

UNIWERSYTET
HUMANISTYCZNO-PRZYRODNICZY
im. JANA DŁUGOSZA
w Częstochowie

WYDZIAŁ NAUK ŚCISŁYCH, PRZYRODNICZYCH I TECHNICZNYCH

KATEDRA FIZYKI TEORETYCZNEJ

ROZPRAWA DOKTORSKA

Małgorzata Kostrzewa

**Analiza stanu nadprzewodzącego
indukującego się w układach o stechiometrii H_2S ,
 LaH_{10} oraz w wodorze**

Promotor:

Dr hab. Radosław Szczęśniak

Promotor pomocniczy:

Dr Joanna Kalaga

Częstochowa 2021

Składam serdeczne podziękowania:

Panu dr hab. Radosławowi Szczęśniakowi
oraz Pani dr Joannie Kaladze

za życzliwość, opiekę merytoryczną,
cenne uwagi i sugestie,
wszechstronną pomoc
oraz poświęcony czas.

Panu mgr Andrzejowi Eclerowi

za owocne dyskusje naukowe
oraz ogromne wsparcie w dążeniu do celu.

Dorobek naukowy autorki

Publikacje, na których opiera się rozprawa doktorska:

1. M. Kostrzewa, R. Szczęśniak, J. K. Kalaga, I. A. Wrona
Anomalously high value of Coulomb pseudopotential for the H_5S_2 superconductor,
Scientific Reports **8**, 11957-11969 (2018).
2. A. M. Bujak, K. A. Szewczyk, M. Kostrzewa, K. M. Szczęśniak, M. A. Sowińska
Influence of strong-coupling and retardation effects on superconducting state in YB_6 compound,
Physica B: Condensed Matter **546**, 44-48 (2018).
3. M. Kostrzewa, K. M. Szczęśniak, A. P. Durajski, R. Szczęśniak
From LaH_{10} to room-temperature superconductors,
Scientific Reports **135**, 1592-1599 (2020).
4. M. Kostrzewa, A. P. Durajski, J. K. Kalaga, R. Szczęśniak
Thermodynamic properties of the superconducting state in metallic hydrogen: electronic correlations, non-conventional electron-phonon couplings and the anharmonic effects,
Journal of Superconductivity and Novel Magnetism
DOI: 10.1007/s10948-020-05781-y
5. I. A. Wrona, M. Kostrzewa, K. A. Krok, A. P. Durajski, R. Szczęśniak
Carbonaceous sulfur hydride system, the strong-coupled room-temperature superconductor with low value of Ginzburg-Landau parameter,
wysłana do recenzji, tekst pracy dostępny na: arXiv:2105.05463v3

Dodatkowe publikacje w czasopismach z wykazu czasopism naukowych Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego

1. M. W. Jarosik, R. Szcześniak, I. A. Wrona, M. Kostrzewa
Non-BCS superconducting state in yttrium hydride at a record low value of the external pressure,
Solid State Communications **250**, 5-8 (2017).
2. R. Szcześniak, E. A. Drzazga, I. A. Domagalska, A. P. Durajski, M. Kostrzewa
Non-parametric application of Tsallis statistics to systems consisting of M hydrogen molecules,
Physica A: Statistical Mechanics and its Applications **518**, 1-12 (2019).
3. M. W. Jarosik, A. D. Woźniak, M. Kostrzewa, K. P. Kosk-Joniec, M. Adamczyk,
Properties of the superconducting state in hexagonal BaSn₅,
Acta Physica Polonica A **135**, 280–283 (2019).
4. K. P. Kosk-Joniec, I. A. Wrona, M. Kostrzewa,
High-Temperature Superconductor PbH₄(H₂)₂ under the Pressure of 200 GPa,
Acta Physica Polonica A **138**, 181-184 (2020).
5. A. P. Durajski, M. W. Jarosik, K. P. Kosk-Joniec, I. A. Wrona, M. Kostrzewa,
K. A. Szewczyk, R. Szcześniak
Phonon-induced superconducting state: from metallic hydrogen to LaH₁₀,
Acta Physica Polonica A **138**, 715-727 (2020).
6. K. P. Kosk-Joniec, M. Kostrzewa, K. Krok, R. Szcześniak
What is the Physical Meaning of Thermodynamic Critical Field?,
Acta Physica Polonica A **139**, 555-556 (2021).

Czynny udział w konferencjach:

1. M. Kostrzewa, wystąpienie ustne pt.: „Problem indukcji wysokociśnieniowego stanu nadprzewodzącego w metalicznym wodorze”, XXII Minisymposium Fizyki Statystycznej, Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu, 08.12.2017

2. M. Kostrzewa, wystąpienie ustne pt.: „Wysokociśnieniowy stan nadprzewodzący”, X Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa TYGIEL 2018 „Interdyscyplinarność kluczem do rozwoju”, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, 17-18.03.2018
3. M. Kostrzewa, wystąpienie ustne pt.: „Stan nadprzewodzący w wodorze i związku H_5S_2 ”, Instytut Fizyki Uniwersytetu Zielonogórskiego, 27.03.2018, Zielona Góra (wykład proszony 45 min)
4. M. Kostrzewa, wystąpienie ustne pt.: „Problem indukcji stanu nadprzewodzącego w wybranych skompresowanych układach siarki i wodoru”, XXIII Minisymposium Fizyki Statystycznej, 14.12.2018, Częstochowa
5. M. Kostrzewa, wystąpienie ustne pt.: „Krytyczna analiza problemu stanu nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego wodoru w oparciu o analizę rozwiązań uogólnionych równań Eliashberga”, National Scientific Conference for PHD Students, 02.03.2019, Kraków
6. M. Kostrzewa, wystąpienie ustne pt.: „Nadprzewodzący wodór w temperaturze pokojowej: niedoskonałość teorii, czy tylko brak odpowiednich danych eksperymentalnych?”, XI Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa TYGIEL 2019, 23-24.03.2019, Lublin
7. M. Kostrzewa, poster pt.: „The issue of induction the superconducting state in selected compressed sulfur and hydrogen systems”, Cryogenic Engineering Conference and International Cryogenic Materials Conference, 21-25.07.2019, Hartford, Stany Zjednoczone,
8. M. Kostrzewa, poster pt.: „Superconducting state in sulfur-hydrogen systems”, XIXth National Conference of Superconductivity: Unconventional superconductivity and strongly correlated electron systems, 06-11.10.2019, Bronisławów,
9. M. Kostrzewa, wystąpienie ustne pt.: „Wysokotemperaturowy stan nadprzewodzący w LaH_{10} oraz w układach typu $LaXH$ ”, XXIV Minisymposium Fizyki Statystycznej, 16.12.2019, Zielona Góra,
10. M. Kostrzewa, poster pt.: „Superconducting state in systems containing lanthanum and hydrogen”, Applications of physics in mechanical and material engineering, 19.02.2021, Częstochowa.

Rozdziały w monografiach:

1. M. Kostrzewa, „Przegląd zastosowań nadprzewodników na tle 85 rocznicy odkrycia efektu Meissnera-Ochsenfelda” rozdział w monografii Aktualne zagadnienia inżynierii chemicznej i materiałowej, Wydawnictwo Naukowe TYGIEL sp. z o.o., 7-17, 2018, Lublin
2. M. Kostrzewa, „Badanie wzroku dzieci dla zdrowia i rozwoju optometrii” rozdział w monografii Problematyka z zakresu medycyny i nauk pokrewnych – przegląd i badania. Tom 2. Wydawnictwo Naukowe TYGIEL sp. z o.o., 215-224, 2019, Lublin.

Nagrody:

1. Nagroda za najlepsze wystąpienie w obszarze nauk ścisłych II podczas XI Interdyscyplinarnej Konferencji Naukowej TYGIEL 2019, 24.03.2019, Lublin

Spis treści

Wstęp	8
1 Charakterystyka stanu nadprzewodzącego w wodorze i związkach bogatych w wodór	11
2 Kwantowy opis właściwości fizycznych molekuly wodoru	21
2.1 Stany energetyczne układu elektronowego	22
2.2 Stany oscylacyjne	28
2.3 Oddziaływanie elektron-fonon	30
3 Opis stanu nadprzewodzącego w wodorze w ramach przybliżenia dimerowego	32
3.1 Wprowadzenie	32
3.2 Równania typu Eliashberga	34
3.3 Formalizm izotropowy	37
3.4 Szacowanie parametrów hamiltonianu \mathcal{H}	39
3.5 Charakterystyka właściwości termodynamicznych stanu nadprzewodzącego	43
3.6 Podsumowanie i dyskusja uzyskanych wyników	47
4 Klasyczne równania Eliashberga: stan nadprzewodzący w związku YB_6	48
4.1 Analiza stanu nadprzewodzącego w YB_6	50
4.2 Podsumowanie uzyskanych wyników oraz uwagi końcowe	58
5 Stan nadprzewodzący w związku H_2S, poprawki wierzchołkowe najniższego rzędu	60
5.1 Uwagi wstępne	60
5.2 Równania Eliashberga uwzględniające poprawki wierzchołkowe do oddziaływania elektron-fonon	61
5.3 Wyniki uzyskane dla układów H_5S_2 , H_2S oraz H_4S_3	62
5.3.1 Pseudopotencjał kulombowski	62
5.3.2 Parametr porządku i masa efektywna elektronu	67

