku, który wiąże ze sobą parametry T^{**} , $\varphi(0)$ oraz T_C bez jawnej obecności potencjałów v i u :

$$k_B T^{**} = \frac{J_A(\varphi(0), T_C)}{J_B(\varphi(0), T_C) - \frac{2}{3} \frac{1}{\varphi^2(0)} I(\varphi(0), T_C)}. \quad (6.70)$$

6.5.6 Ogólna postać diagramu $T_C - T^{**}$

Na rysunku 6.6 zaprezentowano postać diagramu $T_C - T^{**}$. Wartości temperatury krytycznej i temperatury Nernsta zostają wyznaczone dla: $v \in \langle 2,5; 25 \rangle$ meV^{1/2}, $u \in \langle 5, 10 \rangle$



Rysunek 6.6: Diagram temperatura krytyczna - temperatura Nernsta [139].

$eV^{1/2}$ oraz $\omega_0 = 60$ meV. Dodatkowo, na rysunku 6.6 zamieszczono dane doświadczalne, uzyskane dla kilku wybranych nadprzewodników, dla których wyniki zostają również zebrane w tabeli 6.2. Na podstawie uzyskanych rezultatów można zauważyć, że eksperymentalne wartości T_C i T^{**} leżą jedynie w obszarze dozwolonym przez omawianą teorię. W szczególności, należy zwrócić uwagę na punkty odpowiadające najniższym wartościom T_C .

Zaprezentowany model sugeruje również, że wraz ze wzrostem temperatury krytycznej powyżej 150 K wartości temperatury Nernsta oddalają się będą coraz bardziej od wartości temperatury krytycznej (zakresowany czerwony obszar). Możliwe, że to ciekawe zachowanie temperatury Nernsta udałoby się zaobserwować eksperymentalnie dla nadprzewodników o ekstremalnie wysokiej wartości T_C . Na dzień dzisiejszy najlepszym kandydatem mógłby być związek $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+y}$, który pod ciśnieniem 31 GPa posiada temperaturę krytyczną, wynoszącą około 150 K [53], [54].

6.6 Analiza stanu nadprzewodzącego na poziomie równań Eliashberga

Przybliżenia sprowadzające układ równań Eliashberga do *toy modelu* generują kilka zasadniczych problemów. Pierwszy związany jest z brakiem możliwości jawnego wyznaczenia zależności parametru porządku od dotowania ($\Delta(\langle n \rangle)$). Formalnie trudność tę można ominąć, wprowadzając bezpośrednią zależność potencjałów parujących v i u od $\langle n \rangle$. Niemniej jednak jest to procedura dość sztuczna i nie tłumaczy ona danych eksperymentalnych [144], [145], [146], [150], [151], [152]. Drugi problem wynika z istnienia przejścia fazowego pierwszego rodzaju dla przypadku $u > u_C$. Taki rodzaj przejścia fazowego w miedzianach nie jest obserwowany eksperymentalnie. W związku z tym należy przyjąć, że zastosowane

Tabela 6.2: Eksperymentalne wartości T_C i T^{**} dla kilku wybranych nadprzewodników wysokotemperaturowych [139]. Symbol p oznacza gęstość dziur.

Związek	Rodzaj domieszkania	T_C [K]	T^{**} [K]	Ref.
$YBa_2Cu_3O_{7-y}$	$p = 0,062$	18,6	150,2	[144]
	$p = 0,079$	45	128,3	
	$p = 0,107$	60,5	91,8	
	$p = 0,116$	64,1	84,9	
	$p = 0,120$	66,5	87,4	
	$p = 0,138$	80,6	104,4	
	$p = 0,150$	90	105	
	$p = 0,176$	92	107	[145]
$[YBa_2Cu_3O_{7-y}]_e$ (nieporządek wywołany przez napromieniowanie elektronami)	$p = 0,098$	57	85	[146]
	$p = 0,098$	45,1	83,1	
	$p = 0,098$	24,2	75	
	$p = 0,157$	92,6	103	
	$p = 0,157$	79,5	97,1	
	$p = 0,157$	48,6	82,5	
$YBa_2(Cu_{1-x}Zn_x)_3O_{7-y}$	$x = 0,000$	90	104 ± 5	[147]
	$x = 0,005$	84	96 ± 5	
	$x = 0,010$	79	87 ± 5	
	$x = 0,020$	67	75 ± 5	
$Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-y}$	$x = 0,0$	89,7	$104,8 \pm 5$	[148]
	$x = 0,1$	83,8	$99,9 \pm 5$	
	$x = 0,2$	68,2	95 ± 5	
	$x = 0,3$	50,2	$84,8 \pm 5$	
	$x = 0,4$	40,7	$79,9 \pm 5$	
$NdBa_2(Cu_{1-x}Ni_x)_3O_{7-y}$	$x=0,00; y=0,0$	95	115 ± 20	[149]
	$x=0,03; y=0,0$	59	80 ± 20	
	$x=0,06; y=0,0$	45	65 ± 20	
	$x=0,00; y=0,2$	53	75 ± 5	
	$x=0,03; y=0,2$	20	80 ± 10	

przybliżenia są zbyt duże. Trzeci problem wynika z drugiego. Mianowicie, jeżeli przejście fazowe pomiędzy stanem nadprzewodzącym a normalnym jest drugiego rodzaju, to w jaki sposób można wytłumaczyć istnienie szczeliny energetycznej w elektronowej gęstości stanów powyżej temperatury krytycznej?

W zaprezentowanym podrozdziale wykazano, że poruszone zagadnienia można w naturalny sposób rozwiązać, jeśli przeprowadzi się staranną analizę na poziomie równań Eliashberga.

Ze względu na złożoność numeryczną zagadnienia pod uwagę wzięto równania izotropowe ($v_2 \rightarrow v_2/2$):

$$Z_n = 1 + \left(v_1 + \frac{v_2}{2} \langle n \rangle\right)^2 \frac{1}{\beta \omega_n} \sum_m P(n-m) \omega_m Z_m \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} D_{\mathbf{q}}^{-1}(m), \quad (6.71)$$

$$\chi_n = - \left(v_1 + \frac{v_2}{2} \langle n \rangle\right)^2 \frac{1}{\beta} \sum_m P(n-m) \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} D_{\mathbf{q}}^{-1}(m) [\varepsilon_{\mathbf{q}} + \chi_m - \mu], \quad (6.72)$$

$$\begin{aligned} \varphi_n &= (v_1^2 + v_1 v_2 \langle n \rangle) \frac{1}{\beta} \sum_m P(n-m) \varphi_m \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} D_{\mathbf{q}}^{-1}(m) \\ &+ \frac{v_2^2}{\beta^3} \sum_{m_1 \sim m_3} P(n-m_1-m_2-m_3+1) [\varphi_{m_1} - i\bar{\varphi}_{m_1}] [\varphi_{m_2} + i\bar{\varphi}_{m_2}] \varphi_{m_3} \\ &\times \frac{1}{N^3} \sum_{\mathbf{q}_1} D_{\mathbf{q}_1}^{-1}(m_1) \sum_{\mathbf{q}_2} D_{\mathbf{q}_2}^{-1}(m_2) \sum_{\mathbf{q}_3} D_{\mathbf{q}_3}^{-1}(m_3) \end{aligned} \quad (6.73)$$

oraz

$$\begin{aligned} \bar{\varphi}_n &= (v_1^2 + v_1 v_2 \langle n \rangle) \frac{1}{\beta} \sum_m P(n-m) \bar{\varphi}_m \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} D_{\mathbf{q}}^{-1}(m) \\ &+ \frac{v_2^2}{\beta^3} \sum_{m_1 \sim m_3} P(n-m_1-m_2-m_3+1) [\varphi_{m_1} - i\bar{\varphi}_{m_1}] [\varphi_{m_2} + i\bar{\varphi}_{m_2}] \bar{\varphi}_{m_3} \\ &\times \frac{1}{N^3} \sum_{\mathbf{q}_1} D_{\mathbf{q}_1}^{-1}(m_1) \sum_{\mathbf{q}_2} D_{\mathbf{q}_2}^{-1}(m_2) \sum_{\mathbf{q}_3} D_{\mathbf{q}_3}^{-1}(m_3), \end{aligned} \quad (6.74)$$

gdzie: $Z_n \equiv Z(i\omega_n)$, $\chi_n \equiv \chi(i\omega_n)$, $\varphi_n \equiv \varphi(i\omega_n)$, $\bar{\varphi}_n \equiv \bar{\varphi}(i\omega_n)$ oraz $D_{\mathbf{q}}(m) \equiv D_{\mathbf{q}}(i\omega_m)$. Funkcja $P(n)$ dana jest wzorem:

$$P(n) \equiv \frac{\nu^2}{n^2 + \nu^2}, \quad (6.75)$$

przy czym: $\nu \equiv \beta\omega_0/2\pi$. Potencjał chemiczny należy obliczyć na podstawie równania:

$$\langle n \rangle \simeq 1 - \int_{-W}^W d\varepsilon \rho(\varepsilon) \tanh\left(\frac{\beta(\varepsilon - \mu)}{2}\right), \quad (6.76)$$

gdzie W jest połówkową szerokością pasma elektronowego. Uproszczone sumy po pędach w równaniach (6.71)-(6.74) zostały obliczone w pracy [58]. W rozważanym przypadku uogólnione wyniki mają postać:

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} D_{\mathbf{q}}^{-1}(m) \simeq \int_{-W}^W d\varepsilon \rho(\varepsilon) D_{\varepsilon}^{-1}(m) = F_1(\omega_m, Z_m, \chi_m, \varphi_m, \bar{\varphi}_m, \mu) \quad (6.77)$$

oraz

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} (\varepsilon_{\mathbf{q}} + \chi_m - \mu) D_{\mathbf{q}}^{-1}(m) &\simeq \int_{-W}^W d\varepsilon \rho(\varepsilon) (\varepsilon + \chi_m - \mu) D_{\varepsilon}^{-1}(m) \\ &= F_2(\omega_m, Z_m, \chi_m, \varphi_m, \bar{\varphi}_m, \mu), \end{aligned} \quad (6.78)$$

gdzie:

$$\begin{aligned} F_1(\omega_m, Z_m, \chi_m, \varphi_m, \bar{\varphi}_m, \mu) &\equiv b_1 \left[R_3 \left(\chi_m - \mu, \sqrt{(Z_m \omega_m)^2 + \varphi_m^2 + \bar{\varphi}_m^2} \right) \right. \\ &\quad \left. - \ln(b_2) R_1 \left(\chi_m - \mu, \sqrt{(Z_m \omega_m)^2 + \varphi_m^2 + \bar{\varphi}_m^2} \right) \right], \end{aligned} \quad (6.79)$$

$$\begin{aligned} F_2(\omega_m, Z_m, \chi_m, \varphi_m, \bar{\varphi}_m, \mu) &\equiv b_1 \left[R_4 \left(\chi_m - \mu, \sqrt{(Z_m \omega_m)^2 + \varphi_m^2 + \bar{\varphi}_m^2} \right) \right. \\ &\quad \left. - \ln(b_2) R_2 \left(\chi_m - \mu, \sqrt{(Z_m \omega_m)^2 + \varphi_m^2 + \bar{\varphi}_m^2} \right) \right]. \end{aligned} \quad (6.80)$$

Funkcje R_1 - R_4 zdefiniowane są wzorami:

$$R_1(x_1, x_2) \equiv \frac{1}{x_2} \left[\arctan \left(\frac{W + x_1}{x_2} \right) + \arctan \left(\frac{W - x_1}{x_2} \right) \right], \quad (6.81)$$

$$R_2(x_1, x_2) \equiv \frac{1}{2} \ln \left(\frac{(W + x_1)^2 + x_2^2}{(W - x_1)^2 + x_2^2} \right), \quad (6.82)$$

$$\begin{aligned} R_3(x_1, x_2) &\equiv \\ &\frac{1}{x_2} \left[\ln(W) \left(\arctan \left(\frac{x_2 W}{x_1^2 + x_2^2 + x_1 W} \right) + \arctan \left(\frac{x_2 W}{x_1^2 + x_2^2 - x_1 W} \right) \right) \right. \\ &\quad \left. + \text{Im} \left(Li_2 \left(-W \frac{x_1 + ix_2}{x_1^2 + x_2^2} \right) + Li_2 \left(W \frac{x_1 - ix_2}{x_1^2 + x_2^2} \right) \right) \right], \end{aligned} \quad (6.83)$$

$$R_4(x_1, x_2) \equiv \frac{1}{2} \ln(W) \ln \left(\frac{(x_1^2 + x_2^2 + x_1 W)^2 + (x_2 W)^2}{(x_1^2 + x_2^2 - x_1 W)^2 + (x_2 W)^2} \right) \quad (6.84)$$

$$+ \operatorname{Re} \left(Li_2 \left(-W \frac{x_1 + ix_2}{x_1^2 + x_2^2} \right) - Li_2 \left(W \frac{x_1 - ix_2}{x_1^2 + x_2^2} \right) \right).$$

Warto dodatkowo zauważyć, że rozwiązania równań Eliashberga są symetryczne:

$Z_n = Z_{-n+1}$, $\chi_n = \chi_{-n+1}$, $\varphi_n = \varphi_{-n+1}$ oraz $\bar{\varphi}_n = \bar{\varphi}_{-n+1}$. Powyższa własność znacznie upraszcza obliczenia numeryczne, gdyż równania mogą zostać zapisane w postaci:

$$Z_n = 1 + \left(v_1 + \frac{v_2}{2} \langle n \rangle \right)^2 \frac{1}{\beta \omega_n} \sum_{m=1}^{+\infty} P^{(-)}(n, m) \omega_m Z_m \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} D_{\mathbf{q}}^{-1}(m), \quad (6.85)$$

$$\chi_n = - \left(v_1 + \frac{v_2}{2} \langle n \rangle \right)^2 \frac{1}{\beta} \sum_{m=1}^{+\infty} P^{(+)}(n, m) \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} D_{\mathbf{q}}^{-1}(m) [\varepsilon_{\mathbf{q}} + \chi_m - \mu], \quad (6.86)$$

$$\begin{aligned} \varphi_n &= \left(v_1^2 + v_1 v_2 \langle n \rangle \right) \frac{1}{\beta} \sum_{m=1}^{+\infty} P^{(+)}(n, m) \varphi_m \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} D_{\mathbf{q}}^{-1}(m) \quad (6.87) \\ &+ \frac{v_2^2}{\beta^3} \sum_{m_1=1}^{+\infty} \sum_{m_2=1}^{+\infty} \sum_{m_3=1}^{+\infty} P(n, m_1, m_2, m_3) [\varphi_{m_1} - i\bar{\varphi}_{m_1}] [\varphi_{m_2} + i\bar{\varphi}_{m_2}] \varphi_{m_3} \\ &\times \frac{1}{N^3} \sum_{\mathbf{q}_1} \sum_{\mathbf{q}_2} \sum_{\mathbf{q}_3} D_{\mathbf{q}_1}^{-1}(m_1) D_{\mathbf{q}_2}^{-1}(m_2) D_{\mathbf{q}_3}^{-1}(m_3), \end{aligned}$$

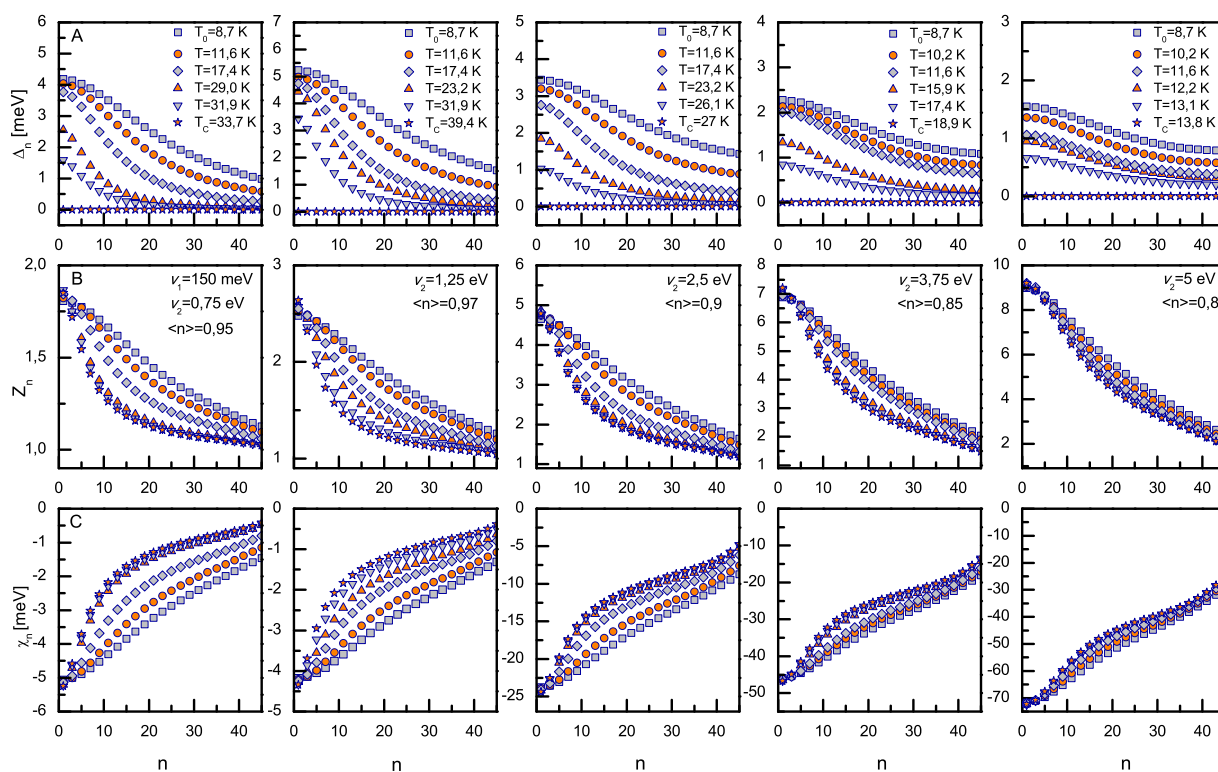
$$\begin{aligned} \bar{\varphi}_n &= \left(v_1^2 + v_1 v_2 \langle n \rangle \right) \frac{1}{\beta} \sum_{m=1}^{+\infty} P^{(+)}(n, m) \bar{\varphi}_m \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} D_{\mathbf{q}}^{-1}(m) \quad (6.88) \\ &+ \frac{v_2^2}{\beta^3} \sum_{m_1=1}^{+\infty} \sum_{m_2=1}^{+\infty} \sum_{m_3=1}^{+\infty} P(n, m_1, m_2, m_3) [\varphi_{m_1} - i\bar{\varphi}_{m_1}] [\varphi_{m_2} + i\bar{\varphi}_{m_2}] \bar{\varphi}_{m_3} \\ &\times \frac{1}{N^3} \sum_{\mathbf{q}_1} \sum_{\mathbf{q}_2} \sum_{\mathbf{q}_3} D_{\mathbf{q}_1}^{-1}(m_1) D_{\mathbf{q}_2}^{-1}(m_2) D_{\mathbf{q}_3}^{-1}(m_3), \end{aligned}$$

gdzie:

$$P^{(\pm)}(n, m) \equiv P(n - m) \pm P(n + m - 1) \quad (6.89)$$

oraz

$$P(n, m_1, m_2, m_3) \equiv P(n - m_1 - m_2 - m_3 + 1) + P(n + m_1 + m_2 + m_3 - 2). \quad (6.90)$$



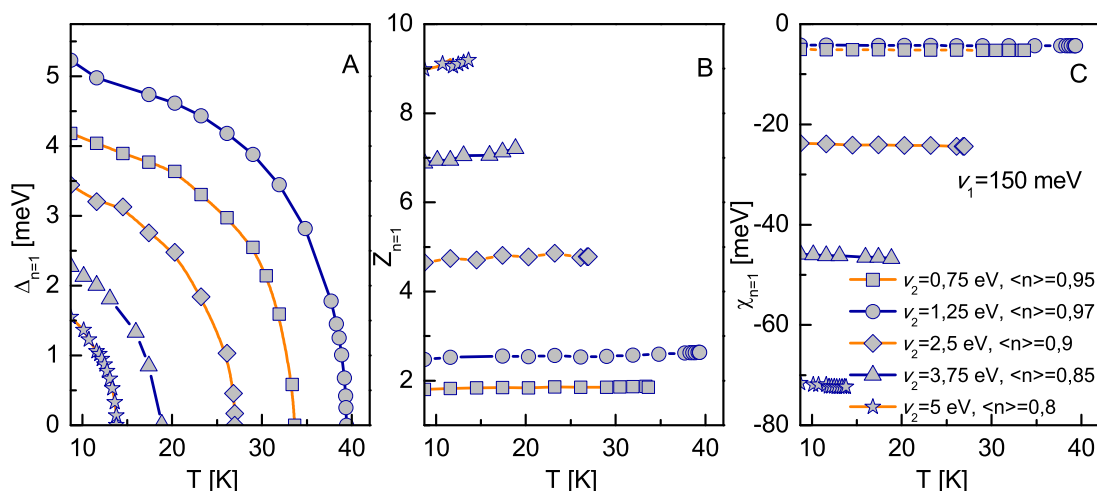
Rysunek 6.7: (A) Parametr porządku, (B) czynnik renormalizujący funkcję falową oraz (C) funkcja przesunięcia energii pasmowej na osi urojonej [139].

6.6.1 Właściwości stanu nadprzewodzącego: formalizm osi urojonej

Układ Eliashberga został rozwiązany dla 45 częstości Matsubary, co związane było z uwzględnieniem ponad 90 tysięcy wyrazów w potrójnej sumie po częstościach Matsubary. Duża złożoność numeryczna rozpatrywanego zagadnienia wymagała wykorzystania około 125 GB pamięci RAM. Do obliczeń zastosowano zmodyfikowane metody numeryczne, służące pierwotnie do rozwiązywania klasycznych równań Eliashberga o czysto elektronowo-fononowym jądrze parującym [27], [33], [46], [63], [153], [154], [155].

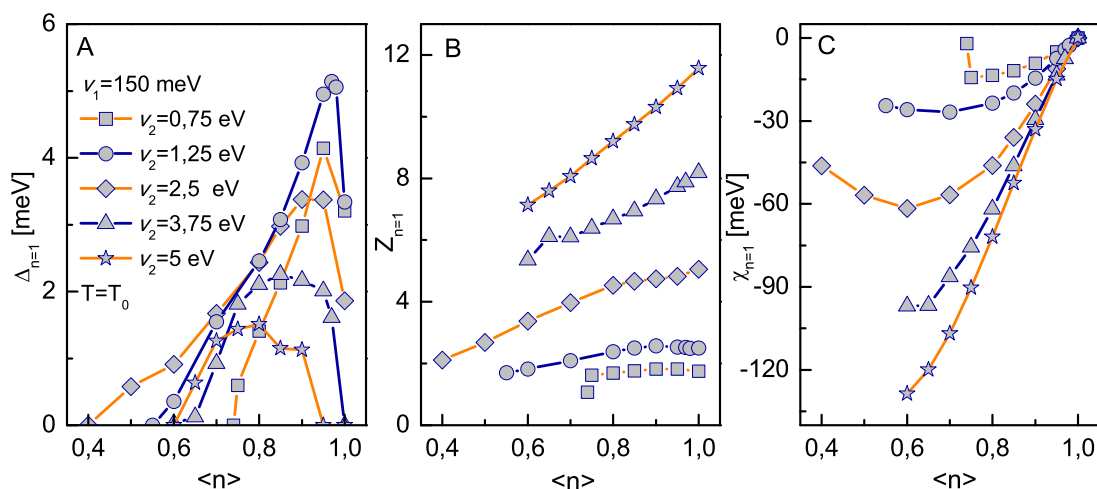
Uzyskane rozwiązania okazują się stabilne dla temperatur wyższych od $T_0 = 8,7$ K. Z matematycznego punktu widzenia dość wysoka wartość T_0 wynika z małej liczby częstości Matsubary wziętych pod uwagę. Nie stanowi to jednak istotnego ograniczenia dla dalszych rozważań, ponieważ formalizm równań Eliashberga zostaje wykorzystany przede wszystkim po to, by uściślić przewidywania wynikające z *toy modelu* w pobliżu i znacznie powyżej temperatury krytycznej. W zakresie niskich temperatur uzyskana w ramach *toy modelu* zależność $\varphi(T)$ nie budzi kontrowersji. Przed przystąpieniem do analizy wyników należy zwrócić uwagę, że funkcje φ_n i $\bar{\varphi}_n$ przyjmują identyczne wartości. Z tego powodu w dalszych rozważaniach ograniczono się do φ_n .