5.3.3	Energia swobodna, termodynamiczne pole krytyczne, entropia oraz skok ciepła właściwego	70
5.4	Podsumowanie otrzymanych rezultatów	73
6	Stan nadprzewodzący w LaH₁₀ oraz w układach typu LaXH	75
6.1	Opis w ramach klasycznego formalizmu elektron-fonon	75
6.2	Rola poprawek wierzchołkowych	79
6.3	Zagadnienie indukcji stanu nadprzewodzącego w grupie związków o budowie typu LaXH	82
6.4	Podsumowanie wyników oraz uwagi końcowe	86
7	Stan nadprzewodzący w wysokociśnieniowym układzie węgiel-siarkawodór	88
7.1	Wprowadzenie	88
7.2	Argumentacja Hirscha i Marsiglio	89
7.3	Dyskusja uzyskanych wyników	90
7.4	Podsumowanie	95
	Podsumowanie	96
	Bibliografia	101
	Spis rysunków	113

Wstęp

Od odkrycia nadprzewodnictwa w 1911 roku [1] nie słabnie zainteresowanie świata nauki tym zjawiskiem. Z uwagi na przyszłe zastosowania praktyczne szczególnie ważnym jest zagadnienie nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego. W 1986 roku otrzymano dane eksperymentalne potwierdzające nadprzewodnictwo w próbce LaBaCuO ($T_C \sim 30$ K) i wówczas nastąpił przełom [2]. Wiele ośrodków badawczych przystąpiło do pracy nad tym tematem. Początkowo nadprzewodników wysokotemperaturowych poszukiwano głównie wśród związków zawierających w swym składzie miedź. Wartości uzyskiwanych temperatur krytycznych zaczęły rosnać: La_{2-x}Sr₂CuO₄: $T_C \sim 38$ K (1986 rok), YBa₂Cu₃O₇: $T_C \sim 92$ K (1987 rok), Tl₂Ca₂Ba₂Cu₃O₁₀: $T_C \sim 125$ K (1988 rok). Rok 2004 przyniósł publikację Ashcrofta sugerującą, że stan nadprzewodzący o wysokiej wartości temperatury krytycznej powinien indukować się w związkach bogatych w wodór [3]. Potwierdzenie tej tezy nastąpiło już w 2014 roku, gdy zaobserwowano stan nadprzewodzący w związku H₃S o temperaturze krytycznej rzędu 200 K dla ciśnienia wynoszącego około 150 GPa [4, 5]. Obecnie wiele znaczących ośrodków naukowych z powodzeniem prowadzi badania nad wysokotemperaturowymi związkami nadprzewodzącymi w układach zawierających wodór uzyskując interesujące rezultaty.

Badania nad wysokotemperaturowym stanem nadprzewodzącym indukowanym przez oddziaływanie elektron-fonon można datować od roku 1968. W tym to roku Neil Ashcroft opublikował pracę, w której przewidział teoretyczną możliwość uzyskania wysokotemperaturowego stanu nadprzewodzącego w wodorze [6]. Obecnie nadal otwartym problemem jest doświadczalna weryfikacja tego zjawiska. Brak rzetelnego eksperymentalnego potwierdzenia teoretycznych przewidywań wiązać się może z dwoma przyczynami:

- obserwacja stanu nadprzewodzącego w wodorze może być bardzo skomplikowana technicznie,
- z jakiegoś powodu wysokotemperaturowy stan nadprzewodzący w wodorze jednak się nie indukuje.

Mimo braku odpowiedniego eksperymentu, który potwierdziłby otrzymanie wodoru w stanie nadprzewodzącym, tematyka ta nadal stanowi przedmiot interesujących rozważań teoretycznych.

Rozprawa doktorska dotyczy zagadnienia indukcji stanu nadprzewodzącego w metalicznym wodorze oraz innych wybranych układach zawierających wodór (H_2S , H_5S_2 , H_4S_3 , LaH_{10} , C-S-H). Dysertacja składa się z siedmiu rozdziałów.

W rozdziale pierwszym zawarto przegląd literatury przedmiotu. Szczególnie skupiono się na publikacjach zawierających charakterystykę stanu nadprzewodzącego w wodorze i wybranych związkach bogatych w wodór.

W rozdziale drugim zaprezentowano kwantowy opis właściwości fizycznych molekuly wodoru. Omówione rezultaty stanowią wstęp do pełnego zrozumienia sposobu opisu właściwości nadprzewodzących metalicznego wodoru.

W następnym rozdziale podjęto próbę opisu wpływu silnych korelacji elektronowych występujących w wodorze na właściwości termodynamiczne fazy nadprzewodzącej. Obliczenia *ab initio* przeprowadzono przy pomocy metody wariacyjnej w ramach przybliżenia dimerowego (bazując na modelu dwóch skompresowanych płaszczyzn wodorowych). Wyprowadzono uogólnione równania typu Eliashberga. Celem tych działań było wykazanie, że pomijanie silnych korelacji elektronowych znacznie zmienia parametry termodynamiczne rozpatrywanego układu (w szczególności wartość temperatury krytycznej).

W kolejnych rozdziałach podjęto się wyznaczenia właściwości termodynamicznych fazy nadprzewodzącej w ramach formalizmu równań Eliashberga.

W szczególności w rozdziale czwartym zaprezentowano klasyczny elektronowo-fononowy formalizm Eliashberga, opierając się na analizie fazy nadprzewodzącej indukującej się w układzie YB_6 . Układ ten wybrano jako przykładowy jedynie w celu zaprezentowania sposobu przeprowadzania analizy. Dodatkowo porównano wyznaczone parametry termodynamiczne heksaborku itru z przewidywaniami teorii BCS.

W rozdziale piątym pracy doktorskiej podjęto się wyznaczenia właściwości termodynamicznych fazy nadprzewodzącej w układzie H_5S_2 w ramach klasycznego formalizmu Eliashberga, uzyskując bardzo wysokie wartości pseudopotencjału kulombowskiego (μ^*). Rozwinięto klasyczną analizę Eliashberga, biorąc pod uwagę poprawki wierzchołkowe do oddziaływania elektron-fonon. Ponadto przeanalizowano parametry stanu nadprzewodzącego indukowanego w układzie H_4S_3 oraz H_2S . Należy zauważyć, że oprócz wyników eksperymentalnych dla H_3S na diagramie $T_C - p$ istnieją również punkty eksperymentalne odpowiadające znacznie niższym wartościom T_C , które mogą pochodzić od innego związku. Potencjalnymi kandydatami są H_2S oraz H_5S_2 i H_4S_3 . Celem przeprowadzonych obliczeń było wykazanie, że H_2S jest odpowiedzialny za obserwowane eksperymentalnie nadprzewodnictwo w układzie siarka-wodór dla próbek przygotowanych w niskiej temperaturze.

Ciekawe rezultaty i spostrzeżenia zawiera rozdział szósty. Z uwagi na fakt, że w układzie o stechiometrii LaH_{10} potwierdzono doświadczalnie indukcję stanu nadprzewodzącego o wartościach temperatury krytycznej bliskiej temperaturze pokojowej [7, 8, 9], w dysertacji podjęto się wyznaczenia parametrów termodynamicznych również tego nadprzewodnika.

Badania przeprowadzane w ramach formalizmu Eliashberga, choć z powodzeniem tłumaczą mechanizm zjawiska nadprzewodnictwa, to nie dają konkretnych wskazań, w jakich materiałach, czy związkach należy spodziewać się właściwości nadprzewodzących. Z tego powodu dużo materiałów nadprzewodzących odkryto dzięki przeprowadzaniu licznych pomiarów eksperymentalnych. Ta część pracy zawiera sformułowanie kryteriów, które w przyszłości mogą pomóc w znalezieniu materiału o pożądanym wysokotemperaturowym właściwościach nadprzewodzących. Przebadano wybrane związki o budowie typu $\text{La}_\delta\text{X}_{1-\delta}\text{H}_{10}$ (LaXH) pod kątem dobrania układu o jeszcze wyższej wartości temperatury krytycznej.

W roku 2020 zespołowi z Uniwersytetu Rochester udało się uzyskać materiał nadprzewodzący w temperaturze pokojowej [10]. Z uwagi na znaczenie tego eksperymentu postanowiono poszerzyć pracę doktorską o rozdział siódmy. Rozdział ten zawiera analizę możliwych scenariuszy odpowiedzialnych za indukcję nadprzewodnictwa w układzie C-S-H.

Rozprawę doktorską kończy podsumowanie wyników, spis literatury naukowej oraz spis rysunków.

Rozdział 1

Charakterystyka stanu nadprzewodzącego w wodorze i związkach bogatych w wodór

Heike Kamerlingh Onnes na początku XX w. zaobserwował, że rtęć w niskich temperaturach nie posiada oporu elektrycznego [1]. Zjawisko to nazwano nadprzewodnictwem. Odkrycie to zapoczątkowało badania nad materiałami, w których indukuje się stan nadprzewodzący.

Wodór jest pierwiastkiem najbardziej rozpowszechnionym we wszechświecie. Od wielu lat liczne ośrodki naukowe prowadzą badania nad problemem indukcji stanu nadprzewodzącego w wodorze [11, 12, 13, 14, 15]. Przewiduje się, że w zakresie wysokich ciśnień powinien się w nim indukować stan nadprzewodzący o bardzo wysokiej wartości temperatury krytycznej [6].

W niskich temperaturach pod wpływem wysokiego ciśnienia wodór wykazuje nietrywialne zachowania strukturalne [16, 17]. Poniżej ciśnienia $p = 110$ GPa stabilna jest struktura heksagonalna ciasnego upakowania ze swobodnie obracającymi się cząsteczkami (faza I) [18]. Z kolei dla wyższych ciśnień, począwszy od $p = 110$ GPa, obserwuje się tak zwaną fazę II [19]. Natomiast w zakresie ciśnień 150–300 GPa istnieje tak zwana faza III [20, 19]. Pomiary eksperymentalne przeprowadzone w niskich temperaturach (dla $T < 100$ K) dowodzą, że trzy pierwsze fazy krystaliczne wodoru nie posiadają właściwości metalicznych (według danych eksperymentalnych do wartości ciśnienia 300 GPa wodór pozostaje izolatorem) [17, 18, 21]. Wyniki teoretyczne sugerują, że powyżej 400 GPa w wodorze powinno dojść do metalizacji oraz powinna zachodzić możliwość indukcji wysokotemperaturowego stanu nadprzewodzącego [12, 13, 14, 18, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30]. Niemniej jednak do chwili obecnej nie dysponujemy praktycznie żadnymi wiarygodnymi danymi eksperymentalnymi, które byłyby w stanie potwierdzić przewidywania teoretyczne. Jedną z przyczyn tak dużych trudności z eksperymentalnym uzyskaniem stanu nadprzewodzą-

cego w wodorze może być fakt, że w układzie tym występują silne korelacje elektronowe oraz znaczne efekty wielociałowe istotnie renormalizujące właściwości stanu metalicznego. Wspomniane fakty sugerują konieczność przeprowadzenia krytycznej analizy problemu indukcji wysokotemperaturowego stanu nadprzewodzącego w wodorze.

Historycznie pierwszą publikacją dotyczącą metalicznego wodoru jest praca autorstwa Wignera oraz Huntingtona z roku 1935 [31]. Autorzy przewidzieli w niej możliwość metalizacji wodoru pod wpływem ciśnienia 25 GPa. Kolejny znaczący wkład w rozwój teorii wniosła praca Ashcrofta z roku 1968, opublikowana na łamach *Physical Review Letters* [6], w której autor zasugerował, że metaliczny wodór może wykazywać wysokotemperaturowe właściwości nadprzewodzące ($T_C \sim 290$ K), w przypadku gdy znajduje się pod wpływem ciśnienia zewnętrznego o wartości większej niż 60 GPa (symbol T_C oznacza temperaturę krytyczną przejścia fazowego metal-nadprzewodnik). Twierdzenie to można próbować uzasadnić opierając się na wzorze związanym z mikroskopową teorią nadprzewodnictwa [32, 33]. Warto jednak zwrócić uwagę, że argumentacja Ashcrofta nie uwzględnia wszystkiego, co tak naprawdę wydaje się być istotne z punktu widzenia fizyki (więcej w podrozdziale 3.1). Co ciekawe obecnie podobne zastrzeżenie dotyczące niepełności prowadzonych rozważań można wysunąć w stosunku do metody DFT (ang. density functional theory) [34, 35].

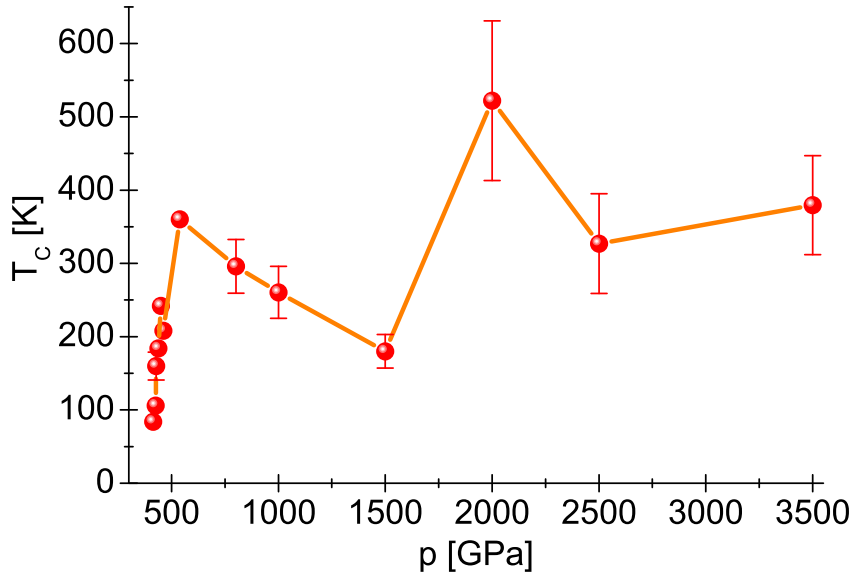
Bazując na obliczeniach opierających się na teorii funkcjonału gęstości można wykazać, że w przedziale ciśnień od 400 do 500 GPa występuje molekularna faza metalicznego wodoru (struktura krystaliczna $Cmca$) [36]. Należy zwrócić uwagę, że w tym zakresie ciśnienia powinien się indukować stan nadprzewodzący, który charakteryzuje się wysoką wartością temperatury krytycznej np. dla $p = 450$ GPa otrzymuje się $T_C = 242$ K [13]. Warto wspomnieć, że stan nadprzewodzący może być również silnie anizotropowy - dla wartości ciśnienia 414 GPa faza nadprzewodząca opisywana jest efektywnym modelem trójpasowym [13]. W literaturze przedmiotu można dodatkowo znaleźć informacje na temat badań dotyczących pełnej termodynamiki stanu nadprzewodzącego, które były przeprowadzane w ramach modeli jedno i wielopasmowych [25, 28, 37, 38, 39, 40]. Uzyskane wyniki sugerują, że termodynamiczne właściwości stanu nadprzewodzącego w molekularnym wodorze odbiegają w istotny sposób od przewidywań klasycznej teorii BCS. Rezultaty te należy powiązać z istnieniem silnego sprzężenia elektron-fonon w badanym układzie fizycznym. Powyżej $p \sim 500$ GPa faza molekularnego metalicznego wodoru przekształca się w fazę jednoatomową (Cs-IV) [36, 41, 42, 43]. Faza ta jest stabilna przynajmniej do ciśnienia $p = 802$ GPa [14].

Stan nadprzewodzący w wodorze analizowano teoretycznie także dla ekstremalnie wysokich ciśnień (od 0,5 do 3,5 TPa) [14, 24, 44, 45]. Przykładowo w pracy [24] rozpatrywano strukturę krystaliczną $I4_1md$. Wykazano, że w pobliżu ciśnienia molekularnej dysocjacji wodoru (~ 500 GPa), stała sprzężenia λ zarówno w fazie atomowej, jak i molekularnej przyjmuje wysokie wartości. Dla struktury $I4_1md$ otrzymano $\lambda = 1,81$, natomiast w fazie

molekularnej wodoru dla struktury krystalicznej $Cmca$ obliczenia numeryczne dały wynik $\lambda = 2$. Pod działaniem ciśnienia 0,5 TPa, wartość T_C wynosi 356 K. W przypadku gdy faza atomowa stabilizuje się wraz ze wzrostem ciśnienia, wartość T_C wynosi około 481 K (dla ciśnienia 0,7 TPa). W strukturze $I4_1md$ wraz ze wzrostem ciśnienia T_C maleje. Jednak przejście strukturalne $I4_1md \rightarrow R-3m$, wywołuje duży skok T_C z wartości rzędu 370 – 377 K do 561 – 703 K. Bazując na obliczeniach temperatury krytycznej zgodnie ze wzorem McMillana [46], Yan, Gong i Liu wykazali, że wodór poddany działaniu ciśnienia $\sim 0,8$ TPa (struktura Cs – IV) będzie miał T_C rzędu 280 K [14]. W wodorze atomowym w zakresie ciśnienia 1 – 1,5 TPa następuje duży wzrost wartości stałej sprzężenia elektron-fonon λ (z 1,43 do 3,39). Wzrost oddziaływania elektron-fonon można wiązać ze wzrostem wartości fononowej gęstości stanów w zakresie niskich częstości (struktura $R-3m$). W rezultacie przewiduje się wzrost temperatury krytycznej aż do wartości 764 K [24]. Dla bardzo wysokiej wartości ciśnienia $p = 2$ TPa Maksimov oraz Savrasov zasugerowali pojawienie się w atomowym wodorze struktury fcc [44]. Autorzy stwierdzili, że temperatura krytyczna osiągnie bardzo wysoką wartość rzędu 600 K - dużo większą niż sugerowały starsze prace ($T_C = 140$ K oraz $T_C = 230 \pm 85$ K) [11, 47]. Jeżeli chodzi o układy fizyczne tak ekstremalne wartości ciśnienia panują jedynie wewnątrz planet typu jowiszowego. Analizując budowę Jowisza od strony zewnętrznej w stronę jądra można wyróżnić: warstwę składającą się z molekularnego wodoru, warstwę niemieszającego się wodoru i helu oraz warstwę metalicznego wodoru graniczącą z jądrem planety [48]. W swojej rozprawie doktorskiej Duda dokładnie analizowała właściwości termodynamiczne warstwy wodoru, znajdującej się blisko jądra planety ($p = 3,5$ TPa) [45]. Po przeprowadzeniu odpowiednich obliczeń numerycznych (klasyczny schemat Eliashberga oraz DFT) autorka stwierdziła, że w zależności od przyjętej wartości pseudopotencjału kulombowskiego (μ^*), temperatura krytyczna może się zmieniać w zakresie od 312 do 447 K. Zwróciła również uwagę, że pozostałe wielkości termodynamiczne w istotny sposób odbiegają od przewidywań klasycznej teorii BCS (brała pod uwagę parametr porządku, ciepło właściwe stanu nadprzewodzącego oraz termodynamiczne pole krytyczne). Duda stwierdziła także, iż obniżając temperaturę efektywną planety stan nadprzewodzący będzie się indukował dla ciśnienia $p_1 = 0,5$ TPa, następnie dla $p_2 = 2$ TPa. Natomiast dopiero w końcowym etapie ewolucji ($p \sim 0,4$ TPa) faza nadprzewodząca pojawi się w warstwie przypowierzchniowej planety. W pracy autorka podkreślała, że stan nadprzewodzący w tego typu planetach olbrzymach pojawi się dopiero w okresie poprzedzającym śmierć termiczną Wszechświata.