Uzyskane rezultaty dla stanu nadprzewodzącego ($T \in \langle T_0, T_C \rangle$) zebrano na rysunkach 6.7 (A)-(C). We wszystkich przypadkach przyjęto $v_1 = 150$ meV. Dodatkowo pod uwagę



Rysunek 6.8: (A) Maksymalna wartość parametru porządku, (B) czynnika renormalizującego funkcję falową oraz (C) przesunięcia energii pasmowej w funkcji temperatury [139].

wzięto rosnące wartości potencjału v_2 z przedziału od 0,75 eV do 5 eV. Średnią liczbę elektronów dobrano w ten sposób, by parametr porządku ($\Delta_n \equiv \varphi_n/Z_n$) przyjmował maksymalną wartość dla $T = T_0$. Można zauważyć, że uzyskane funkcje posiadają charakterystyczny lorenzowski kształt. Temperaturową zależność rozwiązań równań Eliashberga najwygodniej jest prześledzić, analizując postać funkcji $\Delta_{n=1}(T)$, $Z_{n=1}(T)$ oraz $\chi_{n=1}(T)$. Należy podkreślić, że w formalizmie Eliashberga wielkość $\Delta_{n=1}$ z dobrym przybliżeniem odtwarza fizyczną wartość parametru porządku, $Z_{n=1}$ poprawnie determinuje stosunek masy efektywnej elektronu do elektronowej masy pasmowej, a $\chi_{n=1}$ dobrze określa bezpośrednią renormalizację elektronowej energii pasmowej. Uzyskane rezultaty zaprezentowano na rysunku 6.8. Dla parametru porządku za każdym razem otrzymano typowe krzywe, charakteryzujące przejście fazowe drugiego rodzaju (rysunek 6.8 (A)). Oznacza to, że pełny opis zaniku stanu nadprzewodzącego wymaga dokładnego uwzględnienia efektów retardacyjnych (jawna zależność rozwiązań równań Eliashberga od ω_n), wielociałowych (χ) i silno-sprężeniowych (Z). W przypadku ich pominięcia (tak jak to zostało zrobione dla *toy modelu*), przy wysokich wartościach potencjału EEF, nadal można powiązać ze sobą $\varphi(0)$, T_C i T^{**} , jednak pojawia się nieobserwowane fizycznie przejście fazowe pierwszego rodzaju. Z drugiej strony czynnik renormalizujący funkcję falową i funkcja przesunięcia energii pasmowej bardzo słabo zależą od temperatury (rysunki 6.8 (B) i (C)). Należy również zwrócić uwagę na fakt, że wzrost oddziaływania EEF prowadzi do silnej renormalizacji elektronowej masy pasmowej i elektronowej energii pasmowej, która spowodowana jest wysokimi wartościami funkcji $Z_{n=1}$ i $\chi_{n=1}$. Na rysunkach 6.9 (A)-(C) wykreślono wartości funkcji $\Delta_{n=1}$, $Z_{n=1}$ oraz $\chi_{n=1}$ w zależności od średniej liczby elektronów. Najbardziej interesujące wyniki uzyskano dla parametru porządku (rysunek 6.9 (A)). Zaprezentowany model przewiduje, że dla niskich wartości potencjału EEF ($v_2 = 0,75$ eV) zależność $\Delta_{n=1}$ od $\langle n \rangle$ wygląda bardzo podobnie jak dla klasycznego stanu nadprzewodzącego, indukowanego

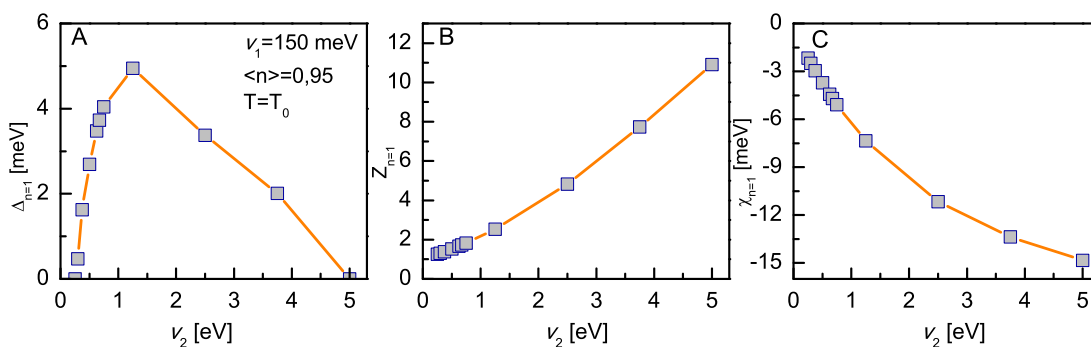


Rysunek 6.9: (A) Maksymalna wartość parametru porządku, (B) czynnika renormalizującego funkcję falową oraz (C) przesunięcia energii pasmowej w funkcji dotowania [139].

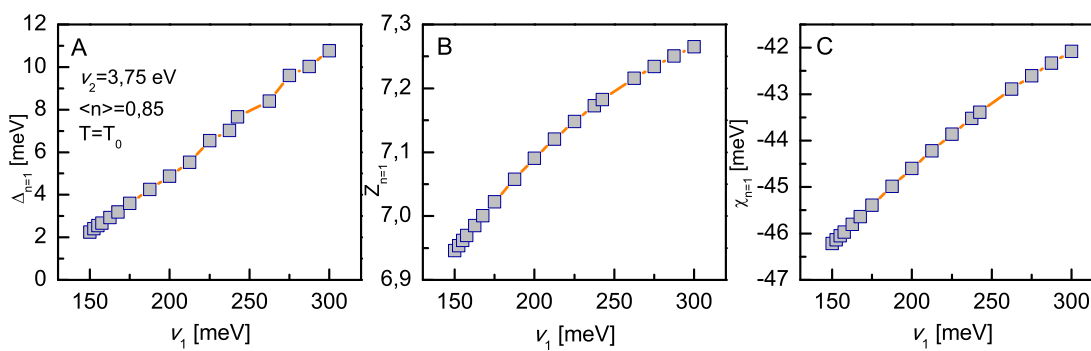
przez oddziaływanie elektron-fonon [63]. Niewielka różnica w kształcie omawianej funkcji występuje jedynie w pobliżu $\langle n \rangle = 1$, gdzie można zaobserwować charakterystyczne maksimum. Sytuacja ulega gwałtownej zmianie dla wysokich wartości potencjału EEF ($v_2 = 5$ eV). W rozpatrywanym przypadku parametr porządku znika dla $\langle n \rangle < 1$. Zakreśla również krzywą, której kształt obserwowany jest dla miedzianów [18]. Warto zwrócić uwagę, że widoczne jest nawet charakterystyczne plato funkcji $\Delta_{n=1}(\langle n \rangle)$ dla $\langle n \rangle \in \langle 0,8; 0,9 \rangle$.

W przypadku czynnika renormalizującego funkcję falową (rysunek 6.9 (B)) można zauważyć, że jego wartości rosną wraz ze wzrostem v_2 . Nie są natomiast tak silnie zależne od dotowania jak wartości parametru porządku. Należy podkreślić, że stosunkowo słabą zależność $Z_{n=1}$ od $\langle n \rangle$ potwierdzają wartości eksperymentalne masy efektywnej elektronu uzyskane dla nadprzewodników $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ oraz $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ [156]. Na rysunku 6.9 (C) wykreślono funkcję przesunięcia energii. Wyniki dowodzą, że najsilniejsza renormalizacja elektronowej energii pasmowej występuje w obszarze niskich $\langle n \rangle$ przy wysokich wartościach v_2 .

Bardzo ciekawe rezultaty dotyczące stanu nadprzewodzącego można otrzymać dla dotowania $\langle n \rangle = 0,95$. Badając zależność parametru porządku od wartości potencjału EEF stwierdzono, że początkowo wzrost v_2 powoduje silny wzrost $\Delta_{n=1}$. Niemniej jednak, powyżej 1,25 eV parametr porządku ponownie zaczyna maleć i znika dla $v_2 = 5$ eV (rysunek 6.10 (A)). Z fizycznego punktu widzenia powyższy wynik oznacza, że najwyższa wartość temperatury krytycznej jest obserwowana dla stosunkowo słabego oddziaływania EEF. Okazuje się, że przyczyna spadku temperatury krytycznej w przedziale wysokich wartości v_2 związana jest ze znacznym wzrostem masy efektywnej elektronu i silną renormalizacją elektronowej energii pasmowej (rysunek 6.10 (B) i (C)). Zupełnie inaczej wygląda zależność parametru porządku od potencjału v_1 . Dla dowolnej wartości dotowania, dla której obserwowany jest stan nadprzewodzący, wzrost v_1 zawsze powoduje wzrost $\Delta_{n=1}$ (a więc

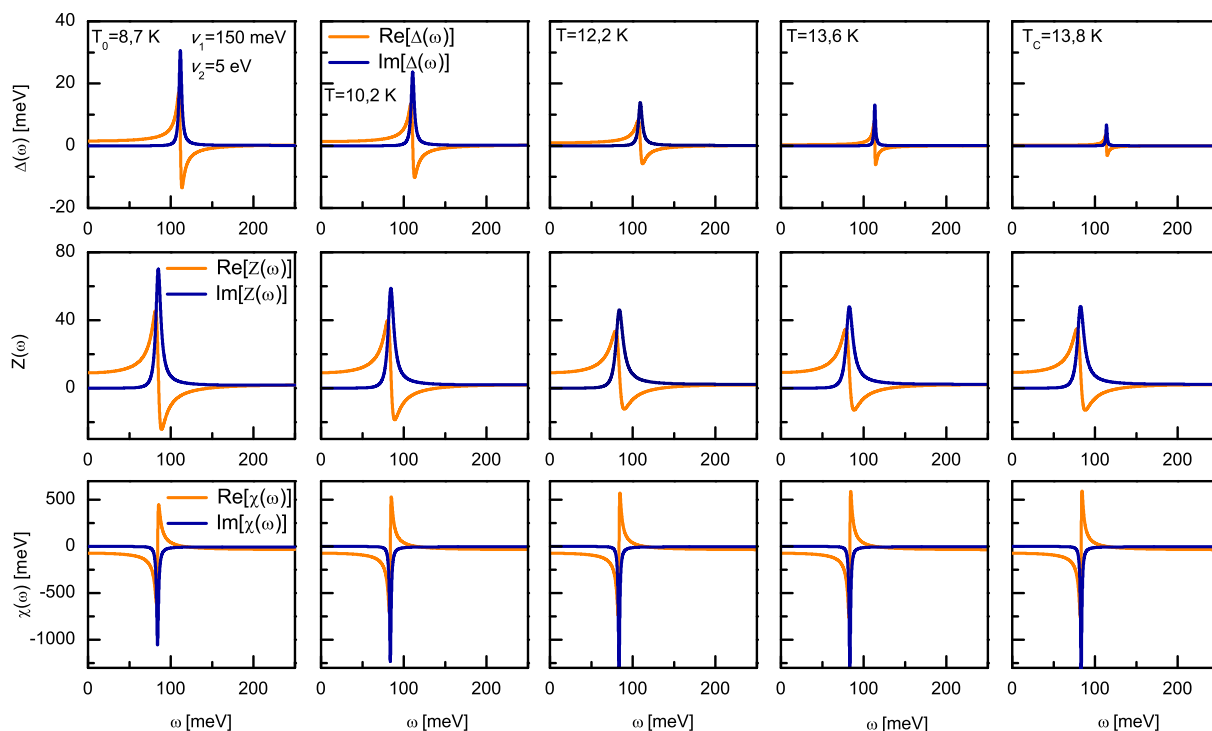


Rysunek 6.10: (A) Maksymalna wartość parametru porządku, (B) czynnika renormalizującego funkcję falową oraz (C) przesunięcia energii pasmowej w funkcji v_2 [139].



Rysunek 6.11: (A) Maksymalna wartość parametru porządku, (B) czynnika renormalizującego funkcję falową oraz (C) przesunięcia energii pasmowej w funkcji v_1 [139].

również wzrost T_C). Przykładowe wyniki zaprezentowano na rysunku 6.11 (A). Dodatkowo na rysunkach 6.11 (B) i (C) wykreślono przebieg czynnika renormalizującego funkcję falową i funkcję przesunięcia elektronowej energii pasmowej. Można zauważyć, że wzrost wartości potencjału v_1 nie powoduje znacznego przyrostu $Z_{n=1}$, obserwowany jest również spadek bezwzględnej wartości $\chi_{n=1}$. Odnosząc się do wyników powyższej dyskusji, należy przypuszczać, że stan nadprzewodzący o maksymalnej wartości temperatury krytycznej powstanie w przypadku, gdy oddziaływanie EF będzie możliwie silne, a oddziaływanie EEF będzie stosunkowo słabe tak, by w istotny sposób nie była renormalizowana masa pasmowa elektronu i elektronowa energia pasmowa. Mając na uwadze istotną zależność potencjałów v_1 i v_2 od wzajemnej odległości pomiędzy atomami budującymi sieć krystaliczną, należy rozważyć możliwość przeprowadzenia szeregu eksperymentów wysokociśnieniowych. Analogicznie jak to zostało zrobione dla litu, wapnia i związków wodorowanych [40], [157], [158], [159], [160].



Rysunek 6.12: Postać parametru porządku, czynnika renormalizującego funkcję falową oraz funkcji przesunięcia elektronowej energii pasmowej na osi rzeczywistej [139].

6.6.2 Właściwości stanu nadprzewodzącego: formalizm osi rzeczywistej

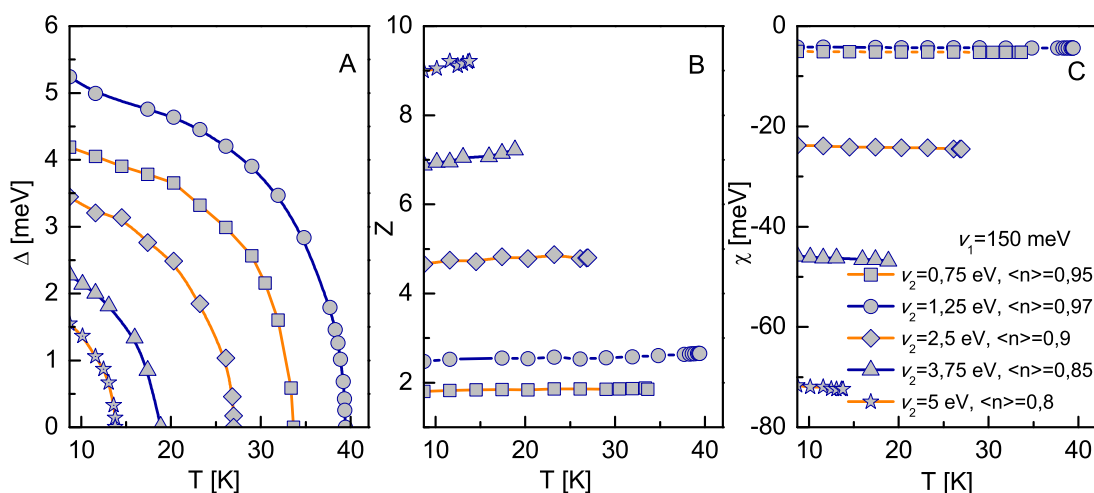
Równania Eliashberga na osi urojonej pozwalają wyznaczyć dokładną wartość temperatury krytycznej. Umożliwiają również obliczenie z dobrym przybliżeniem wartości parametru porządku, masy efektywnej elektronu i funkcji przesunięcia energii. Formalizm osi urojonej jest jednak nieprzydatny do analizy właściwości stanu nadprzewodzącego w obszarze niestacycznym ($\omega \neq 0$). W celu określenia znaczenia efektów dynamicznych, funkcje Δ_n , Z_n , χ_n należy analitycznie kontynuować na oś rzeczywistą: $\Delta_n \rightarrow \Delta(\omega)$, $Z_n \rightarrow Z(\omega)$ oraz $\chi_n \rightarrow \chi(\omega)$.

W najprostszy sposób można to zrobić przy pomocy wzoru [161]:

$$X(\omega) = \frac{p_1 + p_2\omega + \dots + p_r\omega^{r-1}}{q_1 + q_2\omega + \dots + q_r\omega^{r-1} + \omega^r}, \quad (6.91)$$

gdzie $X \in \{\Delta, Z, \chi\}$. Parametry p_j i q_j wyznacza się w sposób numeryczny. Dodatkowo w pracy przyjęto: $r = 6$. Na rysunku 6.12 zaprezentowano przykładowe rezultaty uzyskane dla przypadku: $v_1 = 150$ meV, $v_2 = 5$ eV oraz $\langle n \rangle = 0,8$, przy czym wzięto pod uwagę wybrane wartości temperatury.

Można zauważyć, że w zakresie niskich częstotliwości ($\omega \in \langle 0, \sim 100 \rangle$ meV dla $\Delta(\omega)$ oraz $\omega \in \langle 0, \sim 75 \rangle$ meV dla $Z(\omega)$ i $\chi(\omega)$) rozwiązania równań Eliashberga przyjmują wartości rzeczywiste. Z fizycznego punktu widzenia oznacza to brak efektów tłumienia [113].



Rysunek 6.13: Fizyczna wartość parametru porządku (A), czynnika renormalizującego funkcję falową (B) i funkcji przesunięcia energii (C) [139].

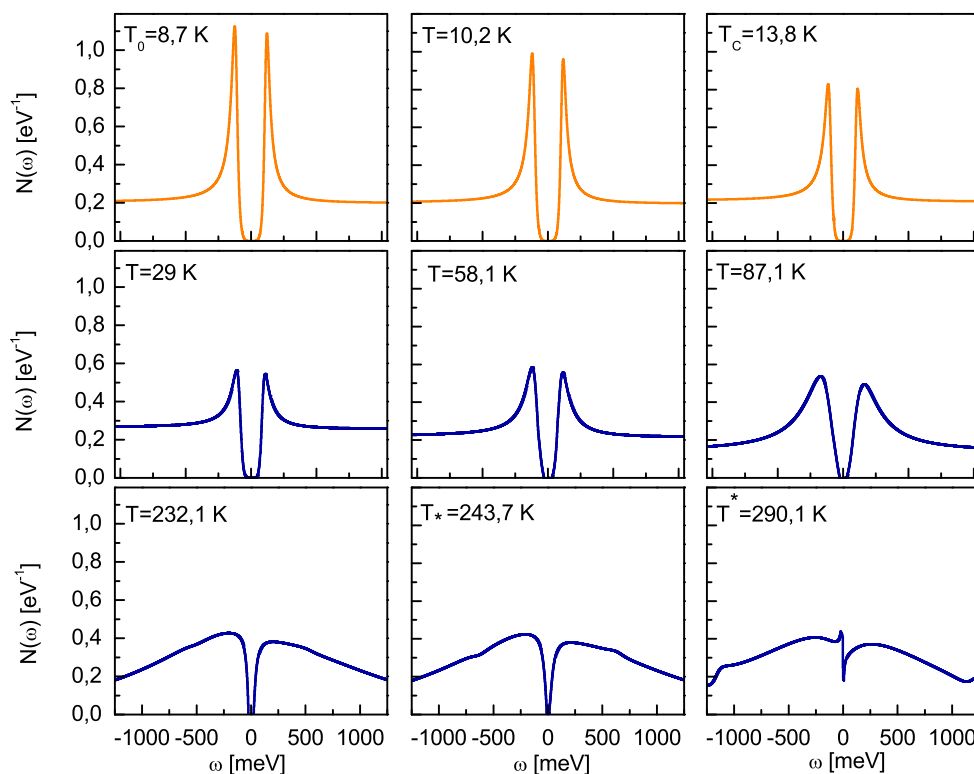
Dodatkowo należy zauważyć, że w rozpatrywanych zakresach częstości części rzeczywiste rozwiązań równań Eliashberga są bardzo słabo zależne od ω i w zasadzie można przyjąć: $\text{Re}[\Delta(\omega)] \simeq \text{Re}[\Delta(0)]$, $\text{Re}[Z(\omega)] \simeq \text{Re}[Z(0)]$ oraz $\text{Re}[\chi(\omega)] \simeq \text{Re}[\chi(0)]$. Sytuacja ulega radykalnej zmianie dla $\omega \sim 110$ meV (w przypadku funkcji $\Delta(\omega)$) oraz dla $\omega \sim 80$ meV (w przypadku $Z(\omega)$ i $\chi(\omega)$), gdzie zaobserwować można występowanie silnych maksimów i minimów. Powyżej 150 meV rozwiązania równań Eliashberga ulegają wygaszeniu.

Wzrost wartości temperatury wpływa bardzo odmiennie na ewolucję funkcji: $\Delta(\omega)$, $Z(\omega)$ i $\chi(\omega)$. Na podstawie wykreślonych wyników widać, że wartości bezwzględne parametru porządku monotonicznie maleją wraz ze wzrostem T . Co ciekawe, w temperaturze krytycznej zaznaczają się jeszcze niezerowe wartości $\Delta(\omega)$ dla $\omega \sim 110$ meV - są to pozostałości po silnych niskotemperaturowych maksimach i minimach. W przypadku $Z(\omega)$ i $\chi(\omega)$ praktycznie nie widać wyraźnego wpływu temperatury na ich niskoczęstościowe wartości. Odmiennie ewoluują jednak ich maksima i minima, które dla czynnika renormalizującego funkcję falową zauważalnie maleją, a dla funkcji przesunięcia energii rosną. Należy podkreślić, że obserwowane wartości funkcji $Z(\omega)$ i $\chi(\omega)$ są znacznie wyższe od wartości rozpatrywanych funkcji w przypadku, gdy uwzględnia się jedynie klasyczne oddziaływanie elektron-fonon.

W ramach formalizmu Eliashberga na osi rzeczywistej fizyczne wartości parametru porządku, czynnika renormalizującego funkcję falową oraz funkcji przesunięcia energii należy obliczyć przy pomocy wzorów:

$$\begin{aligned}\Delta(T) &= \text{Re}[\Delta(\omega = \Delta(T), T)], \\ Z(T) &= \text{Re}[Z(\omega = 0, T)], \\ \chi(T) &= \text{Re}[\chi(\omega = 0, T)].\end{aligned}\tag{6.92}$$

Uzyskane rezultaty dla przypadków analogicznych jak na rysunku 6.8 zaprezentowano na



Rysunek 6.14: Ewolucja temperaturowa funkcji elektronowej gęstości stanów [139].

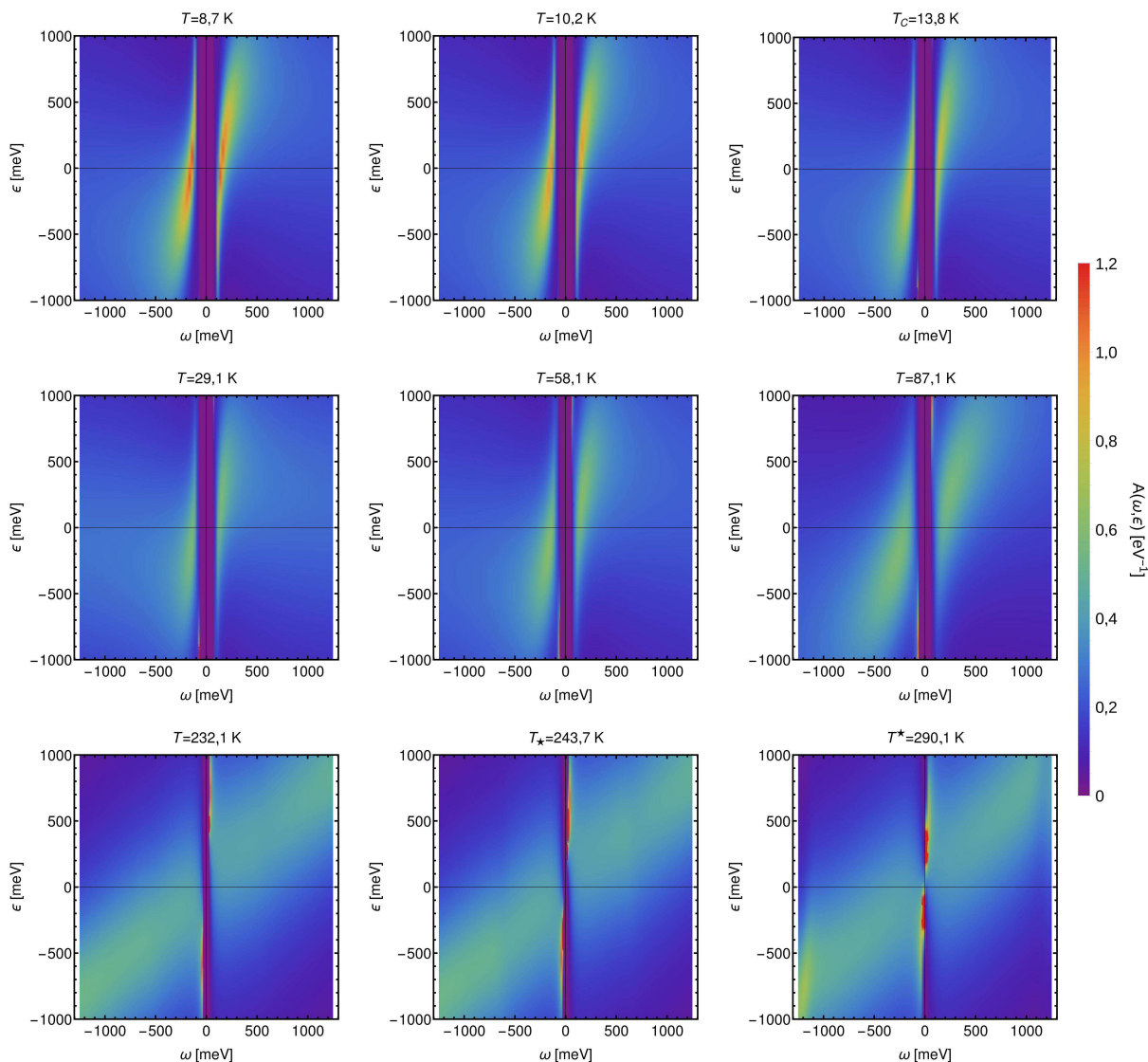
rysunku 6.13. Zgodnie z oczekiwaniami różnice pomiędzy wynikami, uzyskanymi w ramach formalizmu osi urojonej a wynikami z osi rzeczywistej są bardzo nieznaczne, co świadczy o poprawnie przeprowadzonej procedurze analitycznej kontynuacji. Jak już o tym wspomniano, formalizm osi rzeczywistej pozwala badać właściwości stanu nadprzewodzącego poza obszarem statycznym. Można więc udzielić odpowiedzi na pytanie, w jaki sposób powstaje anomalna przerwa energetyczna w elektronowej gęstości stanów, obserwowana eksperymentalnie w miedzianach [162], [163], [164]. W tym celu należy wziąć pod uwagę izotropową funkcję spektralną ($A(\omega, \varepsilon)$), która jednoznacznie determinuje elektronową gęstość stanów: $N(\omega) \equiv A(\omega, 0)$. Wielkość $A(\omega, \varepsilon)$ należy obliczyć na podstawie wzoru:

$$A(\omega, \varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} [G_{\text{diag}}(\omega, \varepsilon)], \quad (6.93)$$

przy czym diagonalna część funkcji Greena na osi rzeczywistej przyjmuje postać:

$$G_{\text{diag}}(\omega, \varepsilon) = \frac{Z(\omega)\omega + \varepsilon + \chi(\omega)}{(Z(\omega)\omega)^2 - (\varepsilon + \chi(\omega))^2 - \varphi^2(\omega)}. \quad (6.94)$$

Na rysunku 6.14 zaprezentowano postać funkcji $N(\omega)$ wyznaczoną dla przypadku: $v_1 = 150$ meV, $v_2 = 5$ eV oraz $\langle n \rangle = 0,8$. Stwierdzono, że w zakresie temperatury od T_0 do $T^* = 290,1$ K, w elektronowej gęstości stanów indukuje się szczelina (lub pseudoszczelina) energetyczna na poziomie Fermiego. W szczególności dla temperatur od T_0 do T_C po-



Rysunek 6.15: Izotropowa funkcja spektralna dla wybranych wartości temperatury [139].