Na rysunku 1.1 przedstawiono graficznie zależność przewidywanych wartości temperatury krytycznej wodoru od ciśnienia. Dane uzyskano przy pomocy obliczeń z wykorzystaniem metody DFT oraz schematu klasycznych równań Eliashberga [12, 13, 14, 18, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30].

W literaturze przedmiotu zostały opisane jedynie nieliczne wyniki eksperymentalne do-



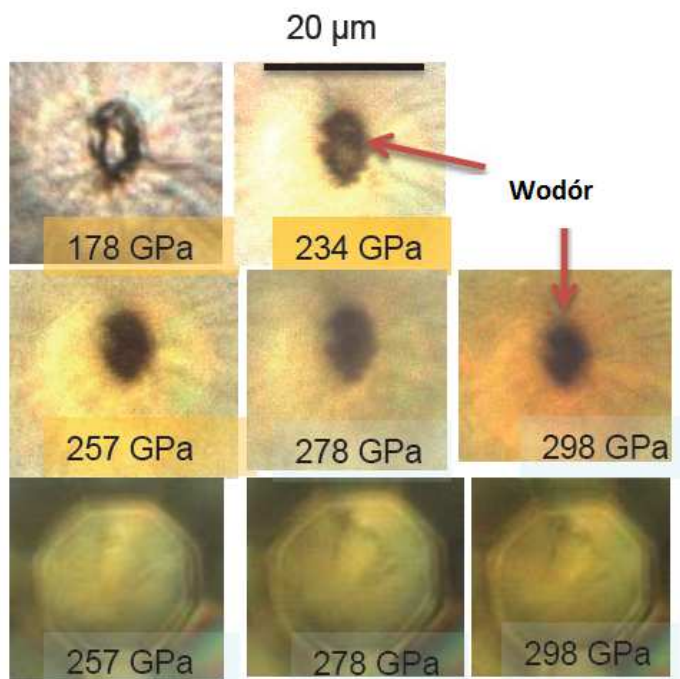
Rysunek 1.1: Przewidywana zależność temperatury krytycznej stanu nadprzewodzącego wodoru od ciśnienia (metoda DFT oraz klasyczne równania Eliashberga [49]). *Niedokładności* reprezentują zależność temperatury krytycznej od wybranych wartości pseudopotencjału kulombowskiego ($\mu^* \in \{0,08; 0,1; 0,13; 0,15; 0,3; 0,5\}$).



Rysunek 1.2: Od lewej - Arthur Mitchell, Samuel Weir i William Nellis przy aparaturze, za pomocą której otrzymali metaliczny wodór w Laboratorium im. Lawrence'a w Livermore w Kalifornii. Źródło zdjęcia [50].

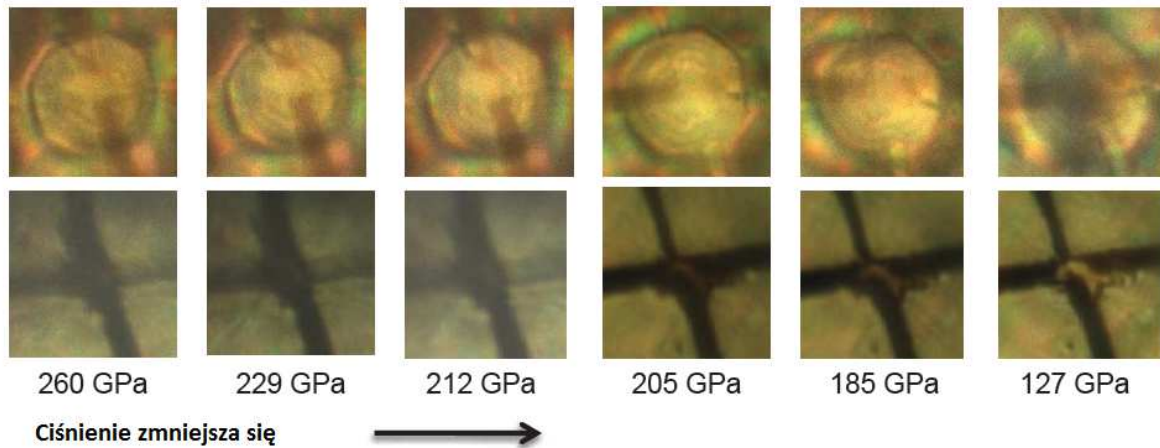
tyczące metalizacji wodoru. Fizycy: William Nellis, Arthur Mitchell i Samuel Weir w Laboratorium im. Lawrence'a w Livermore w Kalifornii otrzymali wodór w stanie metalicznym (rysunek 1.2). Wyniki swojej pracy opublikowali na łamach Physical Review Letters w ar-

tykule z 11 marca 1996 [51]. Okazało się, że przy wzroście ciśnienia od 93 do 140 GPa opór właściwy ciekłego wodoru maleje wykładniczo. Jednak począwszy od 140 GPa do 180 GPa opór właściwy przestał zależeć od ciśnienia, pozostając przy stałej wartości typowej dla ciekłych metali alkalicznych ($5 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}$), takich jak cesz lub rubid, co dowodzi, że próbka przeszła w stan metaliczny. Wyniki eksperymentalne zespołu Nellisa odbiegają od wcześniejszych przewidywań teoretycznych, według których opór właściwy metalicznego wodoru miał być około 100 razy mniejszy [52, 53]. Uzyskane rezultaty sugerują, że ciśnienie w którym zachodzi metalizacja wodoru jest istotnie zależne od temperatury. Przy temperaturze 3000 K ciśnienie metalizacji tego pierwiastka wynosi 140 GPa [51].



Rysunek 1.3: Przemiany wodoru przy ciśnieniach od 178 GPa do 298 GPa w temperaturze pokojowej - zmiany wizualne. Dwa górne rzędy pokazują zdjęcia wykonane w trybie transmisji, zdjęcia w dolnym rzędzie zostały wykonane w trybie odbicia. Przy 178 GPa próbka wodoru i otaczająca go uszczelka izolacyjna były przezroczyste. Powyżej 200 GPa próbka wodoru pociemniała i stała się prawie nieprzezroczysta przy 234 GPa. Powyżej 250 GPa nieprzejrzysty wodór zaczął odbijać światło. Źródło zdjęcia [19].

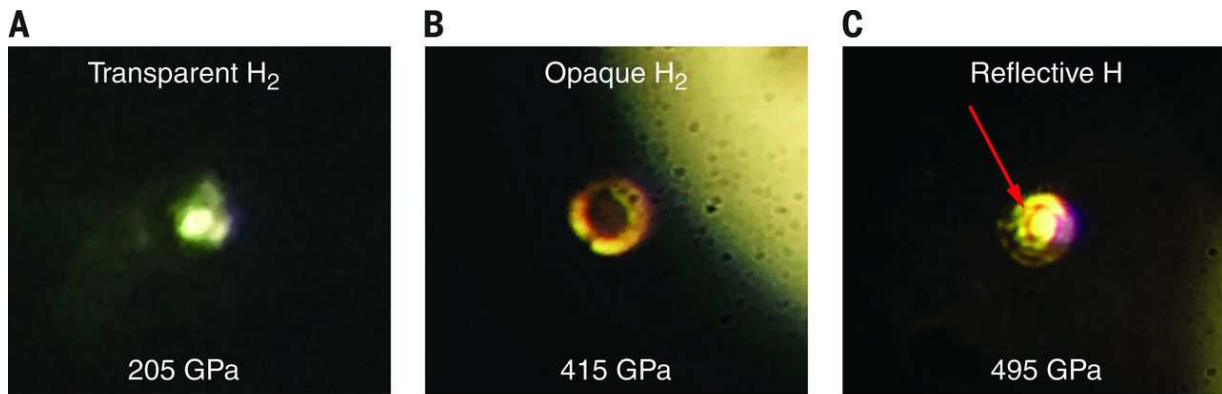
W 2011 roku Eremets i Troyan raportowali o przekształceniu wodoru cząsteczkowego będącego izolatorem w temperaturze pokojowej (295 K) w metal [19] (rysunek 1.3 oraz rysunek 1.4). Autorzy sugerowali, że przejście fazowe izolator-metal w wodorze zachodzi przy ciśnieniu z zakresu 260-270 GPa. Ze względu na znaczenie naukowe przeprowadzonego eksperymentu, dokonano analizy przedstawianych przez Eremetsa i Troyana dowodów eksperymentalnych w celu ustalenia, czy ich twierdzenie jest uzasadnione. W wyniku przeprowadzonych rozważań stwierdzono, iż nie ma wystarczających dowodów na wykazanie istnienia metalicznego wodoru [54].