łówkowa szerokość szczeliny energetycznej maleje nieznacznie, można natomiast zauważyć wyraźny spadek maksymalnych wartości funkcji $N(\omega)$. Co ciekawe, w przeciwieństwie do kształtu elektronowej gęstości stanów związanej z klasycznym oddziaływaniem elektron-fonon, krzywa $N(\omega)$ jest wyraźnie asymetryczna względem poziomu Fermiego. Okazuje się, że zaobserwowana asymetria wynika z silnej renormalizacji energii pasmowej elektronu, która wywołana jest wysokimi wartościami funkcji $\chi(\omega)$. Należy dodatkowo zwrócić uwagę, że wyznaczona teoretycznie asymetria elektronowej gęstości stanów jest bardzo wyraźnie widoczna w kształcie krzywych eksperymentalnych [162]. Powyżej temperatury krytycznej, szczelina energetyczna zanika dość wolno. Pierwszą niezerową wartość funkcji $N(\omega)$ na poziomie Fermiego zaobserwować można dopiero w temperaturze T_* równej 243,7 K. Dla $T \geq T_*$, w przebiegu elektronowej gęstości stanów widoczna jest jeszcze pozostałość po szczelinie energetycznej (tzw. pseudoszczelina), która stopniowo zanika wraz ze wzrostem temperatury. W rozpatrywanym w pracy przypadku, pseudoszczelina ostatecznie zanika w temperaturze T^* .

Zaprezentowany model przewiduje, że szczelina (i pseudoszczelina) w elektronowej gęstości stanów w pełnym zakresie temperatury (nawet poniżej T_C) indukowana jest przez funkcje $Z(\omega)$ i $\chi(\omega)$, czyli przez elementy diagonalne macierzy energii własnej, odnoszące się do stanu normalnego. Jawny wkład do funkcji $N(\omega)$, wnoszony przez stan nadprzewodzący, jest pomijalnie mały. Można to łatwo sprawdzić, wyznaczając kształt elektronowej gęstości stanów na podstawie wzoru (6.94), w którym przyjęto $\varphi(\omega) = 0$.

W ostatnim kroku, na rysunku 6.15 zaprezentowano postać izotropowej funkcji spektralnej wyznaczonej przy identycznych założeniach jak funkcja elektronowej gęstości stanów. Dla przyjętej w pracy relacji dyspersyjnej $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ oraz przy założeniu $t = 250$ meV, wartości energii ε należą do przedziału od -1 eV do 1 eV. Na podstawie wykreślonych wyników łatwo można zauważyć dominującą symetrię funkcji spektralnej: $A(\omega, \varepsilon) = A(-\omega, -\varepsilon)$. Dodatkowo, maksymalne wartości funkcji $A(\omega, \varepsilon)$ zawsze występują na krawędziach szczeliny energetycznej i ulegają obniżeniu i rozmyciu wraz ze wzrostem temperatury.

6.7 Podsumowanie uzyskanych wyników

W rozdziale wyjaśniono niektóre anomalne właściwości wysokotemperaturowego stanu nadprzewodzącego indukującego się w miedzianach. Rozważania oparto na hamiltonianie, modelującym efektywne oddziaływanie elektron-fonon i elektron-elektron-fonon. Warto zaznaczyć, że hamiltonian został zapostulowany w publikacji [55]. W pierwszym kroku, w przybliżeniu dimerowym, uzasadniono matematycznie postać rozpatrywanego operatora. Następnie w ramach formalizmu Eliashberga wyprowadzono równania termodynamiczne, które determinują funkcję parametru porządku, czynnik renormalizujący funkcję falową i funkcję przesunięcia energii. Wykazano, że uproszczona postać równań Eliashberga, sprowadzająca się do równania całkowego na parametr porządku, uogólnia wyniki, które można otrzymać przy użyciu transformacji kanonicznej [55]. Stąd, uzyskuje się natychmiastowy wniosek, że otrzymany model poprawnie wiąże ze sobą eksperymentalne wartości temperatury krytycznej, temperatury Nernsta i parametru porządku w temperaturze zera Kelvinów. Równanie na parametr porządku wynikające z uproszczonych równań Eliashberga jest o tyle istotne, że pozwala na wyprowadzenie analitycznych wzorów na podstawowe parametry termodynamiczne stanu nadprzewodzącego. W szczególności, na podstawie wzorów na temperaturę krytyczną, temperaturę Nernsta i parametr porządku w temperaturze zera Kelvinów uzyskano diagram wiążący T_C i T^{**} . W pracy wykazano, że istniejące dane eksperymentalne potwierdzają jego postać. Dodatkowo, na podstawie diagramu wyznaczono ograniczenie na maksymalne wartości temperatury Nernsta dla bardzo niskich T_C oraz ograniczenie od dołu dla T^{**} , występujące dla temperatur krytycznych wyższych niż 150 K.

Analiza, przeprowadzona na poziomie równań Eliashberga, pozwoliła wyjaśnić bardziej złożone właściwości wysokotemperaturowego stanu nadprzewodzącego. Stwierdzono, że eksperymentalna zależność parametru porządku od dotowania może być odtworzona

dla odpowiednio dużej wartości potencjału EEF. Udowodniono również, że równania Eliashberga poprawnie charakteryzują rodzaj przejścia fazowego: stan normalny - nadprzewodzący. Warto podkreślić, że najciekawszy wynik uzyskano, wyjaśniając pochodzenie szczeliny energetycznej w elektronowej gęstości stanów. Otrzymane wyniki dowodzą, że szczelina energetyczna jest indukowana przez diagonalne elementy macierzowej energii własnej (Z i χ), które związane są z anomalnym stanem normalnym. Jawny wkład do przebiegu elektronowej gęstości stanów, pochodzący od stanu nadprzewodzącego, okazuje się być pomijalnie mały. Zaprezentowane w rozdziale wyniki są na tyle interesujące, że w przyszłości planowane jest przeprowadzenie obliczeń numerycznych dla konkretnych miedzianów na poziomie wyprowadzonych równań Eliashberga.

Rozdział 7

Korelacja pomiędzy wartością przerwy energetycznej a wartością temperatury pseudoszczeliny w nadprzewodnikach wysokotemperaturowych YCBCZO i LSHCO

W rozdziale analizowano wpływ gęstości dziur, nieporządku między- i wewnątrzplaszczynowego oraz masy izotopowej tlenu na wartość przerwy energetycznej na powierzchni Fermiego ($2\Delta(0)$) na przykładzie nadprzewodników $Y_{1-x}Ca_xBa_2(Cu_{1-y}Zn_y)_3O_{7-\delta}$ (YCBCZO) i $La_{1.96-x}Sr_xHo_{0.04}CuO_4$ (LSHCO). Stwierdzono, że przerwa energetyczna jest wyraźnie skorelowana z wartością temperatury pseudoszczeliny przy zadanym składzie chemicznym. Nie ma natomiast korelacji pomiędzy $2\Delta(0)$ a wartością temperatury krytycznej, która w miedzianach determinuje jedynie zakres występowania stanu koherentnego kondensatu Coopera. Otrzymane wyniki oznaczają, że wartość bezwymiarowego stosunku $2\Delta(0)/k_B T_C$ może się bardzo silnie zmieniać wraz ze składem chemicznym, natomiast parametr $2\Delta(0)/k_B T^$ zmienia się nieznacznie.*

7.1 Uwagi wstępne

Termodynamika wysokotemperaturowego stanu nadprzewodzącego różni się istotnie od termodynamiki przewidywanej w ramach klasycznej teorii BCS [3], [4]. Poza zbyt wysoką wartością temperatury krytycznej w miedzianach najistotniejszą różnicą wydaje się być istnienie drugiej charakterystycznej temperatury, zwanej temperaturą pseudoszczeliny. Obecnie sądzi się, że temperatura krytyczna w miedzianach wyznacza maksymalną wartość T , przy której znika stan nadprzewodzący, natomiast T^* determinuje temperaturę, w której przestaje istnieć przerwa energetyczna na powierzchni Fermiego (2Δ) [165]. Na-

leży podkreślić, że w klasycznej teorii BCS obie te temperatury są sobie równe. Warto przy tym przypomnieć, że teoria przewiduje uniwersalną korelację pomiędzy wartością przerwy energetycznej w temperaturze zera Kelvinów a temperaturą krytyczną: $2\Delta(0)/k_B T_C = 3,53$ [114].

W prezentowanym rozdziale przebadano wpływ różnych czynników (gęstość dziur, nieporządek między- i wewnątrzpłaszczyznowy, masa izotopowa tlenu) na przerwę energetyczną w miedzianach $Y_{1-x}Ca_xBa_2(Cu_{1-y}Zn_y)_3O_{7-\delta}$ (YCBCZO) oraz $La_{1.96-x}Sr_xHo_{0.04}CuO_4$ (LSHCO) [13], [14], [166]. Podstawowym celem badań jest określenie związku pomiędzy przerwą energetyczną a T_C i T^* . Uzyskane rezultaty pozwalają następnie wyznaczyć wartości bezwymiarowych stosunków: $R_\Delta \equiv 2\Delta(0)/k_B T_C$ i $R_{\Delta^*} \equiv 2\Delta(0)/k_B T^*$. W ostatnim kroku wyprowadzono uniwersalny związek pomiędzy wartością parametru porządku w temperaturze zera Kelvinów a temperaturą pseudoszczeliny. Wszystkie rachunki przeprowadzono w ramach teorii, która zakłada, że mechanizm parujący w miedzianach indukowany jest przez oddziaływanie elektron-fonon i zrenormalizowany przez wirtualne fonony oddziaływanie elektron-elektron. Dodatkowo poprzez odpowiednie dobranie energii pasmowej elektronów uwzględniono istotne znaczenie quasi-dwuwymiarowości płaszczyzn miedziowo-tlenowych na właściwości fizyczne badanych układów. Szczegółowy opis założeń teorii wraz z odpowiednią analizą, prowadzącą do fundamentalnego równania termodynamicznego, czytelnik może znaleźć w pracy [55]. Dodatkowe informacje zawarte są również w pracach: [56], [65] (metoda analizy wyników ARPES), [67] (termodynamika wysokotemperaturowych nadprzewodników o maksymalnej wartości T_C) oraz [167] (termodynamika i ARPES dla $(Hg_{1-x}Sn_x)Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$).

7.2 Model

W rozpatrywanych w rozdziale przypadkach fundamentalne równanie termodynamiczne, determinujące właściwości wysokotemperaturowego stanu nadprzewodzącego o symetrii typu d , ma postać [55]:

$$1 = \left(V^{(n)} + \frac{U^{(n)}}{6} |\overline{\Delta}^{(n)}|^2 \right) \frac{1}{N_0} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\omega_0}{2E_{\mathbf{k}}^{(n)}} \tanh \frac{\beta E_{\mathbf{k}}^{(n)}}{2}, \quad (7.1)$$

gdzie potencjały parujące dla oddziaływania elektron-fonon i elektron-elektron-fonon zostają oznaczone odpowiednio przez $V^{(n)}$ i $U^{(n)}$. Wielkość $\overline{\Delta}^{(n)}$ to amplituda parametru porządku o symetrii typu d , $\eta(\mathbf{k}) \equiv 2 [\cos(k_x) - \cos(k_y)]$. Symbol $E_{\mathbf{k}}^{(n)}$ zdefiniowany jest wzorem:

$$E_{\mathbf{k}}^{(n)} \equiv \sqrt{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + \left(V^{(n)} + \frac{U^{(n)}}{6} |\overline{\Delta}^{(n)}|^2 \right)^2 \left(|\overline{\Delta}^{(n)}| \eta(\mathbf{k}) \right)^2}, \quad (7.2)$$

gdzie funkcja $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ determinuje energię pasmową elektronu: $\varepsilon_{\mathbf{k}} = -t\gamma(\mathbf{k})$; t oznacza całkę przeskoku oraz $\gamma(\mathbf{k}) \equiv 2 [\cos(k_x) + \cos(k_y)]$. Warto przypomnieć, że temperatura od-

wrotna (β) dana jest przez wyrażenie: $\beta \equiv 1/k_B T$, gdzie k_B to stała Boltzmanna. Stała normalizacji wyraża się wzorem: $N_0 \equiv 1/\sum_{\mathbf{k}}^{\omega_0}$. Sumę po pędach w równaniu (7.1) i w stałej normalizacji należy zastąpić całką w następujący sposób:

$\sum_{\mathbf{k}}^{\omega_0} \simeq \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} dk_x dk_y \theta(\omega_0 - |\varepsilon(\mathbf{k}_x, \mathbf{k}_y)|)$, gdzie θ jest funkcją Heaviside'a. W celu uproszczenia obliczeń numerycznych i przeprowadzenia rachunków analitycznych w dalszej części pracy równanie (7.1) należy przekształcić do bardziej wygodnej postaci. Z tego powodu wprowadzono oznaczenia: $v^2 \equiv V^{(n)}$, $u^2 \equiv \frac{U^{(n)}}{6}$ oraz:

$$\Delta \equiv \left(v^2 + u^2 |\overline{\Delta}^{(n)}|^2 \right) |\overline{\Delta}^{(n)}|. \quad (7.3)$$

Wówczas równanie (7.1) można zapisać w następujący sposób:

$$1 = \left(v^2 + u^2 |\overline{\Delta}^{(n)}|^2 \right) I^{(n)}(\Delta, T), \quad (7.4)$$

gdzie:

$$I^{(n)}(\Delta, T) \equiv \frac{1}{N_0} \sum_{\mathbf{k}}^{\omega_0} \frac{\eta^2(\mathbf{k})}{2\sqrt{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + (\eta(\mathbf{k})\Delta)^2}} \times \tanh \frac{\beta\sqrt{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + (\eta(\mathbf{k})\Delta)^2}}{2}. \quad (7.5)$$

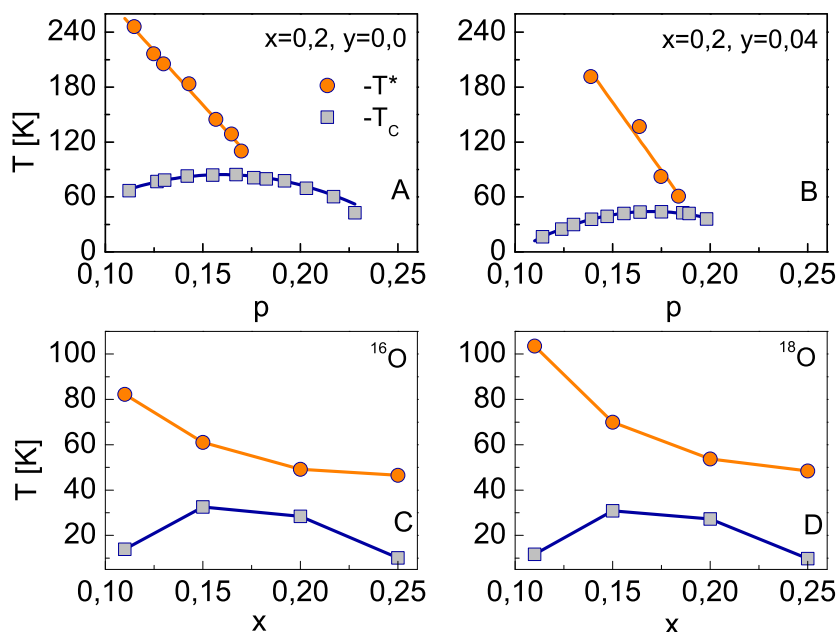
Korzystając ze wzoru (7.3) można wykonać następujące przekształcenie równania (7.4):

$$1 = \left[v^2 + \left[\frac{u\Delta}{v^2 + \left[\frac{u\Delta}{v^2 + [\dots]^2} \right]^2} \right]^2 \right] I^{(n)}(\Delta, T). \quad (7.6)$$

Okazuje się, że równanie (7.6) udaje się zapisać w zwartej formie:

$$1 = \left[v^2 + (u\Delta)^2 (I^{(n)}(\Delta, T))^2 \right] I^{(n)}(\Delta, T). \quad (7.7)$$

Równoważność równań (7.6) i (7.7) najprościej można wykazać wyznaczając z równania (7.7) wielkość $I^{(n)}(\Delta, T)$, a następnie wstawiając uzyskany wzór ponownie do równania (7.7) w miejsce $I^{(n)}(\Delta, T)$ w nawiasie kwadratowym. Parametrami wejściowymi do równania (7.7) są: całka przeskoku, charakterystyczna częstość fononowa oraz potencjały parujące. Wartości t i ω_0 dla nadprzewodnika YCBCZO przyjęto takie same jak dla związku YBa₂Cu₃O_{7- δ} (YBCO): $t = 250$ meV oraz $\omega_0 = 75$ meV [64], [143]. W przypadku nadprzewodnika LSHCO oparto się na wartościach t i ω_0 uzyskanych dla La_{2-x}Sr_xCuO₄ (LSCO): $t = 240$ meV oraz $\omega_0 = 96$ meV [69], [168]. Potencjały parujące v i u dobrano w ten sposób, by wartości temperatury krytycznej i temperatury pseudoszczeliny, obliczone na podstawie (7.7), zgadzały się z eksperymentalnymi wartościami T_C i T^* , wyznaczonymi w pracach [13], [14], [166]. Należy zauważyć, że można to zrobić w stosunkowo prosty sposób,



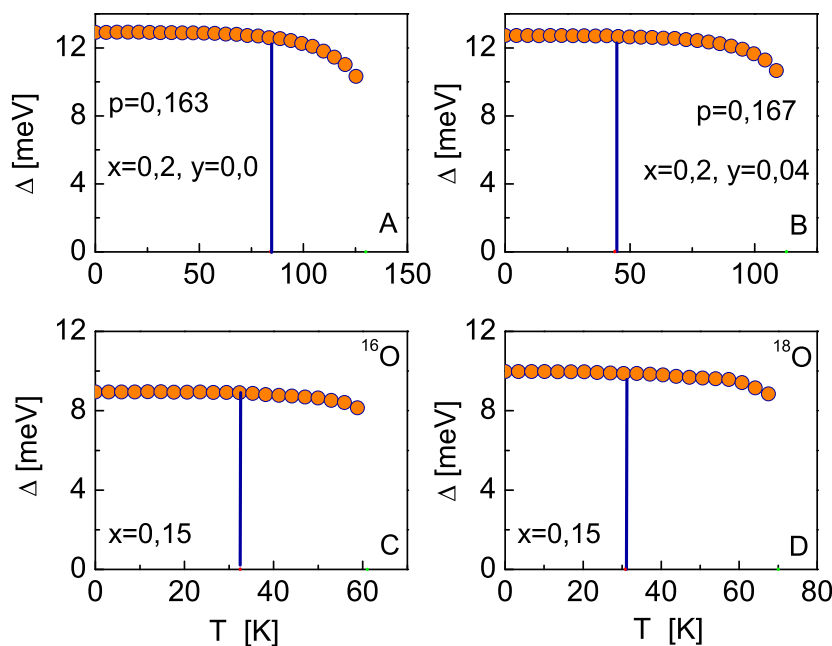
Rysunek 7.1: (A)-(B) Temperatura pseudoszczeliny i temperatura krytyczna w funkcji gęstości dziur dla nadprzewodnika YCBCZO [13], [14]. Wykreślono wyniki dla układów o różnym stopniu uporządkowania. (C)-(D) Temperatura pseudoszczeliny i temperatura krytyczna w zależności od koncentracji strontu dla nadprzewodnika LSHCO [68]. Wzięto pod uwagę dwa izotopy tlenu [166].

gdyż potencjał oddziaływania elektron-fonon jest jednoznacznie funkcją temperatury krytycznej ($v = v(T_C)$). Następnie wyznacza się znormalizowany potencjał oddziaływania elektron-elektron: $u = u(v(T_C), T^*)$ [55]. Odpowiednie wyniki zaprezentowano na rysunku 7.1 oraz w tabeli 7.1. Na podstawie rysunku 7.1 (A) oraz rezultatów zebranych w pracy [67] można zauważyć, że nieporządek międzyplaszczynowy, indukowany w YBCO przez wapń, nie zmienia w istotny sposób T_C i T^* . Z tego też powodu wartości potencjałów v i u uzyskane dla związku YCBCZO ($x=0,2; y=0$) są bardzo bliskie wartości potencjałów parujących, otrzymanych dla uporządkowanego YBCO.

W przypadku nieporządku wewnątrzplaszczynowego, generowanego przez cynk w YCBCZO ($x=0,2; y=0,04$), charakterystyczne temperatury T_C i T^* silnie maleją wraz ze wzrostem koncentracji Zn (rysunek 7.1 (B)). W rezultacie znacznie spada wartość potencjału parującego dla oddziaływania elektron-fonon. Z drugiej jednak strony u zmienia się tylko nieznacznie, gdyż musi rekompensować silny spadek v , tak by można było odtworzyć eksperymentalną wartość T^* . Na rysunku 7.1 (C)-(D) zaprezentowano zależność T_C i T^* od domieszkowania strontem dla dwóch mas izotopowych tlenu w nadprzewodniku LSHCO. W całym zakresie wartości domieszkowania można zauważyć zupełnie odmienny wpływ wzrostu masy izotopowej tlenu na T_C i T^* . Dla temperatury krytycznej uzyskano dodatni efekt izotopowy (spadek wartości T_C), a dla temperatury pseudoszczeliny efekt izotopowy jest ujemny (wzrost wartości T^*) [170]. Wyniki zebrane w tabeli 7.1 dowodzą, że wzrost masy izotopowej tlenu powoduje nieznaczny spadek v przy jednoczesnym nieznacznym

Tabela 7.1: Temperatura krytyczna, temperatura pseudoszczeliny oraz wartości potencjałów parujących v i u dla nadprzewodników YCBCZO oraz LSHCO [68]. W przypadku YCBCZO, gęstość dziur (p) obliczono opierając się na wzorze: $T_C(p) / T_{C,\max} = 1 - p_A(p - p_B)^2$ [151]. Dla nadprzewodników nie wykazujących nieporządku wewnątrzplaszczynowego $p_A = 82,6$ oraz $p_B = 0,16$. W przeciwnym wypadku, wartości parametrów p_A i p_B rosną wraz ze wzrostem nieporządku [169].

Material	Rodzaj domieszkania	T_C [K]	T^* [K]	v [$\sqrt{\text{meV}}$]	u [$\sqrt{\text{meV}}$]
YCBCZO (x=0,2; y=0)	$p=0,115$	70,1	243,9	2,2371	2,9926
	$p=0,123$	74,9	224,4	2,2749	2,8642
	$p=0,131$	78,5	205,5	2,3005	2,7422
	$p=0,139$	81,3	186,7	2,3215	2,6133
	$p=0,147$	83,2	167,8	2,3354	2,4868
	$p=0,155$	84,2	148,9	2,3433	2,3548
	$p=0,163$	84,3	130,0	2,3442	2,2112
	$p=0,170$	83,7	114,2	2,3393	2,0922
YCBCZO (x=0,2; y=0,04)	$p=0,139$	35,4	196,5	1,9159	2,9381
	$p=0,146$	38,9	175,2	1,9503	2,8135
	$p=0,153$	41,5	154,4	1,9811	2,6883
	$p=0,160$	43,2	133,5	2,0009	2,5708
	$p=0,167$	44,0	112,7	2,0101	2,4508
	$p=0,174$	43,9	91,9	2,0097	2,3550
	$p=0,181$	43,0	71,1	1,9993	2,2204
	$p=0,184$	42,4	62,9	1,9929	2,1765
LSHCO (^{16}O)	x=0,11	13,9	82,2	1,7435	3,0676
	x=0,15	32,5	61,0	2,0325	2,7586
	x=0,20	28,4	49,2	1,9836	2,7804
	x=0,25	10,1	46,5	1,6474	3,0757
LSHCO (^{18}O)	x=0,11	11,7	103,5	1,6924	3,1509
	x=0,15	30,8	70,0	2,0100	2,8137
	x=0,20	27,3	53,7	1,9700	2,8069
	x=0,25	9,8	48,4	1,6331	3,0867



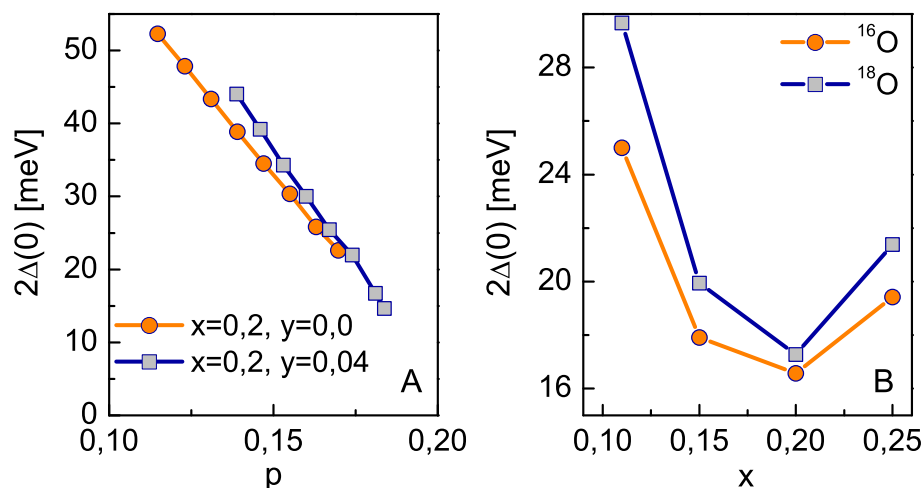
Rysunek 7.2: (A)-(B) Parametr porządku w funkcji temperatury dla nadprzewodnika YCBCZO. Przyjęto wybrane wartości domieszkowania. (C)-(D) Parametr porządku w zależności od temperatury dla nadprzewodnika LSHCO. Na rysunkach niebieska pionowa linia wyznacza wartości temperatury krytycznej [68].

wzroście potencjału u .

W następnym kroku wyznaczono pełną zależność parametru porządku od temperatury dla nadprzewodników YCBCZO i LSHCO dla wybranych przypadków. Na rysunku 7.2 wykreślono wyniki uzyskane dla maksymalnych wartości temperatury krytycznej. Łatwo można zauważyć, że we wszystkich analizowanych przypadkach kształt funkcji $\Delta(T)$ bardzo istotnie różni się od przewidywań klasycznej teorii BCS [3], [4]. Przede wszystkim należy zwrócić uwagę na fakt, że w zakresie od 0 do T_c wartości parametru porządku bardzo słabo zależą od temperatury. W rezultacie dla $T = T_c$ parametr porządku nie znika, co z fizycznego punktu widzenia oznacza istnienie pseudoszczeliny w elektronowej gęstości stanów. W zakresie temperatur od T_c do T^* parametr porządku nieznacznie maleje, znikając w T^* . Na podstawie uzyskanych rezultatów na rysunku 7.3 i w tabeli 7.2 zaprezentowano wartości przerwy energetycznej w temperaturze zera Kelvinów ($2\Delta(0)$) dla wszystkich analizowanych w pracy przypadków. Stwierdzono, że wzrost gęstości dziur w nadprzewodniku YCBCZO wywołuje silny spadek wartości przerwy energetycznej niezależnie od stopnia uporządkowania układu. Nietrudno jest zauważyć, że zależność $\Delta(0)$ od p jest wyraźnie skorelowana z kształtem funkcji $T^*(p)$. Natomiast nie ma wyraźnego związku pomiędzy przebiegiem $\Delta(0)$ od p a postacią funkcji $T_c(p)$. Należy zwrócić uwagę, że opisane powyżej rezultaty stoją w jawnej sprzeczności z przewidywaniami klasycznej teorii BCS, w której wzrostowi lub spadkowi przerwy energetycznej towarzyszy zawsze wzrost lub spadek wartości temperatury krytycznej [114]. Równie anomalna zależność występuje pomiędzy wzrostem nieuporządkowania wewnątrzpłaszczyznowego a wartością $2\Delta(0)$.

Tab. 7.2: Wartości przerwy energetycznej na powierzchni Fermiego w temperaturze zera Kelvinów oraz stosunki R_{Δ} i R_{Δ^*} dla nadprzewodników YCBCZO i LSHCO [68].

Material	Rodzaj domieszkowania	$2\Delta(0)$ [meV]	R_{Δ}	R_{Δ^*}
YCBCZO (x=0,2; y=0)	$p=0,115$	52,30	8,66	2,49
	$p=0,123$	47,83	7,41	2,47
	$p=0,131$	43,35	6,41	2,45
	$p=0,139$	38,86	5,55	2,42
	$p=0,147$	34,49	4,81	2,39
	$p=0,155$	30,34	4,18	2,36
	$p=0,163$	25,84	3,56	2,31
	$p=0,170$	22,60	3,13	2,30
YCBCZO (x=0,2; y=0,04)	$p=0,139$	44,04	14,43	2,60
	$p=0,146$	39,21	11,69	2,60
	$p=0,153$	34,32	9,60	2,58
	$p=0,160$	30,04	8,08	2,61
	$p=0,167$	25,46	6,72	2,62
	$p=0,174$	21,98	5,80	2,77
	$p=0,181$	16,73	4,51	2,73
	$p=0,184$	14,63	4,00	2,70
LSHCO (^{16}O)	x=0,11	25,00	20,87	3,53
	x=0,15	17,90	6,39	3,41
	x=0,20	16,54	6,76	3,90
	x=0,25	19,45	22,35	4,85
LSHCO (^{18}O)	x=0,11	29,67	29,43	3,33
	x=0,15	19,94	7,51	3,31
	x=0,20	17,28	7,35	3,74
	x=0,25	19,99	23,67	4,79



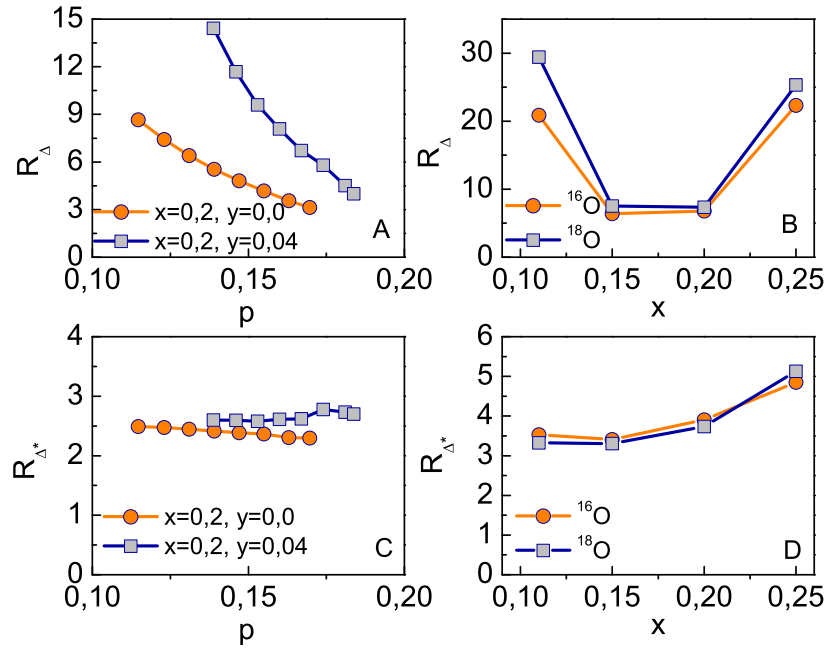
Rysunek 7.3: (A) Przerwa energetyczna dla temperatury zera Kelvinów w funkcji gęstości dziur dla nadprzewodnika YCBCZO. (B) Wartość przerwy energetycznej dla temperatury zera Kelvinów w zależności od koncentracji strontu dla nadprzewodnika LSHCO [68].

Rysunek 7.3 (A) wyraźnie dowodzi, że wraz ze wzrostem nieporządku wewnątrzplaszczynowego wartość przerwy energetycznej nieznacznie wzrasta. Wynik ten jest bardzo zaskakujący, jeśli się weźmie pod uwagę fakt, że jednocześnie wartość temperatury krytycznej spada prawie o połowę (patrz tabela 7.1).

W przypadku nadprzewodnika LSHCO domieszkowanie strontem (nieporządek międzypłaszczynowy) wywołuje silny spadek, a następnie wzrost wartości parametru porządku (rysunek 7.3 (B)). Uzyskany rezultat wynika z analogicznego zachowania potencjału parującego dla znormalizowanego oddziaływania elektron-elektron przy jednoczesnym wzroście, a następnie spadku potencjału v (patrz tabela 7.1). Również i w tym przypadku przebieg $\Delta(0)$ od x jest bardziej skorelowany z kształtem funkcji $T^*(x)$ niż kształtem funkcji $T_C(x)$. Biorąc pod uwagę wpływ masy izotopowej tlenu na wartość przerwy energetycznej widać wyraźnie, że wzrost masy izotopowej tlenu wywołuje znaczny wzrost wartości przerwy energetycznej. Uzyskany rezultat wyraźnie koreluje z wynikiem otrzymanym dla temperatury pseudoszczeliny. Jest natomiast całkowicie niezgodny z przewidywaniami teorii BCS, gdzie współczynnik izotopowy wynosi 0,5 [114]. Oszacowanie wartości przerwy energetycznej w temperaturze zera Kelvinów przy danych T_C i T^* pozwala w prosty sposób obliczyć wartości dwóch bezwymiarowych parametrów:

$$R_{\Delta} \equiv \frac{2\Delta(0)}{k_B T_C} \quad \text{oraz} \quad R_{\Delta^*} \equiv \frac{2\Delta(0)}{k_B T^*}. \quad (7.8)$$

Uzyskane wyniki zaprezentowano na rysunku 7.4 oraz w tabeli 7.2. Można zauważyć, że parametr R_{Δ} dla obydwu nadprzewodników zmienia się w bardzo szerokim zakresie wartości, przy czym zakres wartości R_{Δ} ulega wyraźnemu poszerzeniu wraz ze wzrostem nieporządku wewnątrzplaszczynowego, indukowanego przez cynk lub na skutek zastąpie-



Rysunek 7.4: (A)-(B) Stosunek R_{Δ} dla nadprzewodnika YCBCZO i LSHCO. (C)-(D) Wartości stosunku R_{Δ^*} dla nadprzewodnika YCBCZO i LSHCO [68].

nia izotopu ^{16}O przez izotop ^{18}O . Należy podkreślić, że uzyskany rezultat wynika z braku korelacji pomiędzy wartością przerwy energetycznej a wartością temperatury krytycznej. Sytuacja ulega zmianie, gdy weźmie się pod uwagę parametr R_{Δ^*} . Na podstawie zaprezentowanych danych widać wyraźnie, że wartość przerwy energetycznej zmienia się w podobny sposób jak wartość temperatury pseudoszczeliny, co powoduje słabą zależność stosunku R_{Δ^*} od gęstości dziur, nieporządku lub masy izotopowej tlenu.

W ostatniej części rozdziału zwrócono uwagę na fakt, że korzystając z równania (7.7) można wyprowadzić jawny związek pomiędzy wartością przerwy energetycznej a wartością temperatury pseudoszczeliny. W tym celu należy skorzystać z faktu, że dla $T = T^*$ pochodna $\frac{d\Delta}{dT}$ jest nieokreślona. Stąd, różniczkując obustronnie równanie (7.7), otrzymuje się:

$$2u^2\Delta (I^{(\eta)}(\Delta, T))^3 \frac{d\Delta}{dT} = - \left[v^2 + 3(u\Delta)^2 (I^{(\eta)}(\Delta, T))^2 \right] \frac{dI^{(\eta)}(\Delta, T)}{dT}. \quad (7.9)$$

Niezbyt skomplikowane rachunki pozwalają następnie uzyskać rezultat:

$$\frac{dI^{(\eta)}(\Delta, T)}{dT} = \left[\frac{1}{k_B T} J_A^{(\eta)}(\Delta, T) - J_B^{(\eta)}(\Delta, T) \right] \Delta \frac{d\Delta}{dT} - \frac{1}{4k_B T^2} J_C^{(\eta)}(\Delta, T), \quad (7.10)$$

gdzie:

$$J_A^{(\eta)}(\Delta, T) \equiv \frac{1}{N_0} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\eta^4(\mathbf{k})}{4(\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + (\eta(\mathbf{k})\Delta)^2)} \operatorname{sech}^2 \left(\frac{\beta \sqrt{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + (\eta(\mathbf{k})\Delta)^2}}{2} \right), \quad (7.11)$$

$$J_B^{(\eta)}(\Delta, T) \equiv \frac{1}{N_0} \sum_{\mathbf{k}}^{\omega_0} \frac{\eta^4(\mathbf{k})}{2(\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + (\eta(\mathbf{k})\Delta)^2)^{3/2}} \tanh\left(\frac{\beta\sqrt{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + (\eta(\mathbf{k})\Delta)^2}}{2}\right) \quad (7.12)$$

oraz

$$J_C^{(\eta)}(\Delta, T) \equiv \frac{1}{N_0} \sum_{\mathbf{k}}^{\omega_0} \eta^2(\mathbf{k}) \operatorname{sech}^2\left(\frac{\beta\sqrt{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + (\eta(\mathbf{k})\Delta)^2}}{2}\right). \quad (7.13)$$

Podstawiając wzór (7.10) do równania (7.9) otrzymuje się jawne wyrażenie na pochodną $\frac{d\Delta}{dT}$:

$$\frac{d\Delta}{dT} = \frac{\frac{1}{4k_B T^2} \left[v^2 + 3(u\Delta)^2 (I^{(\eta)}(\Delta, T))^2 \right] J_C^{(\eta)}(\Delta, T)}{\left[2u^2 (I^{(\eta)}(\Delta, T))^3 + \left[v^2 + 3(u\Delta)^2 (I^{(\eta)}(\Delta, T))^2 \right] \left[\frac{1}{k_B T} J_A^{(\eta)}(\Delta, T) - J_B^{(\eta)}(\Delta, T) \right] \right] \Delta}. \quad (7.14)$$

Równanie wiążące $\Delta(0)$ z T^* otrzymuje się, żądając by mianownik w wyrażeniu (7.14) wynosił zero. Stąd:

$$k_B T^* = \frac{J_A^{(\eta)}(\sigma\Delta(0), T^*)}{J_B^{(\eta)}(\sigma\Delta(0), T^*) - \frac{2u^2 [I^{(\eta)}(\sigma\Delta(0), T^*)]^3}{v^2 + 3u^2 [\sigma\Delta(0)]^2 [I^{(\eta)}(\sigma\Delta(0), T^*)]^2}}, \quad (7.15)$$

gdzie parametr σ wynosi w przybliżeniu 0,76.

Warto podkreślić, że wartość σ została tak dobrana, by jak najdokładniej odtworzyć wyniki numeryczne dla badanych w pracy nadprzewodników (patrz tabela 7.3). Dodatkowo można zauważyć, że w granicy $v/u \rightarrow 0$ równanie (7.15) przyjmuje szczególnie prostą postać:

$$k_B T^* = \frac{J_A^{(\eta)}(\sigma\Delta(0), T^*)}{J_B^{(\eta)}(\sigma\Delta(0), T^*) - \frac{2}{3} \frac{1}{[\sigma\Delta(0)]^2} I^{(\eta)}(\sigma\Delta(0), T^*)}. \quad (7.16)$$

7.3 Omówienie uzyskanych wyników

Podsumowując, w rozdziale opisano wpływ gęstości dziur, nieporządku między- i wewnątrzplaszczynowego oraz masy izotopowej tlenu na wartość przerwy energetycznej w nadprzewodnikach YCBCZO i LSHCO. Stwierdzono, że niezależnie od rodzaju badanego materiału przerwa energetyczna jest ściśle skorelowana z temperaturą pseudoszczeliny. Nie zaobserwowano natomiast żadnej korelacji pomiędzy $2\Delta(0)$ a temperaturą krytyczną. Uzyskane rezultaty oznaczają, że wartość stosunku R_{Δ} może się bardzo zmieniać w zależności od odstępstw od wyjściowego składu chemicznego. Z drugiej strony zmiany wartości parametru R_{Δ^*} będą raczej niewielkie.

W rozdziale jawnie zamieszczono wszystkie najistotniejsze wyniki numeryczne, z tego też powodu warto dążyć do ilościowej ich weryfikacji przy pomocy dostępnych metod eksperymentalnych.

Tab. 7.3: Rezultaty obliczeń dla wartości parametru $\sigma = 0,76$. Symbol ΔT^* został zdefiniowany przy pomocy wzoru: $\Delta T^* \equiv 100\% \cdot ([T^*]_n - [T^*]_{\text{Eq.}}) / [T^*]_n$, gdzie $[T^*]_n$ oraz $[T^*]_{\text{Eq.}}$ oznaczają odpowiednio wartości temperatury pseudoszczeliny uzyskane numerycznie lub przy pomocy równania (7.15) [68].

Material	Rodzaj domieszkania	$[T^*]_n$ [K]	$[T^*]_{\text{Eq.}}$ [K]	$ \Delta T^* $ %
YCBCZO (x=0,2; y=0)	$p = 0,115$	243,9	279,0	14,4
	$p = 0,123$	224,4	258,1	15,0
	$p = 0,131$	205,5	233,3	13,5
	$p = 0,139$	186,7	211,6	13,3
	$p = 0,147$	167,8	191,3	14,0
	$p = 0,155$	148,9	169,0	13,5
	$p = 0,163$	130,0	147,8	13,7
	$p = 0,170$	114,2	136,4	19,4
YCBCZO (x=0,2; y=0,04)	$p = 0,139$	196,5	214,5	9,2
	$p = 0,146$	175,2	189,2	8,0
	$p = 0,153$	154,4	163,8	6,1
	$p = 0,160$	133,5	140,7	5,4
	$p = 0,167$	112,7	117,5	4,3
	$p = 0,174$	91,9	101,1	10,1
	$p = 0,181$	71,1	77,1	8,4
	$p = 0,184$	62,9	68,3	8,6
LSHCO (^{16}O)	x=0,11	82,2	69,1	15,9
	x=0,15	61,0	64,6	5,9
	x=0,20	49,2	54,0	9,8
	x=0,25	46,5	-	-
LSHCO (^{18}O)	x=0,11	103,5	95,9	7,3
	x=0,15	70,0	69,9	0,1
	x=0,20	53,7	56,6	5,4
	x=0,25	48,4	-	-

Podsumowanie wyników zawartych w rozprawie doktorskiej

W rozprawie doktorskiej wyznaczono właściwości termodynamiczne stanu nadprzewodzącego, indukowanego przez oddziaływanie elektron-fonon oraz elektron-elektron-fonon w wybranych układach fizycznych. Szczególną uwagę zwrócono na materiały, które mogą osiągać wysoką wartość temperatury krytycznej. Szczegółowe rachunki przeprowadzono w ramach formalizmu Eliashberga, który został omówiony w rozdziale trzecim jako główne narzędzie służące do opisu wysokotemperaturowego stanu nadprzewodzącego, indukowanego przez oddziaływanie elektron-fonon. Wstępne rozważania zilustrowano na przykładzie kondensatu nadprzewodzącego, tworzącego się w fosforze znajdującym się pod działaniem wysokiego ciśnienia: $p \in \{20, 30, 40, 70\}$ GPa. W odniesieniu do badanego układu fizycznego stwierdzono, że niezbyt wysokie wartości stałej sprzężenia elektron-fonon oraz silne oddziaływania deparujące odpowiedzialne są za niskie wartości temperatury krytycznej. Ponadto wykazano, że nieznaczne efekty retardacyjne i silno-sprężeniowe nie powodują istotnych odstępstw wartości pozostałych parametrów termodynamicznych od wartości przewidywanych przez teorię BCS.

W rozdziale czwartym rozprawy szczegółowo omówiono właściwości termodynamiczne metalicznego atomowego wodoru pod ciśnieniem 802 GPa. W szczególności, w ramach klasycznego formalizmu Eliashberga, dokładnie przewidziano wartość temperatury krytycznej ($T_C \in \langle 259,4; 332,7 \rangle$ K) oraz wartości parametru porządku ($\Delta(0) \in \langle 50,4; 67,3 \rangle$ meV) dla szerokiego zakresu pseudopotencjału kulombowskiego ($\mu^* \in \langle 0,1; 0,2 \rangle$). Obliczono również wartości bezwymiarowych parametrów: $R_\Delta(\mu^*) \in \langle 4,51; 4,70 \rangle$, $R_H(\mu^*) \in \langle 0,130; 0,132 \rangle$ oraz $R_C(\mu^*) \in \langle 2,50; 2,57 \rangle$. Stwierdzono, że występowanie znacznych efektów retardacyjnych i silno-sprężeniowych powoduje dużą różnicę pomiędzy uzyskanymi rezultatami a przewidywaniami klasycznej teorii BCS.

W kolejnym rozdziale przedyskutowano możliwość występowania stanu nadprzewodzącego w planetach *gigantach*, zbudowanych przede wszystkim z wodoru. W tym celu wyznaczono właściwości termodynamiczne stanu nadprzewodzącego, indukującego się w metalicznym wodorze pod działaniem ciśnienia 3500 GPa. Rozpatrywana wartość ciśnienia reprezentuje skrajne ciśnienia, jakie działają na metaliczny wodór, znajdujący się w pobliżu jądra planety o rozmiarach zbliżonych do rozmiarów Jowisza. Ponadto dla $p = 3500$ GPa stan nadprzewodzący posiada jedną z najwyższych wartości tempe-

ratury krytycznej. Odpowiednie obliczenia przeprowadzono przy użyciu klasycznego formalizmu Eliashberga. Pod uwagę wzięto szeroki zakres pseudopotencjału kulombowskiego ($\mu^* \in \langle 0,1; 0,3 \rangle$). Stwierdzono, że temperatura krytyczna zmienia się od 312 K do 447 K w zależności od przyjętej wartości pseudopotencjału kulombowskiego. Ponadto pozostałe wielkości termodynamiczne, takie jak ciepło właściwe stanu nadprzewodzącego, parametr porządku i termodynamiczne pole krytyczne, bardzo istotnie odbiegają od przewidywań klasycznej teorii BCS. Różnice pomiędzy przewidywaniami teorii Eliashberga a teorią BCS wynikają z istnienia znacznych efektów retardacyjnych i silno-sprężeniowych w fazie nadprzewodzącej wodoru.

Na podstawie wyznaczonych funkcji $T_C(\mu^*)$ oraz literaturowych wartości temperatury krytycznej, oszacowanych dla niższych ciśnień, scharakteryzowano proces indukcji stanu nadprzewodzącego we wnętrzu planet typu *zimny* Jowisz. Zwrócono uwagę, że ze względu na powolny proces stygnięcia planet olbrzymów w późniejszym etapie ich ewolucji termicznej stan nadprzewodzący w tego typu ciałach niebieskich pojawi się w okresie poprzedzającym śmierć termiczną Wszechświata. Dodatkowo wykazano, że *zimny* Jowisz, posiadający niezerową prędkość obrotu wokół własnej osi, będzie źródłem bardzo słabego pola magnetycznego o indukcji rzędu 10^{-11} Gs.

W rozdziale szóstym opisano właściwości wysokotemperaturowego stanu nadprzewodzącego, indukującego się w miedzianach. Rozważania oparto na hamiltonianie modelującym efektywne oddziaływanie elektron-fonon i elektron-elektron-fonon. W pierwszym kroku, w przybliżeniu dimerowym, uzasadniono matematycznie postać rozpatrywanego operatora. Następnie, wykorzystując skalarne funkcje Greena, w ramach uogólnionego formalizmu Eliashberga, wyprowadzono równania termodynamiczne, determinujące funkcję parametru porządku, czynnik renormalizujący funkcję falową i funkcję przesunięcia energii. Wykazano, że uproszczona postać równań Eliashberga, sprowadzająca się do równania całkowitego na parametr porządku uogólnia wyniki, które można otrzymać przy użyciu transformacji kanonicznej. Stąd wysnuto wniosek, że otrzymany model poprawnie wiąże ze sobą eksperymentalne wartości temperatury krytycznej, temperatury Nernsta i parametru porządku w temperaturze zera Kelvinów. Równanie na parametr porządku, wynikające z uproszczonych równań Eliashberga, jest o tyle istotne, że pozwala na wyprowadzenie analitycznych wzorów na podstawowe parametry termodynamiczne stanu nadprzewodzącego (temperatura krytyczna, temperatura Nernsta i parametr porządku). Na podstawie powyższych wzorów udało się uzyskać diagram wiążący T_C i T^{**} , którego poprawność potwierdzają istniejące dane eksperymentalne. Następnie wyznaczono ograniczenie na maksymalne wartości temperatury Nernsta dla bardzo niskich T_C oraz ograniczenie od dołu dla T^{**} , występujące dla temperatur krytycznych wyższych niż 150 K.

Analiza przeprowadzona na poziomie równań Eliashberga pozwoliła wyjaśnić bardziej złożone właściwości wysokotemperaturowego stanu nadprzewodzącego. W szczególności stwierdzono, że eksperymentalna zależność parametru porządku od dotowania może być odtworzona dla odpowiednio dużej wartości potencjału EEF. Równania Eliashberga po-

prawnie opisują również rodzaj przejścia fazowego stan normalny - stan nadprzewodzący. Ciekawy wynik otrzymano przy próbie zbadania pochodzenia szczeliny energetycznej w elektronowej gęstości stanów. Otrzymane wyniki dowodzą, że szczelina energetyczna jest indukowana przez diagonalne elementy macierzy energii własnej (Z i χ), które związane są z anomalnym stanem normalnym. Jawny wkład do przebiegu elektronowej gęstości stanów, pochodzący od stanu nadprzewodzącego, okazuje się być pomijalnie mały.

W ostatnim rozdziale rozprawy doktorskiej omówiono wpływ gęstości dziur, nieporządku między- i wewnątrzpłaszczyznowego oraz masy izotopowej tlenu na wartość przerwy energetycznej w nadprzewodnikach YCBCZO i LSHCO. Stwierdzono, że niezależnie od rodzaju badanego materiału przerwa energetyczna jest ściśle skorelowana z temperaturą pseudoszczeliny, natomiast brak istotnej korelacji pomiędzy $2\Delta(0)$ a temperaturą krytyczną. Uzyskane rezultaty oznaczają, że wartość stosunku R_{Δ} może się bardzo zmieniać w zależności od odstępstw od wyjściowego składu chemicznego. Z drugiej strony zmiany wartości parametru R_{Δ^*} będą raczej niewielkie.

Dodatek A

Dyskusja oddziaływania elektron-fonon i elektron-elektron-fonon: przybliżenie dimerowe

Zazwyczaj właściwości silnie skorelowanego układu elektronowego, dodatkowo sprzężonego z drganiami sieci krystalicznej, wyznacza się przy pomocy efektywnego modelu elektronowego (fononowe stopnie swobody można wyrugować na przykład przy pomocy transformacji Langa-Firsova [171]). Uzyskany model elektronowy może być punktem wyjścia dla hamiltonianu, w którym ponownie odtwarza się sprzężenie elektronowo-fononowe. Jest to oczywiście sprzężenie efektywne, które wynika z jawnej zależności parametrów modelu elektronowego od wzajemnej odległości międzyjonowej (R). Należy podkreślić, że efektywne sprzężenie elektron-fonon różni się istotnie od wyjściowego oddziaływania, występującego pomiędzy elektronami a drganiami sieci krystalicznej, gdyż zawiera ono niekonwencjonalne człony powiązane ze wszystkimi istotnymi parametrami modelu elektronowego.