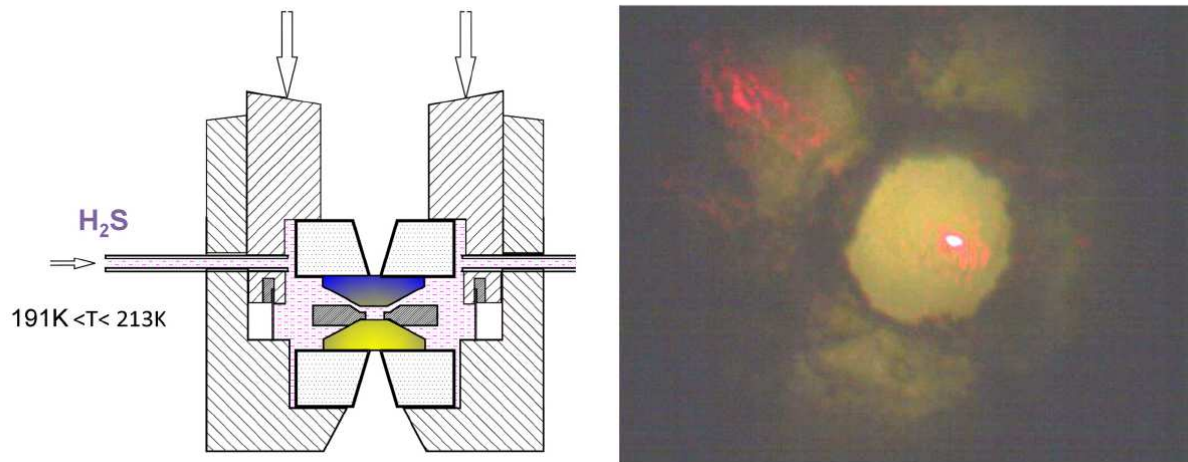
Rysunek 1.4: Fotografie wykonane podczas eksperymentu w kowadle diamentowym dla wodoru znajdującego się pod działaniem wysokiego ciśnienia. Przy ciśnieniu 260 GPa nastąpił duży spadek oporności, dlatego stwierdzono że próbka stała się metaliczna. Próbka pozostała w stanie metalicznym (nieprzezroczystym i odbijającym) do momentu zmniejszenia ciśnienia do wartości ~ 200 GPa. Dolny rząd pokazuje zdjęcia próbki o średnicy $22 \mu\text{m}$ wykonane w trybie transmisji, górny rząd w trybie odbicia. Na zdjęciach można również zobaczyć elektrody mające kontakt z próbką. Przy ciśnieniu ~ 200 GPa próbka stała się przezroczysta. Źródło zdjęcia [19].

W październiku 2016 roku Dias i Silvera ogłosili, że udało im się uzyskać metaliczny wodór pod działaniem ciśnienia 495 GPa w temperaturze 5,5 K [55] (rysunek 1.5). Brak ponownego potwierdzenia wyników eksperymentu przez samych autorów, jak i inne ośrodki naukowe, poddaje w wątpliwość wyniki eksperymentalne Diasa i Silvery [56, 57].

Od strony teoretycznej, na szczególną uwagę zasługuje druga praca Ashcrofta, opublikowana w 2004 roku na łamach *Physical Review Letters* [3]. Sugeruje ona, że stan nadprzewodzący o wysokiej wartości temperatury krytycznej powinien indukować się w związkach bogatych w wodór i co ważne poddanych działaniu niższych wartości ciśnienia niż sam wodór [3]. Dziesięć lat później Drozdov, Eremets i Troyan ogłosili eksperymentalne wykrycie wysokotemperaturowego stanu nadprzewodzącego w układzie skompresowanego wodoru i siarki: H_2S i H_3S z $T_C = 150 - 203$ K dla $p = 150$ GPa [4, 5] (rysunek 1.6). Uzyskane wyniki uzasadniły prowadzenie badań, które potencjalnie mogą doprowadzić do odkrycia materiału wykazującego właściwości nadprzewodzące w temperaturze pokojowej. W eksperymentach opisanych w artykułach [4] i [5] obserwuje się dwa różne stany nadprzewodzące. W szczególności nadprzewodnictwo mierzone w zakresie niskich temperatur (próbka przygotowana w temperaturze $T < 100$ K) dotyczy związku H_2S , ponieważ jest zgodne z obliczeniami przedstawionymi w pracy [58] dla H_2S : zarówno wartość $T_C < 82$ K, jak i jego zachowanie ciśnieniowe. W pracy [59] wykazano, że wyniki eksperymentów można dokładnie odtworzyć w ramach klasycznych równań Eliashberga, przy czym wartość pseudopotencjału kulombowskiego jest niska ($\mu^* \sim 0,15$).



Rysunek 1.5: Fotografie próbki wodoru na różnych etapach kompresji. (A) Przezroczysta próbka wodoru przy ciśnieniu wynoszącym 205 GPa. Wodór pozostawał przezroczysty poddawany działaniu ciśnienia do 335 GPa. Próbka była podświetlona zarówno z przodu, jak i z tyłu. (B) Na tym etapie kompresji próbka była czarna. Jaśniejszy obszar w prawym górnym rogu wynika z oświetlenia LED, które nie było skupione na próbce dla lepszego kontrastu. (C) Zdjęcie metalicznego wodoru pod ciśnieniem 495 GPa obserwowanego w świetle odbitym. Wymiary próbki wynoszą ~ 8 do $10 \mu\text{m}$, a grubość $\sim 1,2 \mu\text{m}$ [55]. Źródło zdjęcia [55].



Rysunek 1.6: Eksperymentalny proces załadunku H_2S . Gazowy H_2S przepływa przez kapilarę do obręczy wokół kowadeł diamentowych (schemat po lewej stronie). Gdy próbka upływnia się, w zakresie temperatur $191 \text{ K} < T < 213 \text{ K}$, jest ściskana. Rzeczywiste zdjęcie z procesu załadunku przedstawia fotografia po prawej stronie (wykonana przez otwór w przezroczystej uszczelce (CaSO_4), pokazująca widok przez kowadło diamentowe). W temperaturze $T < 200 \text{ K}$ otwarto przewód do butli gazowej H_2S i skroplono gaz. Drugie kowadło z napyłonymi elektrodami pchnęło próbkę do przodu i otwór został zaciśnięty. Próbka zmieniła kolor podczas następnego przyłożenia ciśnienia. Czerwony punkt pochodzi od skupionej wiązki lasera helowo-neonowego. Źródło zdjęcia [5].

Eksperymentalna obserwacja nadprzewodnictwa w skompresowanym siarkowodorze

została zainspirowana teoretycznymi przewidywaniami dokonanyymi przez Li *et al.* [58], które są oparte na obszernych badaniach strukturalnych związku H_2S w zakresie ciśnienia ~ 10 GPa - 200 GPa. W artykule [58] wykazano następującą sekwencję przejść strukturalnych: pod ciśnieniem 8,7 GPa struktura $Pbcm$ zostaje przekształcona w strukturę $P2/c$. Następną transformację następuje pod ciśnieniem 29 GPa ($P2/c \rightarrow Pc$). Pod działaniem ciśnienia 65 GPa zaobserwowano przekształcenie struktury Pc w strukturę $Pmc2_1$. Uzyskane wyniki teoretyczne są zgodne z danymi eksperymentalnymi dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) [60, 61]. Ostatnie dwa przejścia strukturalne dla skompresowanego H_2S zaobserwowano dla ciśnienia 80 GPa ($Pmc2_1 \rightarrow P-1$) oraz 160 GPa ($P-1 \rightarrow Cmca$). Co ciekawe, wyniki uzyskane w artykule [58] są sprzeczne z wcześniejszymi przewidywaniami teoretycznymi, sugerującymi że H_2S dysocjuje na elementarną siarkę i wodór pod wysokim ciśnieniem [62]. Częściowy rozkład H_2S zaobserwowano w badaniach prowadzonych przy pomocy spektroskopii rozpraszania Ramana [63] oraz dyfrakcji rentgenowskiej [64] w temperaturze pokojowej powyżej ciśnienia 27 GPa. Obliczenia struktury elektronowej przedstawione w publikacji [58] sugerują, że związek H_2S jest izolatorem do ciśnienia 130 GPa. Ten wynik dobrze koreluje z zaobserwowaną eksperymentalnie wartością ciśnienia metalizacji około 96 GPa [65]. Warto zauważyć, że w pracy [58] dla struktury $Pbcm$ ($p = 0,3$ GPa) określono dużą przerwę energetyczną o wartości $\sim 5,5$ eV. Wynik ten zgadza się jakościowo z danymi eksperymentalnymi (4,8 eV) [66]. Wraz ze wzrostem ciśnienia szerokość przerwy energetycznej maleje (otrzymuje się 3,75 eV dla 15 GPa, 1,6 eV dla 40 GPa oraz 0,27 eV dla 120 GPa). Dla ciśnienia metalizacji (130 GPa) wartość elektronowej gęstości stanów ($\rho(0)$) wynosi $0,33 \text{ eV}^{-1}$ na komórkę elementarną. Nagły wzrost $\rho(0)$ do wartości $0,51 \text{ eV}^{-1}$ na komórkę elementarną, obserwuje się przy przejściu strukturalnym $P-1 \rightarrow Cmca$ [58].

Inne spojrzenie dają wyniki uzyskane przez Ishikawę *et al.* [67]. Sugerują, że w wąskim zakresie ciśnienia od 110 GPa do 123 GPa związek H_5S_2 , w którym asymetryczne wiązania wodorowe powstają pomiędzy cząsteczkami H_2S i H_3S , jest stabilny termodynamicznie, a jego temperatura krytyczna dobrze koreluje z wynikami eksperymentalnymi [4, 5]. Należy jednak założyć, że efekty anharmoniczne obniżają teoretycznie ustaloną wartość temperatury krytycznej o około 20%. To założenie ma pewne teoretyczne uzasadnienie [68, 69], niemniej jednak w artykule [67], nie jest poparte obliczeniami *ab initio*.

Interesujące są również wyniki zawarte w publikacji [70], w której przewiduje się, że H_4S_3 jest stabilny w zakresie ciśnienia od 25 do 113 GPa. Istotnym jest fakt, że H_4S_3 współlistnieje z frakcją H_3S i H_2S przynajmniej do ciśnienia 140 GPa. Teoretyczne wyniki korelują z danymi XRD (ang. X-ray diffraction), które potwierdzają że powyżej ciśnienia 27 GPa siarkowódor częściowo rozkłada się na $\text{S} + \text{H}_3\text{S} + \text{H}_4\text{S}_3$. Niemniej jednak należy zauważyć, iż H_4S_3 charakteryzuje się bardzo małą wartością temperatury krytycznej, mianowicie $T_C = 2,2$ K dla pseudopotencjału kulombowskiego $\mu^* = 0,13$. Tak niska wartość temperatury przejścia fazowego metal-nadprzewodnik sugeruje, że chroniony „kinetycznie” H_2S w próbkach przygotowanych w niskiej temperaturze jest odpowiedzialny za obserwo-

wane eksperymentalnie nadprzewodnictwo poniżej 160 GPa [70].

Stan nadprzewodzący z rekordowo wysoką, w tamtym czasie, wartością temperatury krytycznej ($T_C = 203$ K dla $p = 155$ GPa) uzyskano dla próbki przygotowanej w wysokich temperaturach, przy czym następuje rozkład materiału wyjściowego (H_2S) powyżej 43 GPa [68, 70, 71, 72, 73]: $3\text{H}_2\text{S} \rightarrow 2\text{H}_3\text{S} + \text{S}$. Eksperymentalne wartości temperatury krytycznej i jej zależność ciśnieniowa są zgodne z przewidywaniami teoretycznymi wykonanymi przez Duan *et al.* [71, 74] $T_C \in \langle 191 - 204 \rangle$ K przy 200 GPa (przedstawionymi jeszcze przed przeprowadzeniem odpowiednich eksperymentów) oraz później przez Erreę *et al.* [69] dla kubicznej struktury $Im\bar{3}m$ o stechiometrii H_3S . Mechanizm fizyczny leżący u podstaw stanu nadprzewodzącego indukującego się w H_3S jest podobny, jak w układzie MgB_2 : metalizacja wiązań kowalencyjnych. Zasadniczą różnicą w stosunku do diborku magnezu jest to, że masa wodoru jest 11 razy mniejsza od masy boru [72]. Biorąc pod uwagę oddziaływanie elektron-fonon stwierdzono, że w przypadku H_3S poprawki wierzchołkowe w przybliżeniu lokalnym mają małe znaczenie [75]. Jednak w granicy statycznej ze skończonym \mathbf{q} (\mathbf{q} - reprezentuje próbkowanie strefy Brillouina zastosowane dla fononowej macierzy dynamicznej), poprawki wierzchołkowe zmniejszają temperaturę krytyczną o 34 K (−18%) dla $Im\bar{3}m$ H_3S [76]. Przedstawiony wynik dobrze koreluje z danymi dla SiH_4 [77]. Ponadto rezultaty Wei'a *et al.* wskazują, że interakcja między oddziaływaniem kulombowskim a poprawkami wierzchołkowymi, służy zasadniczo wyjaśnieniu większych różnic między teorią a eksperymentami [77]. Na parametry termodynamiczne związku H_3S mają również wpływ efekty anharmoniczne. W publikacjach [68, 76] wykazano, że dla ciśnienia 200 GPa oraz 250 GPa, efekty anharmoniczne znacznie obniżają wartość stałej sprzężenia elektron-fonon. Warto zauważyć, że gdy wartość ciśnienia wzrośnie powyżej 250 GPa nie zwiększa się wartość temperatury krytycznej w H_3S [78]. Jednakże wartość T_C wzrasta do 242 K, jeśli użyje się izotopu siarki ^{36}S [79]. Biorąc pod uwagę powyższe, możliwość uzyskania kondensatu nadprzewodzącego w pobliżu temperatury pokojowej wydaje się być uzasadniona.

W literaturze przedmiotu szczególnie dwie właściwości wodoroków metali są wymieniane jako korzystne dla osiągnięcia stanu nadprzewodzącego o wysokiej wartości T_C : duża elektronowa gęstość stanów na poziomie Fermiego oraz istotne modyfikacje struktury elektronowej w reakcji na ruch atomów H (silne sprzężenie elektron-fonon) [80]. Wydaje się, że ważne jest, aby spełnić oba te warunki w celu osiągnięcia wysokiej wartości T_C . Jednak strategia dążenia do najwyższych możliwych zawartości atomów wodoru nie zawsze może być najlepszym rozwiązaniem. Stwierdzono, iż wodoroki o wyższej zawartości H (np. AsH_8 , LiH_8 , LaH_{16} [81, 82, 83]) nie wykazują wyższych wartości T_C w stosunku do tych zawierających względnie mniej H (np. LiH_6 , LaH_{10} [82, 83]). W niniejszej rozprawie doktorskiej zdecydowano się również na przedyskutowanie zagadnienia indukcji stanu nadprzewodzącego w grupie związków typu LaXH . Przedstawiono także kryteria, które potencjalnie uła-

twią poszukiwanie materiałów wykazujących pożądane wysokotemperaturowe właściwości nadprzewodzące (rozdział 6).

W roku 2018 przeprowadzono przełomowe eksperymenty [7, 9], na podstawie których stwierdzono istnienie stanu nadprzewodzącego o bardzo wysokich wartościach temperatury krytycznej w układzie o stechiometrii LaH_{10} : $T_C^a = 215$ K dla $p_a = 150$ GPa oraz $T_C^b = 260$ K dla $p_b \in (180 - 200)$ GPa (następnie $T_C^c \sim 250$ K dla $p_c \sim 170$ GPa [8]). Na gruncie teoretycznym wykazano [83], że rezultaty otrzymane przez Drozdova *et al.* [7] można powiązać z indukcją fazy nadprzewodzącej w strukturze $R\bar{3}m$ ($T_C = 206 - 223$ K). Wyniki eksperymentalne uzyskane przez Somayazulu *et al.* [9] należy odnieść do stanu nadprzewodzącego indukującego się w strukturze $Fm\bar{3}m$, gdzie temperatura krytyczna potencjalnie może osiągać wartość nawet 280 K.

Z punktu widzenia inżynierii materiałowej uzyskane rezultaty wyznaczają kierunki badań, którym należy poddać materiały zawierające wodór pod kątem istnienia wysokotemperaturowego stanu nadprzewodzącego w temperaturze pokojowej. Odkrycie wysokotemperaturowego stanu nadprzewodzącego w LaH_{10} jest istotne, gdyż lantan tworzy z innymi metalami stabilne związki wodorowane. Materiały te mogą posiadać tak dużą koncentrację wodoru, że są obecnie brane pod uwagę jako podstawowy składnik ogniów wodorowych wykorzystywanych do napędu samochodowego [84].

Od odkrycia zjawiska nadprzewodnictwa przez Onnesa [1] minęło ponad sto lat. Dopiero w drugiej połowie 2020 roku pracownicy naukowcy z Uniwersytetu Rochester w Nowym Jorku ogłosili, że udało im się uzyskać materiał nadprzewodzący w temperaturze $287,7 \pm 1,2$ K pod ciśnieniem 267 ± 10 GPa [10]. Uzyskanie nadprzewodnictwa w tak wysokiej temperaturze jest niewątpliwie ogromnym sukcesem. Wyniki eksperymentu, przeprowadzonego na układzie C-S-H, ogłoszone w czasopiśmie *Nature* pokazują konieczność utrzymania materiału pod bardzo dużym ciśnieniem. Tak dużym, że stawia to pod znakiem zapytania praktyczne zastosowanie odkrycia. Pozostaje zatem kolejny nierozwiązany problem - czyli eliminacja konieczności wytwarzania ekstremalnych ciśnień dla materiałów nadprzewodzących z temperaturą przejścia fazowego metal-nadprzewodnik bliską temperatury pokojowej.