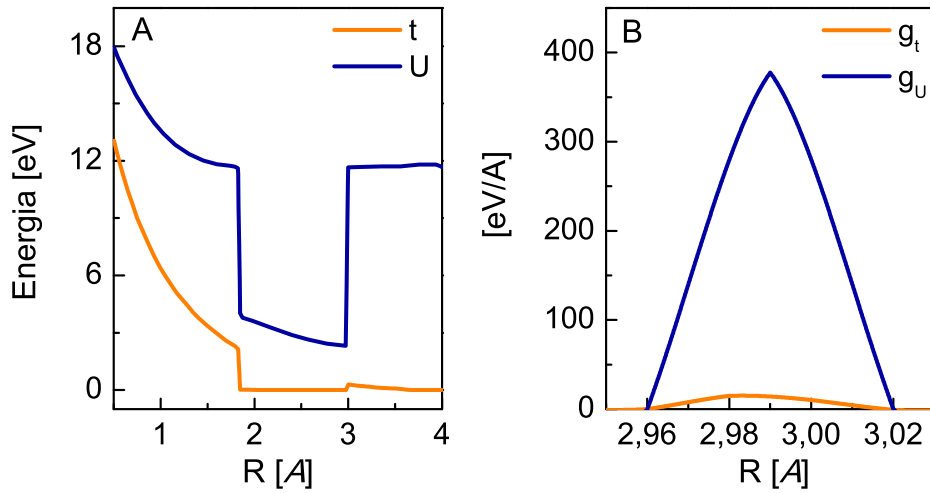
Z uwagi na złożoność matematyczną omawianego zagadnienia, szczegółowe rozważania ograniczono do przypadku dimera. Uzyskane wyniki pozwoliły jednak uzasadnić człony oddziaływania w hamiltonianie (6.1). Należy wziąć pod uwagę operator postaci:

$H_{\text{dim}} \equiv H_{\text{dim}}^{\text{E}} + H_{\text{dim}}^{\text{F}} + H_{\text{dim}}^{\text{EF}}$, który był analizowany w pracy [172]. Część elektronowa uwzględnia wszystkie wyrazy jedno- i dwuczłonowe, w których parametry modelowane są przez orbital gaussowski:

$$\begin{aligned} H_{\text{dim}}^{\text{E}} &= \epsilon'_0 \sum_{\sigma} (n_{1\sigma} + n_{2\sigma}) - \sum_{\sigma} \left[t' - X' (n_{1-\sigma} + n_{2-\sigma}) \right] \left(c_{1\sigma}^{\dagger} c_{2\sigma} + H.c. \right) \quad (7.17) \\ &+ U' \sum_{j=1,2} n_{j\uparrow} n_{j\downarrow} + V' n_1 n_2 - 2J'_z S_1^z S_2^z - J'_{xy} (S_1^+ S_2^- + H.c.) \\ &+ P' \left(c_{1\uparrow}^{\dagger} c_{1\downarrow}^{\dagger} c_{2\downarrow} c_{2\uparrow} + H.c. \right), \end{aligned}$$

gdzie parametry ϵ'_0 , t' , X' , U' , V' oraz $P' = J'_z = J'_{xy}$ zostały zdefiniowane w pracy [60]; $H_{\text{dim}}^{\text{F}}$ jest członem nieoddziałujących fononów, a $H_{\text{dim}}^{\text{EF}}$ opisuje sprzężenie elektron-fonon typu Holstein'a.

W pracy [172] wykazano, że po wyeliminowaniu fononowych stopni swobody przy po-



Rysunek 7.5: (A) Całka przeskoku i naważłowe odpychanie kulombowskie w funkcji odległości międzyjonowej [172]. (B) Stała sprzężenia elektron-fonon i stała sprzężenia elektron-elektron-fonon w funkcji odległości międzyjonowej [139].

mocy transformacji kanonicznej Langa-Firsova oraz fonowej funkcji falowej, dwa najbardziej znaczące wyrazy jedno- i dwuciałowe rozważanego hamiltonianu (całka przeskoku i naważłowe odpychanie kulombowskie) przyjmują postać:

$$t \equiv \eta_1 t', \quad \text{oraz} \quad U \equiv U' - \eta_2, \quad (7.18)$$

gdzie: $\eta_1 \equiv \exp(-2\alpha_0^2 \gamma_1^2 e^{-4\gamma_2})$ oraz $\eta_2 \equiv 2\omega_0 \alpha_0^2 [1 + \gamma_1(2 - \gamma_1)]$. Symbole α_0 , γ_1 oraz γ_2 oznaczają odpowiednio: stosunek stałej sprzężenia elektron-fonon do fononowej energii Einsteina, parametr wariacyjny transformacji Langa-Firsova oraz parametr wariacyjny fononowej funkcji falowej. W rozpatrywanym przypadku całka przeskoku t' i naważłowe odpychanie U' mogą zostać obliczone przy pomocy wzorów (układ jednostek atomowych):

$$t' = \frac{1}{2} \left(\frac{R^2 \gamma_3^4 S}{1 - S^2} \right) + \left(\frac{2\gamma_3 \sqrt{2/\pi}}{1 - S^2} \right) [2SF(R^2 \gamma_3^2 / 2) - S - SF(2R^2 \gamma_3^2)] \quad (7.19)$$

oraz

$$U' = \left(\frac{\gamma_3 / \sqrt{\pi}}{(1 - S^2)^2} \right) [2 - S^2 + 2S^4 + S^2 F(\gamma_3^2 R^2) - 4S^2 F(\gamma_3^2 R^2 / 4)], \quad (7.20)$$

gdzie γ_3 reprezentuje parametr wariacyjny znormalizowanego orbitalu gaussowskiego ($\phi_j(\mathbf{r}) \equiv (2\gamma_3^2/\pi)^{3/4} \exp[-\gamma_3^2(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)^2]$), S to całka nakrywania oraz $F(z) \equiv z^{-1/2} \text{Erf}(z^{1/2})$.

Opierając się na zaprezentowanych rezultatach łatwo można zauważyć, że po minimalizacji energii całkowitej układu efektywne parametry t i U (dla zadanych z góry α_0 i ω_0) są tylko funkcjami R . Przyjmując wartości $\alpha_0 = 470$ meV i $\omega_0 = 100$ meV (rząd wartości charakterystyczny dla wysokotemperaturowego stanu nadprzewodzącego) można wykazać,

że w przebiegach funkcji $t(R)$ i $U(R)$ występują skoki [172] (patrz również rysunek 7.5 (A)). Biorąc pod uwagę interesujące wartości fizyczne parametrów ($t \simeq 250$ meV oraz $U \in \langle \sim 2, \sim 10 \rangle$ eV), stwierdzono, że skoki t i U , występujące w przybliżeniu dimerowym dla $R \simeq 3A$ ($A = 10^{-10}$ m), są przyczyną istnienia wysokich wartości efektywnych stałych sprzężenia elektron-fonon i elektron-elektron-fonon ($g_t \equiv \delta t(R)/\delta R$ oraz $g_U \equiv \delta U(R)/\delta R$). Przy czym g_U jest znacznie większe niż g_t (rysunek 7.5 (B)). Stąd najbardziej znaczące człony oddziaływania typu elektronowo-fononowego (w reprezentacji pędowej) mają postać taką, jak prezentują wzory (6.3) i (6.4).

Dodatek B

Skalarne energie własne

W dodatku zaprezentowano jawną postać skalnych energii własnych:

$$\begin{aligned}
 m_{\mathbf{k}}^{(A)}(i\omega_n) &\equiv \sum_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} v_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{(1)}(\mathbf{q}) v_{\mathbf{k}}^{(1)}(\mathbf{q}') \ll c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\uparrow} \phi_{\mathbf{q}} | c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'\uparrow}^\dagger \phi_{\mathbf{q}'} \gg_{i\omega_n} & (7.21) \\
 + \sum_{\mathbf{k}'_2 \mathbf{q}\mathbf{q}'\mathbf{l}'} v_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{(1)}(\mathbf{q}) v_{\mathbf{k},\mathbf{k}'_2}^{(2)}(\mathbf{q}',\mathbf{l}') &\ll c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\uparrow} \phi_{\mathbf{q}} | c_{\mathbf{k}-\mathbf{l}'\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'_2+\mathbf{l}'+\mathbf{q}'\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'_2\downarrow} \phi_{\mathbf{q}'} \gg_{i\omega_n} \\
 + \sum_{\mathbf{k}'_1 \mathbf{q}\mathbf{q}'\mathbf{l}'} v_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{(1)}(\mathbf{q}) v_{\mathbf{k}'_1,\mathbf{k}}^{(2)}(\mathbf{q}',\mathbf{l}') &\ll c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\uparrow} \phi_{\mathbf{q}} | c_{\mathbf{k}'_1-\mathbf{l}'\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'_1\downarrow} c_{\mathbf{k}+\mathbf{l}'+\mathbf{q}'\uparrow}^\dagger \phi_{\mathbf{q}'} \gg_{i\omega_n} \\
 + \sum_{\mathbf{k}_2 \mathbf{q}\mathbf{q}'\mathbf{l}} v_{\mathbf{k}+\mathbf{l},\mathbf{k}_2}^{(2)}(\mathbf{q},\mathbf{l}) v_{\mathbf{k}}^{(1)}(\mathbf{q}') &\ll c_{\mathbf{k}+\mathbf{l}\uparrow} c_{\mathbf{k}_2+\mathbf{l}+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_2\downarrow} \phi_{\mathbf{q}} | c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'\uparrow}^\dagger \phi_{\mathbf{q}'} \gg_{i\omega_n} \\
 + \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{q}\mathbf{q}'\mathbf{l}} v_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}-\mathbf{l}-\mathbf{q}}^{(2)}(\mathbf{q},\mathbf{l}) v_{\mathbf{k}}^{(1)}(\mathbf{q}') &\ll c_{\mathbf{k}_1-\mathbf{l}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_1\downarrow} c_{\mathbf{k}-\mathbf{l}-\mathbf{q}\uparrow} \phi_{\mathbf{q}} | c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'\uparrow}^\dagger \phi_{\mathbf{q}'} \gg_{i\omega_n} \\
 + \sum_{\mathbf{k}_2 \mathbf{k}'_2 \mathbf{q}\mathbf{q}'\mathbf{l}\mathbf{l}'} v_{\mathbf{k}+\mathbf{l},\mathbf{k}_2}^{(2)}(\mathbf{q},\mathbf{l}) v_{\mathbf{k},\mathbf{k}'_2}^{(2)}(\mathbf{q}',\mathbf{l}') &\ll c_{\mathbf{k}+\mathbf{l}\uparrow} c_{\mathbf{k}_2+\mathbf{l}+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_2\downarrow} \phi_{\mathbf{q}} | c_{\mathbf{k}-\mathbf{l}'\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'_2+\mathbf{l}'+\mathbf{q}'\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'_2\downarrow} \phi_{\mathbf{q}'} \gg_{i\omega_n} \\
 + \sum_{\mathbf{k}'_1 \mathbf{k}_2 \mathbf{q}\mathbf{q}'\mathbf{l}\mathbf{l}'} v_{\mathbf{k}+\mathbf{l},\mathbf{k}_2}^{(2)}(\mathbf{q},\mathbf{l}) v_{\mathbf{k}'_1,\mathbf{k}}^{(2)}(\mathbf{q}',\mathbf{l}') &\ll c_{\mathbf{k}+\mathbf{l}\uparrow} c_{\mathbf{k}_2+\mathbf{l}+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_2\downarrow} \phi_{\mathbf{q}} | c_{\mathbf{k}'_1-\mathbf{l}'\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'_1\downarrow} c_{\mathbf{k}+\mathbf{l}'+\mathbf{q}'\uparrow}^\dagger \phi_{\mathbf{q}'} \gg_{i\omega_n} \\
 + \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}'_2 \mathbf{q}\mathbf{q}'\mathbf{l}\mathbf{l}'} v_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}-\mathbf{l}-\mathbf{q}}^{(2)}(\mathbf{q},\mathbf{l}) v_{\mathbf{k},\mathbf{k}'_2}^{(2)}(\mathbf{q}',\mathbf{l}') &\ll c_{\mathbf{k}_1-\mathbf{l}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_1\downarrow} c_{\mathbf{k}-\mathbf{l}-\mathbf{q}\uparrow} \phi_{\mathbf{q}} | c_{\mathbf{k}-\mathbf{l}'\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'_2+\mathbf{l}'+\mathbf{q}'\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'_2\downarrow} \phi_{\mathbf{q}'} \gg_{i\omega_n} \\
 + \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}'_1 \mathbf{q}\mathbf{q}'\mathbf{l}\mathbf{l}'} v_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}-\mathbf{l}-\mathbf{q}}^{(2)}(\mathbf{q},\mathbf{l}) v_{\mathbf{k}'_1,\mathbf{k}}^{(2)}(\mathbf{q}',\mathbf{l}') &\ll c_{\mathbf{k}_1-\mathbf{l}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_1\downarrow} c_{\mathbf{k}-\mathbf{l}-\mathbf{q}\uparrow} \phi_{\mathbf{q}} | c_{\mathbf{k}'_1-\mathbf{l}'\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'_1\downarrow} c_{\mathbf{k}+\mathbf{l}'+\mathbf{q}'\uparrow}^\dagger \phi_{\mathbf{q}'} \gg_{i\omega_n},
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 m_{\mathbf{k}}^{(B)}(i\omega_n) &\equiv - \sum_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} v_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{(1)}(\mathbf{q}) v_{-\mathbf{k}-\mathbf{q}'}^{(1)}(\mathbf{q}') \ll c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\uparrow} \phi_{\mathbf{q}} | c_{-\mathbf{k}-\mathbf{q}'\downarrow} \phi_{\mathbf{q}'} \gg_{i\omega_n} \quad (7.22) \\
 - \sum_{\mathbf{k}'_2 \mathbf{q}\mathbf{q}'\mathbf{l}'} v_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{(1)}(\mathbf{q}) v_{-\mathbf{k}+\mathbf{l}',\mathbf{k}'_2}^{(2)}(\mathbf{q}',\mathbf{l}') &\ll c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\uparrow} \phi_{\mathbf{q}} | c_{-\mathbf{k}+\mathbf{l}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'_2+\mathbf{l}'+\mathbf{q}'\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'_2\uparrow} \phi_{\mathbf{q}'} \gg_{i\omega_n} \\
 - \sum_{\mathbf{k}'_1 \mathbf{q}\mathbf{q}'\mathbf{l}'} v_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{(1)}(\mathbf{q}) v_{\mathbf{k}'_1,-\mathbf{k}-\mathbf{l}'-\mathbf{q}'}^{(2)}(\mathbf{q}',\mathbf{l}') &\ll c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\uparrow} \phi_{\mathbf{q}} | c_{\mathbf{k}'_1-\mathbf{l}'\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'_1\uparrow} c_{-\mathbf{k}-\mathbf{l}'-\mathbf{q}'\downarrow} \phi_{\mathbf{q}'} \gg_{i\omega_n} \\
 - \sum_{\mathbf{k}_2 \mathbf{q}\mathbf{q}'\mathbf{l}} v_{\mathbf{k}+\mathbf{l},\mathbf{k}_2}^{(2)}(\mathbf{q},\mathbf{l}) v_{-\mathbf{k}-\mathbf{q}'}^{(1)}(\mathbf{q}') &\ll c_{\mathbf{k}+\mathbf{l}\uparrow} c_{\mathbf{k}_2+\mathbf{l}+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_2\downarrow} \phi_{\mathbf{q}} | c_{-\mathbf{k}-\mathbf{q}'\downarrow} \phi_{\mathbf{q}'} \gg_{i\omega_n} \\
 - \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{q}\mathbf{q}'\mathbf{l}} v_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}-\mathbf{l}-\mathbf{q}}^{(2)}(\mathbf{q},\mathbf{l}) v_{-\mathbf{k}-\mathbf{q}'}^{(1)}(\mathbf{q}') &\ll c_{\mathbf{k}_1-\mathbf{l}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_1\downarrow} c_{\mathbf{k}-\mathbf{l}-\mathbf{q}\uparrow} \phi_{\mathbf{q}} | c_{-\mathbf{k}-\mathbf{q}'\downarrow} \phi_{\mathbf{q}'} \gg_{i\omega_n} \\
 - \sum_{\mathbf{k}_2 \mathbf{k}'_2 \mathbf{q}\mathbf{q}'\mathbf{l}\mathbf{l}'} v_{\mathbf{k}+\mathbf{l},\mathbf{k}_2}^{(2)}(\mathbf{q},\mathbf{l}) v_{-\mathbf{k}+\mathbf{l}',\mathbf{k}'_2}^{(2)}(\mathbf{q}',\mathbf{l}') \\
 \times \ll c_{\mathbf{k}+\mathbf{l}\uparrow} c_{\mathbf{k}_2+\mathbf{l}+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_2\downarrow} \phi_{\mathbf{q}} | c_{-\mathbf{k}+\mathbf{l}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'_2+\mathbf{l}'+\mathbf{q}'\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'_2\uparrow} \phi_{\mathbf{q}'} \gg_{i\omega_n} \\
 - \sum_{\mathbf{k}'_1 \mathbf{k}_2 \mathbf{q}\mathbf{q}'\mathbf{l}\mathbf{l}'} v_{\mathbf{k}+\mathbf{l},\mathbf{k}_2}^{(2)}(\mathbf{q},\mathbf{l}) v_{\mathbf{k}'_1,-\mathbf{k}-\mathbf{l}'-\mathbf{q}'}^{(2)}(\mathbf{q}',\mathbf{l}') \\
 \times \ll c_{\mathbf{k}+\mathbf{l}\uparrow} c_{\mathbf{k}_2+\mathbf{l}+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_2\downarrow} \phi_{\mathbf{q}} | c_{\mathbf{k}'_1-\mathbf{l}'\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'_1\uparrow} c_{-\mathbf{k}-\mathbf{l}'-\mathbf{q}'\downarrow} \phi_{\mathbf{q}'} \gg_{i\omega_n} \\
 - \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}'_2 \mathbf{q}\mathbf{q}'\mathbf{l}\mathbf{l}'} v_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}-\mathbf{l}-\mathbf{q}}^{(2)}(\mathbf{q},\mathbf{l}) v_{-\mathbf{k}+\mathbf{l}',\mathbf{k}'_2}^{(2)}(\mathbf{q}',\mathbf{l}') \\
 \times \ll c_{\mathbf{k}_1-\mathbf{l}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_1\downarrow} c_{\mathbf{k}-\mathbf{l}-\mathbf{q}\uparrow} \phi_{\mathbf{q}} | c_{-\mathbf{k}+\mathbf{l}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'_2+\mathbf{l}'+\mathbf{q}'\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'_2\uparrow} \phi_{\mathbf{q}'} \gg_{i\omega_n} \\
 - \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}'_1 \mathbf{q}\mathbf{q}'\mathbf{l}\mathbf{l}'} v_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}-\mathbf{l}-\mathbf{q}}^{(2)}(\mathbf{q},\mathbf{l}) v_{\mathbf{k}'_1,-\mathbf{k}-\mathbf{l}'-\mathbf{q}'}^{(2)}(\mathbf{q}',\mathbf{l}') \\
 \times \ll c_{\mathbf{k}_1-\mathbf{l}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_1\downarrow} c_{\mathbf{k}-\mathbf{l}-\mathbf{q}\uparrow} \phi_{\mathbf{q}} | c_{\mathbf{k}'_1-\mathbf{l}'\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'_1\uparrow} c_{-\mathbf{k}-\mathbf{l}'-\mathbf{q}'\downarrow} \phi_{\mathbf{q}'} \gg_{i\omega_n},
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
m_{\mathbf{k}}^{(C)}(i\omega_n) &\equiv - \sum_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} v_{-\mathbf{k}}^{(1)}(\mathbf{q}) v_{\mathbf{k}}^{(1)}(\mathbf{q}') \ll c_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger \phi_{\mathbf{q}} | c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'\uparrow}^\dagger \phi_{\mathbf{q}'} \gg_{i\omega_n} \quad (7.23) \\
&- \sum_{\mathbf{k}_2\mathbf{q}\mathbf{q}'\mathbf{l}'} v_{-\mathbf{k}}^{(1)}(\mathbf{q}) v_{\mathbf{k},\mathbf{k}_2}^{(2)}(\mathbf{q}',\mathbf{l}') \ll c_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger \phi_{\mathbf{q}} | c_{\mathbf{k}-\mathbf{l}'\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_2+\mathbf{l}'+\mathbf{q}'\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_2\downarrow} \phi_{\mathbf{q}'} \gg_{i\omega_n} \\
&- \sum_{\mathbf{k}'\mathbf{q}\mathbf{q}'\mathbf{l}'} v_{-\mathbf{k}}^{(1)}(\mathbf{q}) v_{\mathbf{k}',\mathbf{k}}^{(2)}(\mathbf{q}',\mathbf{l}') \ll c_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger \phi_{\mathbf{q}} | c_{\mathbf{k}'-\mathbf{l}'\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{l}'+\mathbf{q}'\uparrow}^\dagger \phi_{\mathbf{q}'} \gg_{i\omega_n} \\
&- \sum_{\mathbf{k}_2\mathbf{q}\mathbf{q}'\mathbf{l}} v_{-\mathbf{k},\mathbf{k}_2}^{(2)}(\mathbf{q},\mathbf{l}) v_{\mathbf{k}}^{(1)}(\mathbf{q}') \ll c_{-\mathbf{k}-\mathbf{l}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_2+\mathbf{l}+\mathbf{q}'\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_2\uparrow} \phi_{\mathbf{q}} | c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'\uparrow}^\dagger \phi_{\mathbf{q}'} \gg_{i\omega_n} \\
&- \sum_{\mathbf{k}_1\mathbf{q}\mathbf{q}'\mathbf{l}} v_{\mathbf{k}_1,-\mathbf{k}}^{(2)}(\mathbf{q},\mathbf{l}) v_{\mathbf{k}}^{(1)}(\mathbf{q}') \ll c_{\mathbf{k}_1-\mathbf{l}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_1\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}+\mathbf{l}+\mathbf{q}'\downarrow}^\dagger \phi_{\mathbf{q}} | c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'\uparrow}^\dagger \phi_{\mathbf{q}'} \gg_{i\omega_n} \\
&- \sum_{\mathbf{k}_2\mathbf{k}'_2\mathbf{q}\mathbf{q}'\mathbf{l}\mathbf{l}'} v_{-\mathbf{k},\mathbf{k}_2}^{(2)}(\mathbf{q},\mathbf{l}) v_{\mathbf{k},\mathbf{k}'_2}^{(2)}(\mathbf{q}',\mathbf{l}') \\
&\times \ll c_{-\mathbf{k}-\mathbf{l}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_2+\mathbf{l}+\mathbf{q}'\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_2\uparrow} \phi_{\mathbf{q}} | c_{\mathbf{k}-\mathbf{l}'\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_2+\mathbf{l}'+\mathbf{q}'\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_2\downarrow} \phi_{\mathbf{q}'} \gg_{i\omega_n} \\
&- \sum_{\mathbf{k}'_1\mathbf{k}_2\mathbf{q}\mathbf{q}'\mathbf{l}\mathbf{l}'} v_{-\mathbf{k},\mathbf{k}_2}^{(2)}(\mathbf{q},\mathbf{l}) v_{\mathbf{k}'_1,\mathbf{k}}^{(2)}(\mathbf{q}',\mathbf{l}') \\
&\times \ll c_{-\mathbf{k}-\mathbf{l}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_2+\mathbf{l}+\mathbf{q}'\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_2\uparrow} \phi_{\mathbf{q}} | c_{\mathbf{k}'_1-\mathbf{l}'\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'_1\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{l}'+\mathbf{q}'\uparrow}^\dagger \phi_{\mathbf{q}'} \gg_{i\omega_n} \\
&- \sum_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}'_2\mathbf{q}\mathbf{q}'\mathbf{l}\mathbf{l}'} v_{\mathbf{k}_1,-\mathbf{k}}^{(2)}(\mathbf{q},\mathbf{l}) v_{\mathbf{k},\mathbf{k}'_2}^{(2)}(\mathbf{q}',\mathbf{l}') \\
&\times \ll c_{\mathbf{k}_1-\mathbf{l}'\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_1\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}+\mathbf{l}+\mathbf{q}'\downarrow}^\dagger \phi_{\mathbf{q}} | c_{\mathbf{k}-\mathbf{l}'\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_2+\mathbf{l}'+\mathbf{q}'\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_2\downarrow} \phi_{\mathbf{q}'} \gg_{i\omega_n} \\
&- \sum_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}'_1\mathbf{q}\mathbf{q}'\mathbf{l}\mathbf{l}'} v_{\mathbf{k}_1,-\mathbf{k}}^{(2)}(\mathbf{q},\mathbf{l}) v_{\mathbf{k}'_1,\mathbf{k}}^{(2)}(\mathbf{q}',\mathbf{l}') \\
&\times \ll c_{\mathbf{k}_1-\mathbf{l}'\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_1\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}+\mathbf{l}+\mathbf{q}'\downarrow}^\dagger \phi_{\mathbf{q}} | c_{\mathbf{k}'_1-\mathbf{l}'\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'_1\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{l}'+\mathbf{q}'\uparrow}^\dagger \phi_{\mathbf{q}'} \gg_{i\omega_n},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 m_{\mathbf{k}}^{(D)}(i\omega_n) &\equiv \sum_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} v_{-\mathbf{k}}^{(1)}(\mathbf{q}) v_{-\mathbf{k}-\mathbf{q}'}^{(1)}(\mathbf{q}') \ll c_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger \phi_{\mathbf{q}} | c_{-\mathbf{k}-\mathbf{q}'\downarrow} \phi_{\mathbf{q}'} \gg_{i\omega_n} \quad (7.24) \\
 + \sum_{\mathbf{k}'_2 \mathbf{q}\mathbf{q}'\mathbf{l}'} v_{-\mathbf{k}}^{(1)}(\mathbf{q}) v_{-\mathbf{k}+\mathbf{l}',\mathbf{k}'_2}^{(2)}(\mathbf{q}',\mathbf{l}') &\ll c_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger \phi_{\mathbf{q}} | c_{-\mathbf{k}+\mathbf{l}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'_2+\mathbf{l}'+\mathbf{q}'\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'_2\uparrow} \phi_{\mathbf{q}'} \gg_{i\omega_n} \\
 + \sum_{\mathbf{k}'_1 \mathbf{q}\mathbf{q}'\mathbf{l}'} v_{-\mathbf{k}}^{(1)}(\mathbf{q}) v_{\mathbf{k}'_1,-\mathbf{k}-\mathbf{l}'-\mathbf{q}'}^{(2)}(\mathbf{q}',\mathbf{l}') &\ll c_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger \phi_{\mathbf{q}} | c_{\mathbf{k}'_1-\mathbf{l}'\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'_1\uparrow} c_{-\mathbf{k}-\mathbf{l}'-\mathbf{q}'\downarrow} \phi_{\mathbf{q}'} \gg_{i\omega_n} \\
 + \sum_{\mathbf{k}_2 \mathbf{q}\mathbf{q}'\mathbf{l}} v_{-\mathbf{k},\mathbf{k}_2}^{(2)}(\mathbf{q},\mathbf{l}) v_{-\mathbf{k}-\mathbf{q}'}^{(1)}(\mathbf{q}') &\ll c_{-\mathbf{k}-\mathbf{l}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_2+\mathbf{l}+\mathbf{q}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_2\uparrow} \phi_{\mathbf{q}} | c_{-\mathbf{k}-\mathbf{q}'\downarrow} \phi_{\mathbf{q}'} \gg_{i\omega_n} \\
 + \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{q}\mathbf{q}'\mathbf{l}} v_{\mathbf{k}_1,-\mathbf{k}}^{(2)}(\mathbf{q},\mathbf{l}) v_{-\mathbf{k}-\mathbf{q}'}^{(1)}(\mathbf{q}') &\ll c_{\mathbf{k}_1-\mathbf{l}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_1\uparrow} c_{-\mathbf{k}+\mathbf{l}+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger \phi_{\mathbf{q}} | c_{-\mathbf{k}-\mathbf{q}'\downarrow} \phi_{\mathbf{q}'} \gg_{i\omega_n} \\
 + \sum_{\mathbf{k}_2 \mathbf{k}'_2 \mathbf{q}\mathbf{q}'\mathbf{l}\mathbf{l}'} v_{-\mathbf{k},\mathbf{k}_2}^{(2)}(\mathbf{q},\mathbf{l}) v_{-\mathbf{k}+\mathbf{l}',\mathbf{k}'_2}^{(2)}(\mathbf{q}',\mathbf{l}') \\
 \times \ll c_{-\mathbf{k}-\mathbf{l}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_2+\mathbf{l}+\mathbf{q}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_2\uparrow} \phi_{\mathbf{q}} | c_{-\mathbf{k}+\mathbf{l}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'_2+\mathbf{l}'+\mathbf{q}'\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'_2\uparrow} \phi_{\mathbf{q}'} \gg_{i\omega_n} \\
 + \sum_{\mathbf{k}'_1 \mathbf{k}_2 \mathbf{q}\mathbf{q}'\mathbf{l}\mathbf{l}'} v_{-\mathbf{k},\mathbf{k}_2}^{(2)}(\mathbf{q},\mathbf{l}) v_{\mathbf{k}'_1,-\mathbf{k}-\mathbf{l}'-\mathbf{q}'}^{(2)}(\mathbf{q}',\mathbf{l}') \\
 \times \ll c_{-\mathbf{k}-\mathbf{l}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_2+\mathbf{l}+\mathbf{q}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_2\uparrow} \phi_{\mathbf{q}} | c_{\mathbf{k}'_1-\mathbf{l}'\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'_1\uparrow} c_{-\mathbf{k}-\mathbf{l}'-\mathbf{q}'\downarrow} \phi_{\mathbf{q}'} \gg_{i\omega_n} \\
 + \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}'_2 \mathbf{q}\mathbf{q}'\mathbf{l}\mathbf{l}'} v_{\mathbf{k}_1,-\mathbf{k}}^{(2)}(\mathbf{q},\mathbf{l}) v_{-\mathbf{k}+\mathbf{l}',\mathbf{k}'_2}^{(2)}(\mathbf{q}',\mathbf{l}') \\
 \times \ll c_{\mathbf{k}_1-\mathbf{l}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_1\uparrow} c_{-\mathbf{k}+\mathbf{l}+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger \phi_{\mathbf{q}} | c_{-\mathbf{k}+\mathbf{l}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'_2+\mathbf{l}'+\mathbf{q}'\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'_2\uparrow} \phi_{\mathbf{q}'} \gg_{i\omega_n} \\
 + \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}'_1 \mathbf{q}\mathbf{q}'\mathbf{l}\mathbf{l}'} v_{\mathbf{k}_1,-\mathbf{k}}^{(2)}(\mathbf{q},\mathbf{l}) v_{\mathbf{k}'_1,-\mathbf{k}-\mathbf{l}'-\mathbf{q}'}^{(2)}(\mathbf{q}',\mathbf{l}') \\
 \times \ll c_{\mathbf{k}_1-\mathbf{l}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_1\uparrow} c_{-\mathbf{k}+\mathbf{l}+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger \phi_{\mathbf{q}} | c_{\mathbf{k}'_1-\mathbf{l}'\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'_1\uparrow} c_{-\mathbf{k}-\mathbf{l}'-\mathbf{q}'\downarrow} \phi_{\mathbf{q}'} \gg_{i\omega_n} .
 \end{aligned}$$

Dodatek C

Przybliżona postać funkcji Greena definiujących skalarne energie własne

Skalarne energie własne (równania (7.21)-(7.24)) mają zbyt skomplikowaną postać analityczną, by można było je analizować w sposób ścisły. Z tego powodu funkcje Greena, definiujące energie własne, zostały przybliżone. Odpowiednie rachunki przeprowadzono w reprezentacji czasowej (τ). Związek pomiędzy reprezentacją czasową a reprezentacją energetyczną został omówiony na końcu dodatku.

Przybliżona postać funkcji Greena występujących w energii własnej $m_{\mathbf{k}}^{(A)}(\tau)$:

$$\langle\langle c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\uparrow}\phi_{\mathbf{q}}|c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'\uparrow}^\dagger\phi_{\mathbf{q}'}\rangle\rangle_\tau \simeq -\delta_{-\mathbf{q},\mathbf{q}'} \langle\langle c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\uparrow}|c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\uparrow}^\dagger\rangle\rangle_\tau \langle\langle \phi_{\mathbf{q}}|\phi_{-\mathbf{q}}\rangle\rangle_\tau, \quad (7.25)$$

$$\begin{aligned} & \langle\langle c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\uparrow}\phi_{\mathbf{q}}|c_{\mathbf{k}-1'\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_2+1'+\mathbf{q}'\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_2\downarrow}\phi_{\mathbf{q}'}\rangle\rangle_\tau \simeq -\delta_{1',\mathbf{q}}\delta_{1',-\mathbf{q}'} \langle n_{\mathbf{k}_2'\downarrow} \rangle \\ \times & \langle\langle c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\uparrow}|c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\uparrow}^\dagger\rangle\rangle_\tau \langle\langle \phi_{\mathbf{q}}|\phi_{-\mathbf{q}}\rangle\rangle_\tau, \end{aligned} \quad (7.26)$$

$$\begin{aligned} & \langle\langle c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\uparrow}\phi_{\mathbf{q}}|c_{\mathbf{k}_1-1'\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_1\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}+1'+\mathbf{q}'\uparrow}\phi_{\mathbf{q}'}\rangle\rangle_\tau \simeq -\delta_{-\mathbf{q},\mathbf{q}'}\delta_{1',0} \langle n_{\mathbf{k}_1'\downarrow} \rangle \\ \times & \langle\langle c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\uparrow}|c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\uparrow}^\dagger\rangle\rangle_\tau \langle\langle \phi_{\mathbf{q}}|\phi_{-\mathbf{q}}\rangle\rangle_\tau, \end{aligned} \quad (7.27)$$

$$\begin{aligned} & \langle\langle c_{\mathbf{k}+1\uparrow}c_{\mathbf{k}_2+1+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_2\downarrow}\phi_{\mathbf{q}}|c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'\uparrow}^\dagger\phi_{\mathbf{q}'}\rangle\rangle_\tau \simeq -\delta_{1,\mathbf{q}'}\delta_{1,-\mathbf{q}} \langle n_{\mathbf{k}_2\downarrow} \rangle \\ \times & \langle\langle c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\uparrow}|c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\uparrow}^\dagger\rangle\rangle_\tau \langle\langle \phi_{\mathbf{q}}|\phi_{-\mathbf{q}}\rangle\rangle_\tau, \end{aligned} \quad (7.28)$$

$$\begin{aligned} & \langle\langle c_{\mathbf{k}_1-1\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_1\downarrow} c_{\mathbf{k}-1-\mathbf{q}\uparrow}\phi_{\mathbf{q}}|c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'\uparrow}^\dagger\phi_{\mathbf{q}'}\rangle\rangle_\tau \simeq -\delta_{-\mathbf{q},\mathbf{q}'}\delta_{1,0} \langle n_{\mathbf{k}_1\downarrow} \rangle \\ \times & \langle\langle c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\uparrow}|c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\uparrow}^\dagger\rangle\rangle_\tau \langle\langle \phi_{\mathbf{q}}|\phi_{-\mathbf{q}}\rangle\rangle_\tau, \end{aligned} \quad (7.29)$$

$$\begin{aligned}
& \langle\langle c_{\mathbf{k}+1\uparrow} c_{\mathbf{k}_2+1+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_2\downarrow} \phi_{\mathbf{q}} | c_{\mathbf{k}-1\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_2+1'+\mathbf{q}'\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_2\downarrow} \phi_{\mathbf{q}'} \rangle\rangle_\tau \simeq -\delta_{1,-1'} \quad (7.30) \\
& \times \delta_{1,-\mathbf{q}} \delta_{1',-\mathbf{q}'} \langle n_{\mathbf{k}_2\downarrow} \rangle \langle n_{\mathbf{k}_2'\downarrow} \rangle \langle\langle c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\uparrow} | c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\uparrow}^\dagger \rangle\rangle_\tau \langle\langle \phi_{\mathbf{q}} | \phi_{-\mathbf{q}} \rangle\rangle_\tau,
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \langle\langle c_{\mathbf{k}+1\uparrow} c_{\mathbf{k}_2+1+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_2\downarrow} \phi_{\mathbf{q}} | c_{\mathbf{k}'-1'\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_1\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}+1'+\mathbf{q}'\uparrow}^\dagger \phi_{\mathbf{q}'} \rangle\rangle_\tau \simeq -\delta_{1,\mathbf{q}'} \quad (7.31) \\
& \times \delta_{1,-\mathbf{q}} \delta_{1',0} \langle n_{\mathbf{k}_2\downarrow} \rangle \langle n_{\mathbf{k}_1'\downarrow} \rangle \langle\langle c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\uparrow} | c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\uparrow}^\dagger \rangle\rangle_\tau \langle\langle \phi_{\mathbf{q}} | \phi_{-\mathbf{q}} \rangle\rangle_\tau,
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \langle\langle c_{\mathbf{k}_1-1\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_1\downarrow} c_{\mathbf{k}-1-\mathbf{q}\uparrow} \phi_{\mathbf{q}} | c_{\mathbf{k}-1'\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_2+1'+\mathbf{q}'\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_2\downarrow} \phi_{\mathbf{q}'} \rangle\rangle_\tau \simeq -\delta_{1,0} \quad (7.32) \\
& \times \delta_{\mathbf{q},1'} \delta_{1',-\mathbf{q}'} \langle n_{\mathbf{k}_1\downarrow} \rangle \langle n_{\mathbf{k}_2'\downarrow} \rangle \langle\langle c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\uparrow} | c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\uparrow}^\dagger \rangle\rangle_\tau \langle\langle \phi_{\mathbf{q}} | \phi_{-\mathbf{q}} \rangle\rangle_\tau,
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \langle\langle c_{\mathbf{k}_1-1\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_1\downarrow} c_{\mathbf{k}-1-\mathbf{q}\uparrow} \phi_{\mathbf{q}} | c_{\mathbf{k}'-1'\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_1\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}+1'+\mathbf{q}'\uparrow}^\dagger \phi_{\mathbf{q}'} \rangle\rangle_\tau \simeq -\delta_{1,0} \quad (7.33) \\
& \times \delta_{1',0} \delta_{\mathbf{q}',-\mathbf{q}} \langle n_{\mathbf{k}_1\downarrow} \rangle \langle n_{\mathbf{k}_1'\downarrow} \rangle \langle\langle c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\uparrow} | c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\uparrow}^\dagger \rangle\rangle_\tau \langle\langle \phi_{\mathbf{q}} | \phi_{-\mathbf{q}} \rangle\rangle_\tau.
\end{aligned}$$

Przybliżona postać funkcji Greena występujących w energii własnej $m_{\mathbf{k}}^{(B)}(\tau)$:

$$\langle\langle c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\uparrow}\phi_{\mathbf{q}}|c_{-\mathbf{k}-\mathbf{q}'\downarrow}\phi_{\mathbf{q}'} \rangle\rangle_{\tau} \simeq -\delta_{-\mathbf{q},\mathbf{q}'} \langle\langle c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\uparrow}|c_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow} \rangle\rangle_{\tau} \langle\langle \phi_{\mathbf{q}}|\phi_{-\mathbf{q}} \rangle\rangle_{\tau}, \quad (7.34)$$

$$\begin{aligned} & \langle\langle c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\uparrow}\phi_{\mathbf{q}}|c_{-\mathbf{k}+\mathbf{l}'\downarrow}c_{\mathbf{k}_2+\mathbf{l}'+\mathbf{q}'\uparrow}^{\dagger}c_{\mathbf{k}_2\uparrow}\phi_{\mathbf{q}'} \rangle\rangle_{\tau} \simeq -\delta_{\mathbf{l}',\mathbf{q}}\delta_{\mathbf{l}',-\mathbf{q}'} \langle n_{\mathbf{k}_2\uparrow} \rangle \\ \times & \langle\langle c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\uparrow}|c_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow} \rangle\rangle_{\tau} \langle\langle \phi_{\mathbf{q}}|\phi_{-\mathbf{q}} \rangle\rangle_{\tau}, \end{aligned} \quad (7.35)$$

$$\begin{aligned} & \langle\langle c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\uparrow}\phi_{\mathbf{q}}|c_{\mathbf{k}'_1-\mathbf{l}'\uparrow}^{\dagger}c_{\mathbf{k}'_1\uparrow}c_{-\mathbf{k}-\mathbf{l}'-\mathbf{q}'\downarrow}\phi_{\mathbf{q}'} \rangle\rangle_{\tau} \simeq -\delta_{\mathbf{q},-\mathbf{q}'}\delta_{\mathbf{l}',0} \langle n_{\mathbf{k}'_1\uparrow} \rangle \\ \times & \langle\langle c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\uparrow}|c_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow} \rangle\rangle_{\tau} \langle\langle \phi_{\mathbf{q}}|\phi_{-\mathbf{q}} \rangle\rangle_{\tau}, \end{aligned} \quad (7.36)$$

$$\begin{aligned} & \langle\langle c_{\mathbf{k}+\mathbf{l}\uparrow}c_{\mathbf{k}_2+\mathbf{l}+\mathbf{q}\downarrow}^{\dagger}c_{\mathbf{k}_2\downarrow}\phi_{\mathbf{q}}|c_{-\mathbf{k}-\mathbf{q}'\downarrow}\phi_{\mathbf{q}'} \rangle\rangle_{\tau} \simeq -\delta_{\mathbf{l},-\mathbf{q}}\delta_{\mathbf{q}',-\mathbf{q}} \langle n_{\mathbf{k}_2\downarrow} \rangle \\ \times & \langle\langle c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\uparrow}|c_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow} \rangle\rangle_{\tau} \langle\langle \phi_{\mathbf{q}}|\phi_{-\mathbf{q}} \rangle\rangle_{\tau}, \end{aligned} \quad (7.37)$$

$$\begin{aligned} & \langle\langle c_{\mathbf{k}_1-\mathbf{l}\downarrow}^{\dagger}c_{\mathbf{k}_1\downarrow}c_{\mathbf{k}-\mathbf{l}-\mathbf{q}\uparrow}\phi_{\mathbf{q}}|c_{-\mathbf{k}-\mathbf{q}'\downarrow}\phi_{\mathbf{q}'} \rangle\rangle_{\tau} \simeq -\delta_{\mathbf{l},0}\delta_{\mathbf{q}',-\mathbf{q}} \langle n_{\mathbf{k}_1\downarrow} \rangle \\ \times & \langle\langle c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\uparrow}|c_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow} \rangle\rangle_{\tau} \langle\langle \phi_{\mathbf{q}}|\phi_{-\mathbf{q}} \rangle\rangle_{\tau}, \end{aligned} \quad (7.38)$$

$$\begin{aligned} & \langle\langle c_{\mathbf{k}+\mathbf{l}\uparrow}c_{\mathbf{k}_2+\mathbf{l}+\mathbf{q}\downarrow}^{\dagger}c_{\mathbf{k}_2\downarrow}\phi_{\mathbf{q}}|c_{-\mathbf{k}+\mathbf{l}'\downarrow}c_{\mathbf{k}_2+\mathbf{l}'+\mathbf{q}'\uparrow}^{\dagger}c_{\mathbf{k}_2\uparrow}\phi_{\mathbf{q}'} \rangle\rangle_{\tau} \simeq \delta_{\mathbf{l},-\mathbf{l}'}\delta_{\mathbf{q},-\mathbf{q}'} \\ \times & \delta_{\mathbf{k}_2,-\mathbf{k}'_2} \langle\langle c_{\mathbf{k}+\mathbf{l}\uparrow}|c_{-\mathbf{k}-\mathbf{l}\downarrow} \rangle\rangle_{\tau} \langle\langle c_{\mathbf{k}_2+\mathbf{l}+\mathbf{q}\downarrow}^{\dagger}|c_{-\mathbf{k}_2-\mathbf{l}-\mathbf{q}\uparrow} \rangle\rangle_{\tau} \\ \times & \langle\langle c_{\mathbf{k}_2\downarrow}|c_{-\mathbf{k}_2\uparrow} \rangle\rangle_{\tau} \langle\langle \phi_{\mathbf{q}}|\phi_{-\mathbf{q}} \rangle\rangle_{\tau}, \end{aligned} \quad (7.39)$$

$$\begin{aligned} & \langle\langle c_{\mathbf{k}+\mathbf{l}\uparrow}c_{\mathbf{k}_2+\mathbf{l}+\mathbf{q}\downarrow}^{\dagger}c_{\mathbf{k}_2\downarrow}\phi_{\mathbf{q}}|c_{\mathbf{k}'_1-\mathbf{l}'\uparrow}^{\dagger}c_{\mathbf{k}'_1\uparrow}c_{-\mathbf{k}-\mathbf{l}'-\mathbf{q}'\downarrow}\phi_{\mathbf{q}'} \rangle\rangle_{\tau} \simeq \delta_{\mathbf{q},-\mathbf{q}'}\delta_{\mathbf{l}',\mathbf{l}+\mathbf{q}} \\ \times & \delta_{-\mathbf{k}_2,\mathbf{k}'_1} \langle\langle c_{\mathbf{k}+\mathbf{l}\uparrow}|c_{-\mathbf{k}-\mathbf{l}\downarrow} \rangle\rangle_{\tau} \langle\langle c_{\mathbf{k}_2+\mathbf{l}+\mathbf{q}\downarrow}^{\dagger}|c_{-\mathbf{k}_2-\mathbf{l}-\mathbf{q}\uparrow} \rangle\rangle_{\tau} \\ \times & \langle\langle c_{\mathbf{k}_2\downarrow}|c_{-\mathbf{k}_2\uparrow} \rangle\rangle_{\tau} \langle\langle \phi_{\mathbf{q}}|\phi_{-\mathbf{q}} \rangle\rangle_{\tau}, \end{aligned} \quad (7.40)$$

$$\begin{aligned} & \langle\langle c_{\mathbf{k}_1-\mathbf{l}\downarrow}^{\dagger}c_{\mathbf{k}_1\downarrow}c_{\mathbf{k}-\mathbf{l}-\mathbf{q}\uparrow}\phi_{\mathbf{q}}|c_{-\mathbf{k}+\mathbf{l}'\downarrow}c_{\mathbf{k}_2+\mathbf{l}'+\mathbf{q}'\uparrow}^{\dagger}c_{\mathbf{k}_2\uparrow}\phi_{\mathbf{q}'} \rangle\rangle_{\tau} \simeq \delta_{\mathbf{l}+\mathbf{q},\mathbf{l}'}\delta_{\mathbf{q},-\mathbf{q}'} \\ \times & \delta_{\mathbf{k}_1,-\mathbf{k}'_2} \langle\langle c_{\mathbf{k}-\mathbf{l}-\mathbf{q}\uparrow}|c_{-\mathbf{k}+\mathbf{l}+\mathbf{q}\downarrow} \rangle\rangle_{\tau} \langle\langle c_{\mathbf{k}_1\downarrow}|c_{-\mathbf{k}_1\uparrow} \rangle\rangle_{\tau} \\ \times & \langle\langle c_{\mathbf{k}_1-\mathbf{l}\downarrow}^{\dagger}|c_{-\mathbf{k}_1+\mathbf{l}\uparrow} \rangle\rangle_{\tau} \langle\langle \phi_{\mathbf{q}}|\phi_{-\mathbf{q}} \rangle\rangle_{\tau}, \end{aligned} \quad (7.41)$$

$$\begin{aligned}
& \langle\langle c_{\mathbf{k}_1-1\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_1\downarrow} c_{\mathbf{k}-1-\mathbf{q}\uparrow} \phi_{\mathbf{q}} | c_{\mathbf{k}'_1-1'\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'_1\uparrow} c_{-\mathbf{k}-1'-\mathbf{q}'\downarrow} \phi_{\mathbf{q}'} \rangle\rangle_\tau \simeq \delta_{1,-1'} \delta_{\mathbf{q}',-\mathbf{q}} \quad (7.42) \\
& \times \delta_{\mathbf{k}_1,-\mathbf{k}'_1} \langle\langle c_{\mathbf{k}_1\downarrow} | c_{-\mathbf{k}_1\uparrow} \rangle\rangle_\tau \langle\langle c_{\mathbf{k}_1-1\downarrow}^\dagger | c_{-\mathbf{k}_1+1\uparrow}^\dagger \rangle\rangle_\tau \\
& \times \langle\langle c_{\mathbf{k}-1-\mathbf{q}\uparrow} | c_{-\mathbf{k}+1+\mathbf{q}\downarrow} \rangle\rangle_\tau \langle\langle \phi_{\mathbf{q}} | \phi_{-\mathbf{q}} \rangle\rangle_\tau .
\end{aligned}$$

Przybliżona postać funkcji Greena występujących w energii własnej $m_{\mathbf{k}}^{(C)}(\tau)$:

$$\langle\langle c_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger \phi_{\mathbf{q}} | c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'\uparrow}^\dagger \phi_{\mathbf{q}'} \rangle\rangle_\tau \simeq -\delta_{\mathbf{q},-\mathbf{q}'} \langle\langle c_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger | c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\uparrow}^\dagger \rangle\rangle_\tau \langle\langle \phi_{\mathbf{q}} | \phi_{-\mathbf{q}} \rangle\rangle_\tau, \quad (7.43)$$

$$\begin{aligned} & \langle\langle c_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger \phi_{\mathbf{q}} | c_{\mathbf{k}-\mathbf{l}'\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_2+\mathbf{l}'+\mathbf{q}'\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_2\downarrow} \phi_{\mathbf{q}'} \rangle\rangle_\tau \simeq -\delta_{\mathbf{l}',-\mathbf{q}'} \delta_{\mathbf{q},\mathbf{l}'} \langle n_{\mathbf{k}_2\downarrow} \rangle \\ \times & \langle\langle c_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger | c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\uparrow}^\dagger \rangle\rangle_\tau \langle\langle \phi_{\mathbf{q}} | \phi_{-\mathbf{q}} \rangle\rangle_\tau, \end{aligned} \quad (7.44)$$

$$\begin{aligned} & \langle\langle c_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger \phi_{\mathbf{q}} | c_{\mathbf{k}_1-\mathbf{l}'\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_1\downarrow} c_{\mathbf{k}+\mathbf{l}'+\mathbf{q}'\uparrow}^\dagger \phi_{\mathbf{q}'} \rangle\rangle_\tau \simeq -\delta_{\mathbf{q}',-\mathbf{q}} \delta_{\mathbf{l}',0} \langle n_{\mathbf{k}_1\downarrow} \rangle \\ \times & \langle\langle c_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger | c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\uparrow}^\dagger \rangle\rangle_\tau \langle\langle \phi_{\mathbf{q}} | \phi_{-\mathbf{q}} \rangle\rangle_\tau, \end{aligned} \quad (7.45)$$

$$\begin{aligned} & \langle\langle c_{-\mathbf{k}-\mathbf{l}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_2+\mathbf{l}+\mathbf{q}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_2\uparrow} \phi_{\mathbf{q}} | c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'\uparrow}^\dagger \phi_{\mathbf{q}'} \rangle\rangle_\tau \simeq -\delta_{\mathbf{l},\mathbf{q}'} \delta_{\mathbf{l},-\mathbf{q}} \langle n_{\mathbf{k}_2\uparrow} \rangle \\ \times & \langle\langle c_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger | c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\uparrow}^\dagger \rangle\rangle_\tau \langle\langle \phi_{\mathbf{q}} | \phi_{-\mathbf{q}} \rangle\rangle_\tau, \end{aligned} \quad (7.46)$$

$$\begin{aligned} & \langle\langle c_{\mathbf{k}_1-\mathbf{l}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_1\uparrow} c_{-\mathbf{k}+\mathbf{l}+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger \phi_{\mathbf{q}} | c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'\uparrow}^\dagger \phi_{\mathbf{q}'} \rangle\rangle_\tau \simeq -\delta_{\mathbf{q},-\mathbf{q}'} \delta_{\mathbf{l},0} \langle n_{\mathbf{k}_1\uparrow} \rangle \\ \times & \langle\langle c_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger | c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\uparrow}^\dagger \rangle\rangle_\tau \langle\langle \phi_{\mathbf{q}} | \phi_{-\mathbf{q}} \rangle\rangle_\tau, \end{aligned} \quad (7.47)$$

$$\begin{aligned} & \langle\langle c_{-\mathbf{k}-\mathbf{l}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_2+\mathbf{l}+\mathbf{q}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_2\uparrow} \phi_{\mathbf{q}} | c_{\mathbf{k}-\mathbf{l}'\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_2+\mathbf{l}'+\mathbf{q}'\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_2\downarrow} \phi_{\mathbf{q}'} \rangle\rangle_\tau \simeq \delta_{\mathbf{k}_2,-\mathbf{k}_2} \delta_{\mathbf{l}',-1} \\ \times & \delta_{\mathbf{q},-\mathbf{q}'} \langle\langle c_{\mathbf{k}_2\uparrow} | c_{-\mathbf{k}_2\downarrow} \rangle\rangle_\tau \langle\langle c_{-\mathbf{k}-\mathbf{l}\downarrow}^\dagger | c_{\mathbf{k}+\mathbf{l}\uparrow}^\dagger \rangle\rangle_\tau \\ \times & \langle\langle c_{\mathbf{k}_2+\mathbf{l}+\mathbf{q}\uparrow}^\dagger | c_{-\mathbf{k}_2-1-\mathbf{q}\downarrow}^\dagger \rangle\rangle_\tau \langle\langle \phi_{\mathbf{q}} | \phi_{-\mathbf{q}} \rangle\rangle_\tau, \end{aligned} \quad (7.48)$$

$$\begin{aligned} & \langle\langle c_{-\mathbf{k}-\mathbf{l}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_2+\mathbf{l}+\mathbf{q}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_2\uparrow} \phi_{\mathbf{q}} | c_{\mathbf{k}_1-\mathbf{l}'\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_1\downarrow} c_{\mathbf{k}+\mathbf{l}'+\mathbf{q}'\uparrow}^\dagger \phi_{\mathbf{q}'} \rangle\rangle_\tau \simeq \delta_{\mathbf{k}_1,-\mathbf{k}_2} \delta_{\mathbf{l}',1+\mathbf{q}} \\ \times & \delta_{\mathbf{q},-\mathbf{q}'} \langle\langle c_{\mathbf{k}_2\uparrow} | c_{-\mathbf{k}_2\downarrow} \rangle\rangle_\tau \langle\langle c_{\mathbf{k}_2+\mathbf{l}+\mathbf{q}\uparrow}^\dagger | c_{-\mathbf{k}_2-1-\mathbf{q}\downarrow}^\dagger \rangle\rangle_\tau \\ \times & \langle\langle c_{-\mathbf{k}-\mathbf{l}\downarrow}^\dagger | c_{\mathbf{k}+\mathbf{l}\uparrow}^\dagger \rangle\rangle_\tau \langle\langle \phi_{\mathbf{q}} | \phi_{-\mathbf{q}} \rangle\rangle_\tau, \end{aligned} \quad (7.49)$$

$$\begin{aligned}
& \langle\langle c_{\mathbf{k}_1-1\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_1\uparrow} c_{-\mathbf{k}+1+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger \phi_{\mathbf{q}} | c_{\mathbf{k}-1\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_2+1'+\mathbf{q}'\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_2\downarrow} \phi_{\mathbf{q}'} \rangle\rangle_\tau \simeq \delta_{\mathbf{k}_2, -\mathbf{k}_1} \delta_{1, 1'+\mathbf{q}'} \quad (7.50) \\
\times & \delta_{\mathbf{q}', -\mathbf{q}} \langle\langle c_{\mathbf{k}_1\uparrow} | c_{-\mathbf{k}_1\downarrow} \rangle\rangle_\tau \langle\langle c_{\mathbf{k}_1-1\uparrow}^\dagger | c_{-\mathbf{k}_1+1\downarrow}^\dagger \rangle\rangle_\tau \\
\times & \langle\langle c_{-\mathbf{k}+1+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger | c_{\mathbf{k}-1-\mathbf{q}\uparrow}^\dagger \rangle\rangle_\tau \langle\langle \phi_{\mathbf{q}} | \phi_{-\mathbf{q}} \rangle\rangle_\tau,
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \langle\langle c_{\mathbf{k}_1-1\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_1\uparrow} c_{-\mathbf{k}+1+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger \phi_{\mathbf{q}} | c_{\mathbf{k}'_1-1'\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'_1\downarrow} c_{\mathbf{k}+1'+\mathbf{q}'\uparrow}^\dagger \phi_{\mathbf{q}'} \rangle\rangle_\tau \simeq \delta_{\mathbf{k}'_1, -\mathbf{k}_1} \delta_{-1, 1'} \quad (7.51) \\
\times & \delta_{\mathbf{q}, -\mathbf{q}'} \langle\langle c_{\mathbf{k}_1\uparrow} | c_{-\mathbf{k}_1\downarrow} \rangle\rangle_\tau \langle\langle c_{\mathbf{k}_1-1\uparrow}^\dagger | c_{-\mathbf{k}_1+1\downarrow}^\dagger \rangle\rangle_\tau \\
\times & \langle\langle c_{-\mathbf{k}+1+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger | c_{\mathbf{k}-1-\mathbf{q}\uparrow}^\dagger \rangle\rangle_\tau \langle\langle \phi_{\mathbf{q}} | \phi_{-\mathbf{q}} \rangle\rangle_\tau.
\end{aligned}$$