Rozdział 2

Kwantowy opis właściwości fizycznych molekuly wodoru

W rozdziale omówiono formalizm, który umożliwia wyznaczenie właściwości fizycznych molekuly wodoru poddanej działaniu siły zewnętrznej. Wyniki zawarte w tej części pracy są pomocne w zrozumieniu sposobu opisu właściwości nadprzewodzących metalicznego wodoru. Są również podstawą do pełnego zrozumienia rezultatów uzyskanych dla modelu dwóch skompresowanych płaszczyzn wodorowych opisanych w trzecim rozdziale rozprawy doktorskiej.

Entalpię (H) układu protonowo-elektronowego znajdującego się pod wpływem zewnętrznej siły można obliczyć na podstawie wzoru¹:

$$H = E_e + E_p + E_F, \quad (2.1)$$

w którym E_e to najniższa energia stanu elektronowego, E_p reprezentuje energię odpychania proton-proton. W przybliżeniu klasycznym $E_p = 2/R$, gdzie R jest odległością międzyprotonową ($R = |\mathbf{R}|$). Energia $E_F = FR$ wiąże się z zewnętrzną siłą F działającą na molekulę (E_F jest powiązana z wartością ciśnienia działającego na badany układ). Opierając się na przybliżeniu Borna-Oppenheimera [86, 87], energie E_p oraz E_F w wyrażeniu na entalpię oblicza się klasycznie. W ramach tego przybliżenia, pełna funkcja falowa układu to iloczyn funkcji związanej z podsystemem elektronowym (Φ) oraz protonowym (χ). Ze względu na

¹Ze wzoru (2.1) wynika fizyczny sens energii elektronowo-protonowej dla molekuly wodoru. Jest ona równa sumie energii wewnętrznej, która jest niezbędna do utworzenia molekuly w próżni (na którą składają się najniższa energia stanu elektronowego E_e i energia układu protonowego E_p) oraz energii E_F związanej z pracą $W = FR$, jaką należy wykonać, by dokonać kompresji molekuly.

Pojęciem energii wewnętrznej, jako funkcją termodynamiczną, należy posługiwać się w układach posiadających stałą objętość. Pojęciem entalpii - posługuje się w układach znajdujących się pod działaniem stałego ciśnienia [85].

fakt, iż masa protonu ($1,7 \cdot 10^{-27}$ kg) jest ponad 1800 razy większa niż masa elektronu ($9,1 \cdot 10^{-31}$ kg), położenie protonów uwzględniane jest parametrycznie. Funkcja falowa χ jest całkowicie pomijana, a energia odpychania proton-proton jest liczona klasycznie. Entalpię w stanie podstawowym molekuly wodoru, oblicza się minimalizując jej wartość.

2.1 Stany energetyczne układu elektronowego

Dla molekuly wodoru pełny operator energii podukładu elektronowego przyjmuje postać²:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \varepsilon (\hat{n}_1 + \hat{n}_2) + t \sum_{\sigma} \left(\hat{c}_{1\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{2\sigma} + \hat{c}_{2\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{1\sigma} \right) \\ & + U (\hat{n}_{1\uparrow} \hat{n}_{1\downarrow} + \hat{n}_{2\uparrow} \hat{n}_{2\downarrow}) \\ & - 2J \hat{\mathbf{S}}_1 \hat{\mathbf{S}}_2 + \left(K - \frac{J}{2} \right) \hat{n}_1 \hat{n}_2 + J \left(\hat{c}_{1\uparrow}^{\dagger} \hat{c}_{1\downarrow}^{\dagger} \hat{c}_{2\downarrow} \hat{c}_{2\uparrow} + h.c. \right) \\ & + V \sum_{\sigma} \left[(\hat{n}_{1\sigma} + \hat{n}_{2\sigma}) \left(\hat{c}_{1-\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{2-\sigma} + \hat{c}_{2-\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{1-\sigma} \right) \right]. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Wielkości $\hat{c}_{j\sigma}^{\dagger}$ oraz $\hat{c}_{j\sigma}$ to odpowiednio operatory kreacji i anihilacji stanu elektronowego. Indeks j wskazuje numer węzła - etykietę protonu, natomiast σ reprezentuje spin elektronu (\uparrow lub \downarrow). Operator liczby elektronów na j -tym węźle zdefiniowany jest następująco: $\hat{n}_j = \sum_{\sigma} \hat{n}_{j\sigma} = \hat{c}_{j\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{j\sigma}$. Operator spinu reprezentowany jest symbolem $\hat{\mathbf{S}}_j$. Rozpisując uzyskano: $\hat{\mathbf{S}}_1 \hat{\mathbf{S}}_2 = \frac{1}{2} \left(\hat{S}_1^+ \hat{S}_2^- + \hat{S}_1^- \hat{S}_2^+ \right) + \hat{S}_1^z \hat{S}_2^z$, gdzie $\hat{S}_j^+ = \hat{c}_{j\uparrow}^{\dagger} \hat{c}_{j\downarrow}$, $\hat{S}_j^- = \hat{c}_{j\downarrow}^{\dagger} \hat{c}_{j\uparrow}$ oraz $\hat{S}_j^z = \frac{1}{2} (\hat{n}_{j\uparrow} - \hat{n}_{j\downarrow})$. Parametry hamiltonianu (2.2) wyrażono poprzez całki:

$$\varepsilon = \int d^3\mathbf{r} \Phi_1(\mathbf{r}) \left[-\nabla^2 - \frac{2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \right] \Phi_1(\mathbf{r}), \quad (2.3)$$

$$t = \int d^3\mathbf{r} \Phi_1(\mathbf{r}) \left[-\nabla^2 - \frac{2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \right] \Phi_2(\mathbf{r}), \quad (2.4)$$

$$U = \int \int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \Phi_1^2(\mathbf{r}_1) \frac{2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \Phi_1^2(\mathbf{r}_2), \quad (2.5)$$

$$K = \int \int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \Phi_1(\mathbf{r}_1) \Phi_2(\mathbf{r}_1) \frac{2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \Phi_1(\mathbf{r}_2) \Phi_2(\mathbf{r}_2), \quad (2.6)$$

$$J = \int \int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \Phi_1^2(\mathbf{r}_1) \frac{2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \Phi_2^2(\mathbf{r}_2), \quad (2.7)$$

$$V = \int \int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \Phi_1^2(\mathbf{r}_1) \frac{2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \Phi_1(\mathbf{r}_2) \Phi_2(\mathbf{r}_2), \quad (2.8)$$

²Operator wyrażony wzorem (2.2) uwzględnia wszystkie oddziaływania międzyelektronowe w układzie dwuatomowym (molekula wodoru).

przy czym poszczególne wyrażenia mają następujące znaczenie fizyczne:

- ε - energia orbitalu molekularnego, informuje jaką energię posiada elektron na danym atomie molekuly,
- t - całka przeskoku, energia związana z propagacją elektronu w molekule,
- U - nawęłowa całka Hubbarda, wielkość ta nie ma swojego odpowiednika w elektrodynamice klasycznej, ponieważ dwa klasyczne ładunki nie mogą znajdować się w tym samym punkcie przestrzeni (chcąc obliczyć energię potencjalną klasycznego oddziaływania elektrostatycznego dla ładunków znajdujących się w tym samym punkcie przestrzeni, konieczne byłoby wykonanie dzielenia przez 0),
- K - międzywęłowa całka Hubbarda, dla dużych wartości odległości międzyatomowych odpowiada ona energii potencjalnej klasycznego oddziaływania kulombowskiego ($2/R$),
- J - całka Heisenberga, inaczej nazywana całką wymiany. Przy czym $-J \left(2\hat{\mathbf{S}}_1\hat{\mathbf{S}}_2 - \frac{1}{2}\hat{n}_1\hat{n}_2 \right)$ to tzw. operator wymiany Heisenberga-Diraca przedstawiający pełne wyrażenie na oddziaływanie wymiany, natomiast $J \left(\hat{c}_{1\uparrow}^\dagger\hat{c}_{1\downarrow}^\dagger\hat{c}_{2\downarrow}\hat{c}_{2\uparrow} + h.c. \right)$ reprezentuje przeskok singletowych par elektronowych,
- V - energia skorelowanego przeskoku, energia procesu polegającego na przeskoku obu elektronów. Przy czym jeden z elektronów przeskakuje do sąsiedniego atomu, podczas gdy drugi powraca na macierzysty węzeł.

Standardowo dla molekuly wodoru funkcję Wanniera wybrano w postaci:

$$\Phi_j(\mathbf{r}) = \tilde{A} \left[\phi_j(\mathbf{r}) - \tilde{B}\phi_l(\mathbf{r}) \right], \quad (2.9)$$

gdzie $j \neq l$, natomiast współczynniki \tilde{A} i \tilde{B} zapewniające normalizację mają postać [88]:

$$\tilde{A} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{1 + \sqrt{1 - S^2}}{1 - S^2}}, \quad (2.10)$$

$$\tilde{B} = \frac{S}{1 + \sqrt{1 - S^2}}. \quad (2.11)$$

Całkę nakrywania (S) wyznacza się przy pomocy wzoru: $S = \int d^3\mathbf{r} \phi_1(\mathbf{r}) \phi_2(\mathbf{r})$, przy czym orbital $1s$ typu slaterowskiego powinien być zdefiniowany jako: $\phi_j(\mathbf{r}) = \sqrt{\alpha^3/\pi} \exp[-\alpha|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|]$, α jest parametrem wariacyjnym [88, 89].