Przybliżona postać funkcji Greena występujących w energii własnej $m_{\mathbf{k}}^{(D)}(\tau)$:

$$\begin{aligned} & \langle\langle c_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger \phi_{\mathbf{q}} | c_{-\mathbf{k}-\mathbf{q}'\downarrow} \phi_{\mathbf{q}'} \rangle\rangle_{\tau} \simeq -\delta_{\mathbf{q},-\mathbf{q}'} \langle\langle c_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger | c_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow} \rangle\rangle_{\tau} \\ \times & \langle\langle \phi_{\mathbf{q}} | \phi_{-\mathbf{q}} \rangle\rangle_{\tau}, \end{aligned} \quad (7.52)$$

$$\begin{aligned} & \langle\langle c_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger \phi_{\mathbf{q}} | c_{-\mathbf{k}+\mathbf{l}'\downarrow} c_{\mathbf{k}_2+\mathbf{l}'+\mathbf{q}'\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_2\uparrow} \phi_{\mathbf{q}'} \rangle\rangle_{\tau} \simeq -\delta_{\mathbf{q},\mathbf{l}'} \delta_{\mathbf{l}',-\mathbf{q}'} \langle n_{\mathbf{k}_2\uparrow} \rangle \\ \times & \langle\langle c_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger | c_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow} \rangle\rangle_{\tau} \langle\langle \phi_{\mathbf{q}} | \phi_{-\mathbf{q}} \rangle\rangle_{\tau}, \end{aligned} \quad (7.53)$$

$$\begin{aligned} & \langle\langle c_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger \phi_{\mathbf{q}} | c_{\mathbf{k}_1-\mathbf{l}'\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_1\uparrow} c_{-\mathbf{k}-\mathbf{l}'-\mathbf{q}'\downarrow} \phi_{\mathbf{q}'} \rangle\rangle_{\tau} \simeq -\delta_{\mathbf{l}',0} \delta_{-\mathbf{q}',\mathbf{q}} \langle n_{\mathbf{k}_1\uparrow} \rangle \\ \times & \langle\langle c_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger | c_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow} \rangle\rangle_{\tau} \langle\langle \phi_{\mathbf{q}} | \phi_{-\mathbf{q}} \rangle\rangle_{\tau}, \end{aligned} \quad (7.54)$$

$$\begin{aligned} & \langle\langle c_{-\mathbf{k}-\mathbf{l}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_2+\mathbf{l}+\mathbf{q}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_2\uparrow} \phi_{\mathbf{q}} | c_{-\mathbf{k}-\mathbf{q}'\downarrow} \phi_{\mathbf{q}'} \rangle\rangle_{\tau} \simeq -\delta_{\mathbf{q}',-\mathbf{q}} \delta_{\mathbf{l},\mathbf{q}'} \langle n_{\mathbf{k}_2\uparrow} \rangle \\ \times & \langle\langle c_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger | c_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow} \rangle\rangle_{\tau} \langle\langle \phi_{\mathbf{q}} | \phi_{-\mathbf{q}} \rangle\rangle_{\tau}, \end{aligned} \quad (7.55)$$

$$\begin{aligned} & \langle\langle c_{\mathbf{k}_1-\mathbf{l}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_1\uparrow} c_{-\mathbf{k}+\mathbf{l}+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger \phi_{\mathbf{q}} | c_{-\mathbf{k}-\mathbf{q}'\downarrow} \phi_{\mathbf{q}'} \rangle\rangle_{\tau} \simeq -\delta_{\mathbf{l},0} \delta_{\mathbf{q}',-\mathbf{q}} \langle n_{\mathbf{k}_1\uparrow} \rangle \\ \times & \langle\langle c_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger | c_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow} \rangle\rangle_{\tau} \langle\langle \phi_{\mathbf{q}} | \phi_{-\mathbf{q}} \rangle\rangle_{\tau}, \end{aligned} \quad (7.56)$$

$$\begin{aligned} & \langle\langle c_{-\mathbf{k}-\mathbf{l}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_2+\mathbf{l}+\mathbf{q}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_2\uparrow} \phi_{\mathbf{q}} | c_{-\mathbf{k}+\mathbf{l}'\downarrow} c_{\mathbf{k}_2+\mathbf{l}'+\mathbf{q}'\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_2\uparrow} \phi_{\mathbf{q}'} \rangle\rangle_{\tau} \simeq -\delta_{-\mathbf{q},\mathbf{q}'} \\ \times & \delta_{\mathbf{l},-\mathbf{q}} \delta_{\mathbf{l}',-\mathbf{q}'} \langle n_{\mathbf{k}_2\uparrow} \rangle \langle n_{\mathbf{k}_2\uparrow} \rangle \langle\langle c_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger | c_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow} \rangle\rangle_{\tau} \langle\langle \phi_{\mathbf{q}} | \phi_{-\mathbf{q}} \rangle\rangle_{\tau}, \end{aligned} \quad (7.57)$$

$$\begin{aligned} & \langle\langle c_{-\mathbf{k}-\mathbf{l}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_2+\mathbf{l}+\mathbf{q}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_2\uparrow} \phi_{\mathbf{q}} | c_{\mathbf{k}_1-\mathbf{l}'\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_1\uparrow} c_{-\mathbf{k}-\mathbf{l}'-\mathbf{q}'\downarrow} \phi_{\mathbf{q}'} \rangle\rangle_{\tau} \simeq -\delta_{\mathbf{l},-\mathbf{q}} \\ \times & \delta_{\mathbf{l}',0} \delta_{\mathbf{q}',-\mathbf{q}} \langle n_{\mathbf{k}_2\uparrow} \rangle \langle n_{\mathbf{k}_1\uparrow} \rangle \langle\langle c_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger | c_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow} \rangle\rangle_{\tau} \langle\langle \phi_{\mathbf{q}} | \phi_{-\mathbf{q}} \rangle\rangle_{\tau}, \end{aligned} \quad (7.58)$$

$$\begin{aligned} & \langle\langle c_{\mathbf{k}_1-\mathbf{l}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_1\uparrow} c_{-\mathbf{k}+\mathbf{l}+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger \phi_{\mathbf{q}} | c_{-\mathbf{k}+\mathbf{l}'\downarrow} c_{\mathbf{k}_2+\mathbf{l}'+\mathbf{q}'\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_2\uparrow} \phi_{\mathbf{q}'} \rangle\rangle_{\tau} \simeq -\delta_{\mathbf{l},0} \\ \times & \delta_{\mathbf{l}',-\mathbf{q}'} \delta_{\mathbf{q}',-\mathbf{q}} \langle n_{\mathbf{k}_1\uparrow} \rangle \langle n_{\mathbf{k}_2\uparrow} \rangle \langle\langle c_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger | c_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow} \rangle\rangle_{\tau} \langle\langle \phi_{\mathbf{q}} | \phi_{-\mathbf{q}} \rangle\rangle_{\tau}, \end{aligned} \quad (7.59)$$

$$\begin{aligned} & \langle\langle c_{\mathbf{k}_1-1\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}_1\uparrow} c_{-\mathbf{k}+1+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger \phi_{\mathbf{q}} | c_{\mathbf{k}'_1-1'\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'_1\uparrow} c_{-\mathbf{k}-1'-\mathbf{q}'\downarrow} \phi_{\mathbf{q}'} \rangle\rangle_\tau \simeq -\delta_{\mathbf{q},-\mathbf{q}'} \quad (7.60) \\ & \times \delta_{1,0} \delta_{1',0} \langle n_{\mathbf{k}_1\uparrow} \rangle \langle n_{\mathbf{k}'_1\uparrow} \rangle \langle\langle c_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger | c_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow} \rangle\rangle_\tau \langle\langle \phi_{\mathbf{q}} | \phi_{-\mathbf{q}} \rangle\rangle_\tau . \end{aligned}$$

Aby powrócić do reprezentacji energetycznej, należy skorzystać ze wzorów:

$$\langle\langle A|B \rangle\rangle_\tau = \frac{1}{\beta} \sum_{\omega_n} e^{-i\omega_n\tau} \langle\langle A|B \rangle\rangle_{i\omega_n} , \quad (7.61)$$

$$\langle\langle A|B \rangle\rangle_{i\omega_n} = \int_0^\beta d\tau e^{i\omega_n\tau} \langle\langle A|B \rangle\rangle_\tau \quad (7.62)$$

oraz

$$\delta_{\omega_n, \omega_m} = \frac{1}{\beta} \int_0^\beta d\tau e^{i(\omega_n - \omega_m)\tau} . \quad (7.63)$$

W przypadku funkcji Greena, dających się przybliżyć przy pomocy wzoru:

$$\left\langle\left\langle \prod_{k=1}^M A_k \phi_A \middle| \prod_{k=1}^M B_k \phi_B \right\rangle\right\rangle_\tau \simeq \prod_{k=1}^M \langle\langle A_k | B_k \rangle\rangle_\tau \langle\langle \phi_A | \phi_B \rangle\rangle_\tau , \quad (7.64)$$

wykorzystuje się formułę:

$$\begin{aligned} \left\langle\left\langle \prod_{k=1}^M A_k \phi_A \middle| \prod_{k=1}^M B_k \phi_B \right\rangle\right\rangle_{i\omega_n} & \simeq \frac{1}{\beta^M} \sum_{\omega_{m_1} \sim \omega_{m_M}} \prod_{k=1}^M \langle\langle A_k | B_k \rangle\rangle_{i\omega_{m_k}} \quad (7.65) \\ & \times \langle\langle \phi_A | \phi_B \rangle\rangle_{i(\omega_n - \sum_k^M \omega_{m_k})} . \end{aligned}$$

Dodatek D

Twierdzenie o górnej i dolnej gałęzi parametru porządku

Założenie

Niech będzie dana funkcja $f(x) \equiv v^2 + vu + \left[\frac{u\varphi}{x}\right]^2$, liczba $x_0 \equiv v^2 + vu$ oraz zdefiniowany następująco ciąg funkcyjny:

$$f^{[1]} \equiv f(x_0), f^{[2]} \equiv f(f(x_0)), f^{[3]} \equiv f(f(f(x_0))), \dots \quad (7.66)$$

Teza

Równania:

$$1 = \lim_{n \rightarrow +\infty} f^{[2n]} I(\varphi) \quad (7.67)$$

oraz

$$1 = \lim_{n \rightarrow +\infty} f^{[2n-1]} I(\varphi) \quad (7.68)$$

determinują odpowiednio górną i dolną gałąź parametru porządku w ramach *toy modelu*.

Stąd wniosek, że dla $u > u_C$ równanie (7.67) wyznacza fizyczną wartość parametru porządku. Omawiane twierdzenie zostało sprawdzone numerycznie z dokładnością do $n = 100$.

Bibliografia

- [1] 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).
- [2] C. F. Richardson, N. W. Ashcroft. High temperature superconductivity in metallic hydrogen: electron-electron enhancements. *Physical Review Letters* **78**, 118 (1997).
- [3] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer. Microscopic theory of superconductivity. *Physical Review* **106**, 162 (1957).
- [4] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer. Theory of superconductivity. *Physical Review* **108**, 1175 (1957).
- [5] J. Bardeen, M. Stephen. Free-energy difference between normal and superconducting states. *Physical Review* **136**, A1485 (1964).
- [6] N. W. Ashcroft. Metallic hydrogen: a high-temperature superconductor? *Physical Review Letters* **21**, 1748 (1968).
- [7] N. W. Ashcroft. Hydrogen dominant metallic alloys: high temperature superconductors? *Physical Review Letters* **92**, 187002 (2004).
- [8] 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).
- [9] J. G. Bednorz, K. A. Müller. Perovskite-type oxides - The new approach to high- T_C superconductivity. *Reviews of Modern Physics* **60**, 585 (1988).
- [10] J. M. McMahon, D. M. Ceperley. High-temperature superconductivity in atomic metallic hydrogen. *Physical Review B* **84**, 144515 (2011).
- [11] J. M. McMahon, D. M. Ceperley. Ground-state structures of atomic metallic hydrogen. *Physical Review Letters* **106**, 165302 (2011).
- [12] 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).
- [13] S. H. Naqib, J. R. Cooper, R. S. Islam, J. L. Tallon. Anomalous pseudogap and superconducting-state properties of heavily disordered $Y_{1-x}Ca_xBa_2(Cu_{1-y}Zn_y)_3O_{7-\delta}$. *Physical Review B* **71**, 184510 (2005).

-
- [14] S. H. Naqib, J. R. Cooper, J. L. Tallon, R. S. Islam, R. A. Chakalov. Doping phase diagram of $Y_{1-x}Ca_xBa_2(Cu_{1-y}Zn_y)_3O_{7-\delta}$ from transport measurements: Tracking the pseudogap below T_C . *Physical Review B* **71**, 054502 (2005).
- [15] G. M. Eliashberg. Interactions between electrons and lattice vibrations in a superconductor. *Soviet Physics JETP-USSR* **11**, 696 (1960).
- [16] H. Eschrig. *Theory of Superconductivity: A Primer* (Citeseer, 2001).
- [17] J. P. Carbotte. Properties of boson-exchange superconductors. *Reviews of Modern Physics* **62**, 1027 (1990).
- [18] E. Dagotto. Correlated electrons in high-temperature superconductors. *Reviews of Modern Physics* **66**, 763 (1994).
- [19] W. Meissner, R. Ochsenfeld. Ein neuer effekt bei eintritt der supraleitfähigkeit. *Naturwissenschaften* **21**, 787 (1933).
- [20] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu. Superconductivity at 39 K in magnesium diboride. *Nature* **410**, 63 (2001).
- [21] R. Szczyński, A. M. Duda, E. A. Drzazga. Final state of thermal evolution of Jupiter-type planet. *Physica C* **501**, 7 (2014).
- [22] T. Guillot, D. J. Stevenson, W. B. Hubbard, D. Saumon. The interior of Jupiter in Jupiter: The Planet, Satellites and Magnetosphere. *Cambridge Planetary Science* **3**, 35 (2004).
- [23] L. T. Elkins-Tanton. *Jupiter and Saturn (The Solar System)* (Chelsea House, 2006).
- [24] T. Guillot, D. Gautier, W. B. Hubbard. New constraints on the composition of Jupiter from Galileo measurements and interior models. *Icarus* **130**, 534 (1997).
- [25] A. P. Kądzielawa, J. Spałek, J. Kurzyk, W. Wójcik. Extended Hubbard model with renormalized Wannier wave functions in the correlated state III. *The European Physical Journal B* **86**, 252 (2013).
- [26] E. G. Maksimov, D. Y. Savrasov. Lattice stability and superconductivity of the metallic hydrogen at high pressure. *Solid State Communications* **119**, 569 (2001).
- [27] R. Szczyński, M. W. Jarosik. The superconducting state in metallic hydrogen under pressure at 2000 GPa. *Solid State Communications* **149**, 2053 (2009).
- [28] E. Wigner, H. B. Huntington. On the possibility of a metallic modification of hydrogen. *The Journal of Chemical Physics* **3**, 764 (1935).
- [29] M. Stadele, R. M. Martin. Metallization of molecular hydrogen: predictions from exact-exchange calculations. *Physical Review Letters* **84**, 6070 (2000).
- [30] P. Loubeyre, F. Occelli, R. Letoullec. Optical studies of solid hydrogen to 320 GPa and evidence for black hydrogen. *Nature* **416**, 613 (2002).

-
- [31] 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).
- [32] R. Szcześniak, M. W. Jarosik. Strong-coupling description of the high-temperature superconductivity in the molecular hydrogen. *Acta Physica Polonica A* **121**, 841 (2012).
- [33] R. Szcześniak, E. A. Drzazga. Multigap superconducting state in molecular metallic hydrogen. *Solid State Sciences* **19**, 167 (2013).
- [34] 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).
- [35] 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).
- [36] Y. Yan, J. Gong, Y. Liu. Ab initio studies of superconductivity in monatomic metallic hydrogen under high pressure. *Physics Letters A* **375**, 1264 (2011).
- [37] 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).
- [38] R. Szcześniak, M. W. Jarosik. Specific heat and thermodynamic critical field for the molecular metallic hydrogen. *Physica B* **406**, 3493 (2011).
- [39] A. P. Durajski, R. Szcześniak, A. M. Duda. High temperature superconducting properties of atomic hydrogen at 802 GPa. *Solid State Communications* **195**, 55 (2014).
- [40] M. I. Eremets, I. A. Trojan, S. A. Medvedev, J. S. Tse, Y. Yao. Superconductivity in hydrogen dominant materials: silane. *Science* **319**, 1506 (2008).
- [41] J. S. Tse, Y. Yao, K. Tanaka. Novel superconductivity in metallic SnH₄ under high pressure. *Physical Review Letters* **98**, 117004 (2007).
- [42] 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).
- [43] 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).
- [44] 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).
- [45] 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 (SnH₄). *Proceedings of the National Academy of Sciences* **107**, 1317 (2010).
- [46] 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).
- [47] 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).
- [48] A. P. Drozdov, M. I. Erements, I. A. Troyan. Conventional superconductivity at 190 K at high pressures. *arXiv: 1412.0460* (2014).
- [49] A. P. Drozdov, M. I. Erements, I. A. Troyan, V. Ksenofontov, S. I. Shylin. Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system. *Nature* **525**, 73 (2015).
- [50] D. Duan, Y. Liu, F. Tian, D. Li, X. Huang, Z. Zhao, H. Yu, B. Liu, W. Tian, T. Cui. Pressure-induced metallization of dense (H₂S)₂H₂ with high-T_C superconductivity. *Scientific Reports* **4**, 6968 (2014).
- [51] A. P. Durajski, R. Szcześniak, Y. Li. Non-BCS thermodynamic properties of H₂S superconductor. *Physica C* **515**, 1 (2015).
- [52] A. P. Durajski, R. Szcześniak, L. Pietronero. High-temperature study of superconducting hydrogen and deuterium sulfide. *Annalen der Physik*, DOI:10.1002andp.201500316 (2015).
- [53] 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 HgBa₂Ca_{m-1}Cu_mO_{2m+2+δ} (m=1, 2, and 3) under quasihydrostatic. *Physical Review B* **50**, 4260 (1994).
- [54] N. Takeshita, A. Yamamoto, A. Iyo, H. Eisaki. Zero resistivity above 150 K in HgBa₂Ca₂Cu₃O_{8+δ} at high pressure. *Journal of the Physical Society of Japan* **82**, 023711 (2013).
- [55] R. Szcześniak. Pairing mechanism for the high-T_C superconductivity: symmetries and thermodynamic properties. *PloS ONE* **7**, e31873 (2012).
- [56] R. Szcześniak, A. P. Durajski. The energy gap in the (Hg_{1-x}Sn_x)Ba₂Ca₂Cu₃O_{8+y} superconductor. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **27**, 1363 (2014).
- [57] J. Czerwonko. Particle-hole asymmetry in the BCS thermodynamics. *Acta Physica*

- Polonica B* **29**, 3885 (1998).
- [58] R. Szcześniak. The selected thermodynamic properties of the strong-coupled superconductors in the van Hove scenario. *Solid State Communications* **138**, 347 (2006).
- [59] J. Hubbard. Electron correlations in narrow energy bands. *Proceedings of the Royal Society of London A* **276**, 238 (1963).
- [60] J. Hubbard. Electron correlations in narrow energy bands. III. An improved solution. *Proceedings of the Royal Society of London A* **281**, 401 (1964).
- [61] H. Fröhlich. Theory of the superconducting state. I. The ground state at the absolute zero of temperature. *Physical Review* **79**, 845 (1950).
- [62] H. Fröhlich. Interaction of electrons with lattice vibrations. *Proceedings of the Royal Society of London A* **215**, 291 (1952).
- [63] R. Szcześniak. The numerical solution of the imaginary-axis Eliashberg equations. *Acta Physica Polonica A* **109**, 179 (2006).
- [64] K.-P. Bohnen, R. Heid, M. Krauss. Phonon dispersion and electron-phonon interaction for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ from first-principles calculations. *Europhysics Letters* **64**, 104 (2003).
- [65] R. Szcześniak, A. P. Durajski. Anisotropy of the gap parameter in the hole-doped cuprates. *Superconductor Science and Technology* **27**, 125004 (2014).
- [66] R. Szcześniak, A. P. Durajski. Description of high-temperature superconducting state in BSLCO compound. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **28**, 19 (2014).
- [67] R. Szcześniak, A. P. Durajski. On the ratio of the energy gap amplitude to the critical temperature for cuprates. *Acta Physica Polonica A* **126**, A92 (2014).
- [68] R. Szcześniak, M. W. Jarosik, A. M. Duda. The correlation between the energy gap and the pseudogap temperature in cuprates: the YCBCZO and LSHCO case. *Advances in Condensed Matter Physics* **2015**, 1 (2015).
- [69] J. H. Kim, Z. Tesanovic. Effects of strong Coulomb correlations on the phonon-mediated superconductivity: A model inspired by Copper oxides. *Physical Review Letters* **71**, 4218 (1993).
- [70] J. E. Hirsch. Dynamic Hubbard Model. *Physical Review Letters* **87**, 206402 (2001).
- [71] J. E. Hirsch. Quasiparticle undressing in a dynamic Hubbard model: Exact diagonalization study. *Physical Review B* **66**, 064507 (2002).
- [72] F. Marsiglio, R. Teshima, J. E. Hirsch. Dynamic Hubbard model: Effect of finite boson frequency. *Physical Review B* **68**, 224507 (2003).
- [73] P. Tarasewicz, D. Baran. Extension of the Fröhlich method to 4-fermion interactions. *Physical Review B* **73**, 094524 (2006).

-
- [74] G. Rickayzen. *Theory of Superconductivity* (Interscience, 1965).
- [75] J. Maćkowiak, P. Tarasewicz. Fermi gas with 4-fermion BCS-type interaction. *Acta Physica Polonica A* **93**, 659 (1998).
- [76] J. Maćkowiak, P. Tarasewicz. An extension of the Bardeen-Cooper-Schrieffer model of superconductivity. *Physica C* **331**, 25 (2000).
- [77] J. Maćkowiak, D. Baran. Thermodynamics of a superconductor with 2-particle and 4-particle attraction in the strong coupling limit. *International Journal of Modern Physics B* **25**, 1701 (2011).
- [78] A. L. Fetter, J. D. Walecka. *Quantum Theory of Many-Particle Systems* (McGraw-Hill Book Company, 1971).
- [79] K. Elk, W. Gasser. *Die Methode der Greenschen Funktionen in der Festkörperphysik* (Akademie - Verlag, 1979).
- [80] 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).
- [81] R. W. Keyes. The electrical properties of black phosphorus. *Physical Review Letters* **92**, 580 (1953).
- [82] A. Morita. Semiconducting black phosphorus. *Applied Physics A: Solids and Surfaces* **39**, 227 (1986).
- [83] J. C. Jamieson. Crystal structures adopted by black phosphorus at high pressures. *Science* **139**, 1291 (1963).
- [84] Y. Akahama, M. Kobayashi, H. Kawamura. Simple-cubic-simple-hexagonal transition in phosphorus under pressure. *Physical Review B* **59**, 8520 (1999).
- [85] Y. Akahama, H. Kawamura, S. Carlson, T. L. Bihan, D. Hausermann. Structural stability and equation of state of simple-hexagonal phosphorus to 280 GPa: Phase transition at 262 GPa. *Physical Review B* **61**, 3139 (2000).
- [86] J. Wittig, B. T. Matthias. Superconducting Phosphorus. *Science* **160**, 994 (1968).
- [87] I. V. Berman, N. B. Brandt. Superconductivity of phosphorus at high pressures. *JETP Letters* **7**, 326 (1968).
- [88] H. Kawamura, I. Shirotni, K. Tachikawa. Anomalous superconductivity in black phosphorus under high pressures. *Solid State Communications* **49**, 879 (1984).
- [89] H. Kawamura, I. Shirotni, K. Tachikawa. Anomalous superconductivity and pressure induced phase transitions in black phosphorus. *Solid State Communications* **54**, 775 (1985).
- [90] J. Wittig, B. Bireckoven, T. Weidlich. *In Solid State Physics Under Pressure* (KTK Scientific Tokyo, 1985).

-
- [91] M. Karuzawa, M. Ishizuka, S. Endo. The pressure effect on the superconducting transition temperature of black phosphorus. *Journal of Physics: Condensed Matter* **14**, 10759 (2002).
- [92] A. M. Duda, R. Szcześniak, M. A. Sowińska, I. A. Domagalska. Characteristics of the Eliashberg formalism on the example of high-pressure superconducting state in phosphor. *arXiv:1601.05819* (2016).
- [93] M. Rajagopalan, M. Alouani, N. E. Christensen. Calculation of band structure and superconductivity in the simple cubic phase of phosphorus. *Journal of Low Temperature Physics* **75**, 1 (1989).
- [94] M. Aoki, N. Suzuki, K. Motizuki. Electronic band structure and superconductivity in simple-cubic phosphorus. *Journal of the Physical Society of Japan* **56**, 3253 (1987).
- [95] H. Nagara, K. Mukose, T. Ishikawa, M. Geshi, N. Suzuki. Origin of the simple modulated structures and the pressure induced superconductivity. *Journal of Physics: Conference Series* **215**, 012107 (2010).
- [96] L. W. Nixon (Ph.D. thesis, George Mason University, 2010).
- [97] K. T. Chan, B. D. Malone, M. L. Cohen. Pressure dependence of superconductivity in simple cubic phosphorus. *Physical Review B* **88**, 064517 (2013).
- [98] R. Szcześniak, M. W. Jarosik, D. Szcześniak. Pressure-induced superconductivity in the fcc phase of lithium: strong-coupling approach. *Physica B* **405**, 4897 (2010).
- [99] R. Szcześniak, M. W. Jarosik, M. Szcześniak, A. P. Durajski. The final state of the thermal evolution of free-floating giant planet. *YSC'16 Conf. Proc., Kyiv National Taras Shevchenko, Ukraine. arXiv:1109.1094* (2011).
- [100] R. Szcześniak, A. P. Durajski, P. W. Pach. On the thermodynamic properties of the Rb_3C_{60} superconductor. *Cryogenics* **61**, 38 (2014).
- [101] P. Morel, P. W. Anderson. Calculation of the superconducting state parameters with retarded electron-phonon interaction. *Physical Review* **125**, 1263 (1962).
- [102] J. Bauer, J. E. Han, O. Gunnarsson. The theory of electron-phonon superconductivity: does retardation really lead to a small Coulomb pseudopotential? *Journal of Physics: Condensed Matter* **24**, 492202 (2012).
- [103] W. L. McMillan. Transition temperature of strong-coupled superconductors. *Physical Review* **167**, 331 (1968).
- [104] P. B. Allen, R. C. Dynes. Transition temperature of strong-coupled superconductors reanalyzed. *Physical Review B* **12**, 905 (1975).
- [105] C. J. Pickard, R. J. Needs. Structure of phase III of solid hydrogen. *Nature Physics* **3**, 473 (2007).
- [106] C. J. Pickard, R. J. Needs. High-pressure phases of silane. *Physical Review Letters*

- 97**, 045504 (2006).
- [107] S. Baroni, P. Giannozzi, A. Testa. Green's-function approach to linear response in solids. *Physical Review Letters* **58**, 1861 (1987).
- [108] R. Szcześniak, D. Szcześniak. Characterization of the high-pressure superconductivity in the Pnma phase of calcium. *Physica Status Solidi B* **249**, 2194 (2012).
- [109] R. Szcześniak, A. P. Durajski, P. W. Pach. The high pressure superconductivity of CaLi₂ compound: the thermodynamic properties. *Journal of Low Temperature Physics* **171**, 769 (2013).
- [110] P. Aynajian. *Electron-Phonon Interaction in Conventional and Unconventional Superconductors* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010).
- [111] 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).
- [112] T. Guillot. Probing the giant planets. *Physics Today* **57**, 63 (2004).
- [113] 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).
- [114] J. P. Carbotte, F. Marsiglio. Electron-Phonon Superconductivity. In *The Physics of Superconductors edited by K. H. Bennemann and J. B. Ketterson* (Springer Berlin Heidelberg, 2003).
- [115] Caltech. About the Division of Geological and Planetary Sciences. URL www.gps.caltech.edu/classes/ge131/notes/Ch18.pdf.
- [116] F. London, H. London. The electromagnetic equations of the supraconductor. *Proceedings of the Royal Society of London A* **149**, 71 (1935).
- [117] J. H. Derrickson. The magnetic field generated by a superconducting spherical shell rotating with constant angular velocity. *MSFC IN-SSL-N-70-9* (1970).
- [118] W. L. Pondrom. London moment of a rotating hollow superconducting sphere. *Unpublished Report* (1975).
- [119] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin. *Solid State Physics* (New York: Holt, Rinehart and Winston, 1976).
- [120] W. Gasser, E. Heiner, K. Elk. *Greensche Funktionen in Festkörper- und Vielteilchenphysik* (VILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1999).
- [121] R. Szcześniak. On the Coulomb pseudopotential for Al and Pb superconductors. *Physica Status Solidi B* **244**, 2538 (2007).
- [122] R. Szcześniak. Thermodynamic properties of the lead superconductor: The new value of the Coulomb pseudopotential. *Solid State Communications* **144**, 27 (2007).

-
- [123] R. Szcześniak. The thermodynamic properties of the MgB₂ superconductor: The two-band Eliashberg equations. *Solid State Communications* **145**, 137 (2008).
- [124] A. Damascelli, Z. Hussain, Z. X. Shen. Angle-resolved photoemission studies of the cuprate superconductors. *Reviews of Modern Physics* **75**, 473 (2003).
- [125] K. Nakayama, T. Sato, K. Terashima, T. Arakane, T. Takahashi, M. Kubota, K. Ono, T. Nishizaki, Y. Takahashi, N. Kobayashi. Doping dependence of the gap anisotropy of the high-temperature YBa₂Cu₃O_{7- δ} superconductor. *Physical Review B* **79**, 140503(R) (2009).
- [126] Y. Okada, T. Kawaguchi, M. Ohkawa, K. Ishizaka, T. Takeuchi, S. Shin, H. Ikuta. Three energy scales characterizing the competing pseudogap state, the incoherent, and the coherent superconducting state in high-T_c cuprates. *Physical Review B* **83**, 104502 (2011).
- [127] M. Hashimoto, R. H. He, I. M. Vishik, F. Schmitt, R. G. Moore, D. H. Lu, Y. Yoshida, H. Eisaki, Z. Hussain, T. P. Devereaux, Z. X. Shen. Superconductivity distorted by the coexisting pseudogap in the antinodal region of Bi_{1.5}Pb_{0.55}Sr_{1.6}La_{0.4}CuO_{6+ δ} : A photon-energy-dependent angle-resolved photoemission study. *Physical Review B* **86**, 094504 (2012).
- [128] M. Hashimoto, I. M. Vishik, R. H. He, T. P. Devereaux, Z. X. Shen. Energy gaps in high-transition-temperature cuprate superconductors. *Nature Physics* **10**, 483 (2014).
- [129] T. Cuk, D. H. Lu, X. J. Zhou, Z. X. Shen, T. P. Devereaux, N. Nagaosa. A Review of electron-phonon coupling seen in the high-T_C superconductors by angle-resolved photoemission studies (ARPES). *Physica Status Solidi B* **242**, 11 (2005).
- [130] G. H. Gweon, T. Sasagawa, S. Y. Zhou, J. Graf, H. Takagi, D. H. Lee, A. Lanzara. An unusual isotope effect in a high-transition-temperature superconductor. *Nature* **430**, 187 (2004).
- [131] J. P. Franck. *Physical Properties of High Temperature Superconductors* (World Scientific, Singapore, 1994).
- [132] J. Hofer, K. Conder, T. Sasagawa, G. Zhao, M. Willemin, H. Keller, K. Kishio. Oxygen-isotope effect on the in-plane penetration depth in underdoped La_{2-x}Sr_xCuO₄ single crystals. *Physical Review Letters* **84**, 4192 (2000).
- [133] T. Schneider. Relationship between and implications of the isotope and pressure effects on transition temperature, penetration depths and conductivities. *Physica Status Solidi B* **242**, 58 (2005).
- [134] V. J. Emery. Theory of high-T_C superconductivity in oxides. *Physical Review Letters* **58**, 2794 (1987).
- [135] P. B. Littlewood, C. M. Varma, E. Abrahams. Pairing instabilities of the extended

- Hubbard model for Cu-O-based superconductors. *Physical Review Letters* **60**, 2602 (1989).
- [136] M. S. Hybertsen, E. B. Stechel, M. Schluter, D. R. Jennison. Renormalization from density-functional theory to strong-coupling models for electronic states in Cu-O materials. *Physical Review B* **41**, 11068 (1990).
- [137] R. Szcześniak. The toy model for the high- T_C superconductivity. *arXiv:1105.5525* (2011).
- [138] R. Szcześniak. The isotope coefficient of the pseudogap in high- T_C superconductors. *Physics Letters A* **336**, 402 (2005).
- [139] R. Szcześniak, A. P. Durajski, A. M. Duda. Analysis of the high-temperature superconducting state in cuprates: the Eliashberg approach. *arXiv:1503.06932* (2015).
- [140] R. Szcześniak, 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).
- [141] R. Szcześniak, S. Grabiński. The van Hove singularity and two-dimensional superconductivity. Exact analytical results. *Acta Physica Polonica A* **102**, 401 (2002).
- [142] L. van Hove. The occurrence of singularities in the elastic frequency distribution of a crystal. *Physical Review* **89**, 1189 (1953).
- [143] T. S. Nunner, J. Schmalian, K. H. Bennemann. Influence of electron-phonon interaction on spin-fluctuation-induced superconductivity. *Physical Review B* **59**, 8859 (1999).
- [144] N. P. Ong, Y. Wang, S. Ono, Y. Ando, S. Uchida. Vorticity and the Nernst effect in cuprate superconductors. *Annals of Physics* **13**, 9 (2004).
- [145] Y. Wang, L. Li, N. P. Ong. Nernst effect in high- T_C superconductors. *Physical Review B* **73**, 024510 (2006).
- [146] F. Rullier-Albenque, R. Tourbot, H. Alloul, P. Lejay, D. Colson, A. Forget. Nernst effect and disorder in the normal state of high- T_C cuprates. *Physical Review Letters* **96**, 067002 (2006).
- [147] Z. A. Xu, J. Q. Shen, S. R. Zhao, Y. J. Zhang, C. K. Ong. Nernst effect and superconducting fluctuations in Zn-doped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *Physical Review B* **72**, 144527 (2005).
- [148] P. Li, S. Mandal, R. C. Budhani, R. L. Greene. Correlation between incoherent phase fluctuations and disorder in $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ epitaxial films from Nernst effect measurements. *Physical Review B* **75**, 184509 (2007).
- [149] N. Johannsen, T. Wolf, A. V. Sologubenko, T. Lorenz, A. Freimuth, J. A. Mydosh. Nernst effect in $\text{NdBa}_2\{\text{Cu}_{1-y}\text{Ni}_y\}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($y=0-0.12$). *Physical Review B* **76**,

- 020512(R) (2007).
- [150] Y. Wang, L. Li, M. J. Naughton, G. D. Gu, S. Uchida, N. P. Ong. Field-enhanced diamagnetism in the pseudogap state of the cuprate $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ superconductor in an intense magnetic field. *Physical Review Letters* **95**, 247002 (2005).
- [151] M. R. Presland, J. L. Tallon, R. G. Buckley, R. S. Liu, N. E. Flower. General trends in oxygen stoichiometry effects on T_C in Bi and TI superconductors. *Physica C* **176**, 95 (1991).
- [152] R. Liang, D. A. Bonn, W. N. Hardy. Evaluation of CuO_2 plane hole doping in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ single crystals. *Physical Review B* **73**, 180505(R) (2006).
- [153] 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).
- [154] R. Szcześniak, A. P. Durajski. Superconducting state above the boiling point of liquid nitrogen in the GaH_3 compound. *Superconductor Science and Technology* **27**, 015003 (2014).
- [155] A. P. Durajski, R. Szcześniak. Properties of the pressure-induced superconducting state in trihydrides ScH_3 and LaH_3 . *Superconductor Science and Technology* **27**, 115012 (2014).
- [156] W. J. Padilla, Y. S. Lee, M. Dumm, G. Blumberg, S. Ono, K. Segawa, S. Komiyama, Y. Ando, D. N. Basov. Constant effective mass across the phase diagram of high- T_C cuprates. *Physical Review B* **72**, 060511(R) (2005).
- [157] S. Deemyad, J. S. Schilling. Superconducting phase diagram of Li metal in nearly hydrostatic pressures up to 67 GPa. *Physical Review Letters* **91**, 167001 (2003).
- [158] T. Yabuuchi, T. Matsuoka, Y. Nakamoto, K. Shimizu. Superconductivity of Ca exceeding 25 K at Megabar pressures. *Journal of the Physical Society of Japan* **75**, 083703 (2006).
- [159] 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(R) (2011).
- [160] T. A. Strobel, X. J. Chen, M. Somayazulu, R. J. Hemley. Vibrational dynamics, intermolecular interactions, and compound formation in $\text{GeH}_4 - \text{H}_2$ under pressure. *The Journal of Chemical Physics* **133**, 164512 (2010).
- [161] 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).
- [162] C. Renner, B. Revaz, J. Y. Genoud, K. Kadowaki, O. Fischer. Pseudogap precursor

- of the superconducting gap in under- and overdoped $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. *Physical Review Letters* **80**, 149 (1998).
- [163] C. Renner, B. Revaz, K. Kadowaki, I. Maggio-Aprile, O. Fischer. Observation of the low temperature pseudogap in the vortex cores of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. *Physical Review Letters* **80**, 3606 (1998).
- [164] O. Fischer, M. Kugler, I. Maggio-Aprile, C. Berthod. Scanning tunneling spectroscopy of the high-temperature superconductors. *Reviews of Modern Physics* **79**, 353 (2007).
- [165] A. Kanigel, U. Chatterjee, M. Randeria, M. R. Norman, S. Souma, M. Shi, Z. Z. Li, H. Raffy, J. C. Campuzano. Protected nodes and the collapse of fermi arcs in high- T_C cuprate superconductors. *Physical Review Letters* **99**, 157001 (2007).
- [166] P. S. Häfliger, A. Podlesnyak, K. Conder, E. Pomjakushina, A. Furrer. Pseudogap of the high-temperature superconductor $\text{La}_{1.96-x}\text{Sr}_x\text{Ho}_{0.04}\text{CuO}_4$ as observed by neutron crystal-field spectroscopy. *Physical Review B* **74**, 184520 (2006).
- [167] R. Szcześniak, A. P. Durajski. Description of high-temperature superconducting state in BSLCO compound. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **28**, 19 (2015).
- [168] J. H. Xu, T. J. Watson-Yang, J. Yu, A. J. Freeman. Dominant role of the 2D Van Hove singularity on the Fermi surface and generalized susceptibility of the quasi-2D superconductor $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ (M=Sr, Ba,...). *Physics Letters A* **120**, 489 (1987).
- [169] S. H. Naqib, J. R. Cooper, J. L. Tallon, C. Panagopoulos. Temperature dependence of electrical resistivity of high- T_C cuprates-from pseudogap to overdoped regions. *Physica C* **387**, 365 (2003).
- [170] J. Bouvier, J. Bok. Electron-phonon interaction in the high- T_C cuprates in the framework of the van Hove scenario. *Advances in Condensed Matter Physics* **2010**, 472636 (2010).
- [171] I. G. Lang, Y. A. Firsov. Kinetic theory of semiconductors with low mobility. *Soviet Physics JETP-USSR* **16**, 1301 (1963).
- [172] M. Acquarone, J. R. Iglesias, M. A. Gusmao, C. Noce, A. Romano. Electronic and phononic states of the Holstein-Hubbard dimer of variable length. *Physical Review B* **58**, 7626 (1998).

Spis rysunków

3.1	Wpływ ciśnienia na wartość temperatury krytycznej w fosforze (najnowsze dane eksperymentalne [91], [92]).	27
3.2	Maksymalne wartości parametru porządku w funkcji pseudopotencjału kulombowskiego dla wybranych ciśnień. Dokładne wartości temperatury krytycznej zebrano w tabeli 3.1 [92].	29
3.3	Parametr porządku (A)-(D) i czynnik renormalizujący funkcję falową (E)-(H) na osi urojonej. Przyjęto wybrane wartości temperatury.	31
3.4	Wpływ temperatury na maksymalną wartość parametru porządku (A) i maksymalną wartość czynnika renormalizującego funkcję falową (B) [92].	32
3.5	Wartości temperatury krytycznej przewidywane na podstawie wzorów McMillana oraz Allena-Dynesa w funkcji ciśnienia [92], [103], [104]. Dodatkowo zaprezentowano wyniki danych eksperymentalnych [91], [97].	33
3.6	Różnica energii swobodnej pomiędzy stanem nadprzewodzącym i normalnym w funkcji temperatury (dolne panele). Termodynamiczne pole krytyczne w funkcji temperatury (górne panele) [92].	34
3.7	Ciepło właściwe stanu nadprzewodzącego i normalnego w funkcji temperatury [92].	35
3.8	Parametr porządku na osi rzeczywistej dla wybranych wartości temperatury. Dodatkowo wykreślono kształt przeskalowanej funkcji Eliashberga ($6\alpha^2 F(\omega)$).	36
3.9	Parametr porządku na płaszczyźnie zespolonej dla wybranych wartości temperatury. Linie z symbolami reprezentują wartości parametru porządku uzyskane dla przedziału częstości od 0 do ω_0 . Linie otrzymano dla $\omega \in \langle \omega_0, \omega_c \rangle$	37
3.10	Czynnik renormalizujący funkcję falową na osi rzeczywistej dla $T = T_C$. Dodatkowo wykreślono kształt przeskalowanej funkcji Eliashberga ($6\alpha^2 F(\omega)$).	37
4.1	Parametr porządku (A-B) i czynnik renormalizujący funkcję falową (D-E) na osi urojonej dla wybranych wartości pseudopotencjału kulombowskiego (zaprezentowano pierwsze 200 wartości Δ_n i Z_n). Zależność maksymalnej wartości parametru porządku (C) i czynnika renormalizującego funkcję falową (F) od temperatury [39].	41

4.2	Zależność różnicy energii swobodnej pomiędzy stanem nadprzewodzącym i normalnym od temperatury dla wybranych wartości μ^* [39].	41
4.3	Zależność termodynamicznego pola krytycznego od temperatury dla wybranych wartości μ^* [39].	42
4.4	Ciepło właściwe stanu nadprzewodzącego i normalnego w funkcji temperatury dla wybranych wartości parametru μ^* . Pionowe linie wskazują położenie skoku ciepła dla T_C [39].	43
4.5	(A)-(B) Parametr porządku i (C) czynnik renormalizujący funkcję falową na osi rzeczywistej dla wybranych wartości temperatury i pseudopotencjału kulombowskiego [39]. W tle przeskalowana funkcja Eliashberga.	43
5.1	Zależność maksymalnej wartości parametru porządku (A) i czynnika renormalizującego funkcję falową (B) od temperatury dla wybranych wartości pseudopotencjału kulombowskiego [21].	48
5.2	Zależność różnicy energii swobodnej (dolny panel) i termodynamicznego pola krytycznego (górny panel) od temperatury dla wybranych wartości μ^* [21].	49
5.3	Ciepło właściwe stanu nadprzewodzącego i normalnego w funkcji temperatury dla wybranych wartości parametru μ^* [21].	49
5.4	Parametr porządku na osi rzeczywistej dla $T = T_0$ i wybranych wartości pseudopotencjału kulombowskiego. Dodatkowo zaprezentowano przeskalowaną funkcję Eliashberga ($100\alpha^2 F(\omega)$) [21].	50
5.5	Parametr porządku na płaszczyźnie zespolonej dla wybranych wartości temperatury. Linie z symbolami reprezentują rozwiązania dla $\omega \in \langle 0, \omega_0 \rangle$, natomiast zwykle linie odpowiadają rozwiązaniom $\omega \in \langle \omega_0, \omega_c \rangle$ [21].	50
5.6	Czynnik renormalizujący funkcję falową na osi rzeczywistej dla $T = T_C$. Dodatkowo zaprezentowano przeskalowaną funkcję Eliashberga ($4\alpha^2 F(\omega)$) [21].	51
5.7	Zależność temperatury T_S od p . Niedokładności wyznaczają wpływ pseudopotencjału kulombowskiego na wartość T_S [21].	52
5.8	Układ współrzędnych dla zimnego, obracającego się Jowisza [21].	53
6.1	Zależność parametru porządku od temperatury dla wybranych wartości u [139].	67
6.2	Zależność temperatury krytycznej od u dla wybranych wartości v i ω_0 [139].	70
6.3	(A)-(C) Zależność parametru porządku w temperaturze zera Kelvinów od potencjału u dla wybranych wartości v i ω_0 . (D)-(F) Zależność stosunku R_φ od potencjału u dla wybranych wartości v i ω_0 [139].	71

6.4	(A)-(C) Zależność parametru porządku od temperatury dla wybranych wartości u [139]. Linia pomarańczowa reprezentuje wyniki numeryczne. Linie niebieską uzyskano przy pomocy wzoru (6.56). Okręgi otrzymano korzystając z formuły (6.58).	73
6.5	Zależność temperatury Nernsta i temperatury krytycznej od potencjału u dla wybranych wartości v i ω_0 . Niefizyczne wartości temperatury Nernsta spełniają nierówność $T^{**} \leq T_C$ [139].	75
6.6	Diagram temperatura krytyczna - temperatura Nernsta [139].	76
6.7	(A) Parametr porządku, (B) czynnik renormalizujący funkcję falową oraz (C) funkcja przesunięcia energii pasmowej na osi urojonej [139].	81
6.8	(A) Maksymalna wartość parametru porządku, (B) czynnika renormalizującego funkcję falową oraz (C) przesunięcia energii pasmowej w funkcji temperatury [139].	82
6.9	(A) Maksymalna wartość parametru porządku, (B) czynnika renormalizującego funkcję falową oraz (C) przesunięcia energii pasmowej w funkcji dutowania [139].	83
6.10	(A) Maksymalna wartość parametru porządku, (B) czynnika renormalizującego funkcję falową oraz (C) przesunięcia energii pasmowej w funkcji v_2 [139].	84
6.11	(A) Maksymalna wartość parametru porządku, (B) czynnika renormalizującego funkcję falową oraz (C) przesunięcia energii pasmowej w funkcji v_1 [139].	84
6.12	Postać parametru porządku, czynnika renormalizującego funkcję falową oraz funkcji przesunięcia elektronowej energii pasmowej na osi rzeczywistej [139].	85
6.13	Fizyczna wartość parametru porządku (A), czynnika renormalizującego funkcję falową (B) i funkcji przesunięcia energii (C) [139].	86
6.14	Ewolucja temperaturowa funkcji elektronowej gęstości stanów [139].	87
6.15	Izotropowa funkcja spektralna dla wybranych wartości temperatury [139].	88
7.1	(A)-(B) Temperatura pseudoszczeliny i temperatura krytyczna w funkcji gęstości dziur dla nadprzewodnika YCBCZO [13], [14]. Wykreślono wyniki dla układów o różnym stopniu uporządkowania. (C)-(D) Temperatura pseudoszczeliny i temperatura krytyczna w zależności od koncentracji strontu dla nadprzewodnika LSHCO [68]. Wzięto pod uwagę dwa izotopy tlenu [166].	94
7.2	(A)-(B) Parametr porządku w funkcji temperatury dla nadprzewodnika YCBCZO. Przyjęto wybrane wartości domieszkowania. (C)-(D) Parametr porządku w zależności od temperatury dla nadprzewodnika LSHCO. Na rysunkach niebieska pionowa linia wyznacza wartości temperatury krytycznej [68].	96

-
- 7.3 (A) Przerwa energetyczna dla temperatury zera Kelvinów w funkcji gęstości dziur dla nadprzewodnika YCBCZO. (B) Wartość przerwy energetycznej dla temperatury zera Kelvinów w zależności od koncentracji strontu dla nadprzewodnika LSHCO [68]. 98
- 7.4 (A)-(B) Stosunek R_{Δ} dla nadprzewodnika YCBCZO i LSHCO. (C)-(D) Wartości stosunku R_{Δ^*} dla nadprzewodnika YCBCZO i LSHCO [68]. . . . 99
- 7.5 (A) Całka przeskoku i nawęzłowe odpychanie kulombowskie w funkcji odległości międzyjonowej [172]. (B) Stała sprzężenia elektron-fonon i stała sprzężenia elektron-elektron-fonon w funkcji odległości międzyjonowej [139]. 106