Całki (2.3) - (2.8) można policzyć numerycznie, jednak procedura ta jest trudna technicznie i bardzo czasochłonna. Z tego powodu lepiej jest skorzystać z wzorów analitycznych [88, 89]:

$$\varepsilon = \beta^2 (1 + \gamma^2) \varepsilon' - 2\beta^2 \gamma t', \quad (2.12)$$

$$t = \beta^2 (1 + \gamma^2) t' - 2\beta^2 \gamma \varepsilon', \quad (2.13)$$

$$U = \beta^4 [(1 + \gamma^4) U' + 2\gamma^2 K' - 4\gamma (1 + \gamma^2) V' + 4\gamma^2 J'], \quad (2.14)$$

$$K = \beta^4 [2\gamma^2 U' + (1 + \gamma^4) K' - 4\gamma (1 + \gamma^2) V' + 4\gamma^2 J'], \quad (2.15)$$

$$J = \beta^4 [2\gamma^2 U' + 2\gamma^2 K' - 4\gamma (1 + \gamma^2) V' + (1 + \gamma^2)^2 J'], \quad (2.16)$$

$$V = \beta^4 [-\gamma (1 + \gamma^2) U' - \gamma (1 + \gamma^2) K' + (1 + 6\gamma^2 + \gamma^4) V'] \quad (2.17)$$

$$- 2\gamma (1 + \gamma^2) J'. \quad (2.18)$$

Pozostałe parametry definiuje się następująco:

$$\varepsilon' = \alpha^2 - 2\alpha - \frac{2}{R} + 2 \left(\alpha + \frac{1}{R} \right) e^{-2\alpha R}, \quad (2.19)$$

$$t' = \alpha^2 e^{-\alpha R} \left(1 + \alpha R - \frac{1}{3} \alpha^2 R^2 \right) - 4\alpha e^{-\alpha R} (1 + \alpha R), \quad (2.20)$$

$$U' = \frac{5}{4} \alpha, \quad (2.21)$$

$$K' = \frac{2}{R} - \alpha e^{-2\alpha R} \left(\frac{2}{\alpha R} + \frac{3}{2} \alpha R + \frac{1}{3} \alpha^2 R^2 + \frac{11}{4} \right), \quad (2.22)$$

$$J' = \alpha e^{-2\alpha R} \left(\frac{5}{4} - \frac{23}{10} \alpha R - \frac{6}{5} \alpha^2 R^2 - \frac{2}{15} \alpha^3 R^3 \right) \quad (2.23)$$

$$+ \frac{12}{5R} \left(S^2 C_E + S^2 \log(\alpha R) - 2S\bar{S}\text{Ei}(-2\alpha R) + \bar{S}^2 \text{Ei}(-4\alpha R) \right),$$

$$V' = \alpha e^{-\alpha R} \left(2\alpha R + \frac{1}{4} + \frac{5}{8\alpha R} \right) - \frac{1}{4} \alpha e^{-3\alpha R} \left(1 + \frac{5}{2\alpha R} \right), \quad (2.24)$$

gdzie:

$$S = e^{-\alpha R} \left(1 + \alpha R + \frac{1}{3} \alpha^2 R^2 \right), \quad (2.25)$$

$$\bar{S} = e^{\alpha R} \left(1 - \alpha R + \frac{1}{3} \alpha^2 R^2 \right). \quad (2.26)$$

Natomiast C_E to stała Eulera:

$$C_E = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(\sum_{k=1}^n \frac{1}{k} - \log(n) \right) \simeq 0,5772. \quad (2.27)$$

Symbol $Ei(x)$ reprezentuje całkę wykładniczą:

$$Ei(x) = - \int_{-x}^{\infty} e^{-t} t^{-1} dt. \quad (2.28)$$

W celu wyznaczenia wzoru na energię E_e hamiltonian (2.2) musi zostać zdiagonalizowany. W pierwszym kroku wypisano jawnie bazę liczby obsadzeń:

$$|1_A, 0\rangle = |(1,0),(0,1)\rangle, \quad (2.29)$$

$$|1_B, 0\rangle = |(0,1),(1,0)\rangle, \quad (2.30)$$

$$|2_A, 0\rangle = |(1,1),(0,0)\rangle, \quad (2.31)$$

$$|2_B, 0\rangle = |(0,0),(1,1)\rangle, \quad (2.32)$$

$$|1_A, 1\rangle = |(1,0),(1,0)\rangle, \quad (2.33)$$

$$|1_B, -1\rangle = |(0,1),(0,1)\rangle, \quad (2.34)$$

gdzie wprowadzono oznaczenie $|n_x, s\rangle$; Symbol n_x informuje o maksymalnej liczbie elektronów na węźle A ($x = A$) lub węźle B ($x = B$). Natomiast s reprezentuje wypadkowy spin układu ($s \in \{-1, 0, 1\}$).

Nietrudne, aczkolwiek czasochłonne rachunki prowadzą do uzyskania następującej macierzy:

$$[\hat{H}] = \begin{pmatrix} 2\varepsilon + K & -J & t + V & t + V & 0 & 0 \\ -J & 2\varepsilon + K & t + V & t + V & 0 & 0 \\ t + V & t + V & 2\varepsilon + U & J & 0 & 0 \\ t + V & t + V & J & 2\varepsilon + U & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2\varepsilon + K - J & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2\varepsilon + K - J \end{pmatrix}. \quad (2.35)$$

Biorąc pod uwagę operator Hamiltona w reprezentacji macierzowej wyrażony wzorem (2.35) można wyznaczyć jawne wzory na energie własne dla molekuly wodoru:

$$E_1 = -J + K + 2\varepsilon, \quad (2.36)$$

$$E_2 = -J + K + 2\varepsilon, \quad (2.37)$$

$$E_3 = J + K + 2\varepsilon, \quad (2.38)$$

$$E_4 = -J + U + 2\varepsilon, \quad (2.39)$$

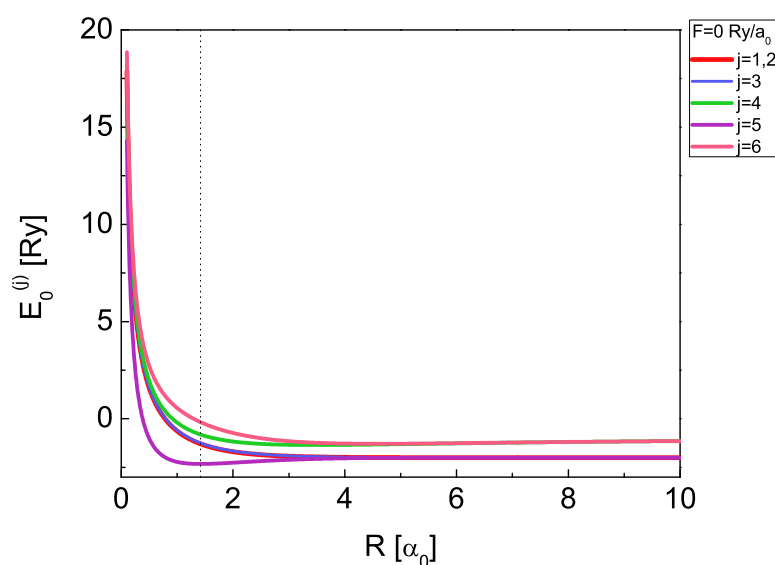
$$E_5 = \frac{1}{2}(K + U + 4\varepsilon - \sqrt{M}), \quad (2.40)$$

$$E_6 = \frac{1}{2}(K + U + 4\varepsilon + \sqrt{M}), \quad (2.41)$$

gdzie $M = (U - K)^2 + 16(t + V)^2 + 4J(U - K + J)$.

Tablica 2.1: Wartości elektronowych parametrów hamiltonianu Hubbarda dla odległości równowagowej molekuly wodoru ($F = 0 \text{ Ry}/a_0$).

ε_0 (Ry)	t_0 (Ry)	U_0 (Ry)	K_0 (Ry)	J_0 (Ry)	V_0 (Ry)
-1,749493	-0,737679	1,661254	0,962045	0,02204	-0,01185



Rysunek 2.1: Energia molekuly wodoru w funkcji odległości międzyprotonowej. Pionowa linia przerywana wyznacza punkt równowagi w molekule.

W tabeli 2.1 znajdują się wartości elektronowych parametrów hamiltonianu Hubbarda dla odległości równowagowej molekuly wodoru. Analiza wartości poszczególnych całek elektronowych prowadzi do wniosku, że zdecydowanie najmniejsze znaczenie mają: całka

wymiany Heisenberga (J_0) oraz energia skorelowanego przeskoku (V_0). Natomiast na rysunku 2.1 zaprezentowano zależność energii molekuly wodoru od odległości międzyprotonowej, wyliczonej na podstawie wzoru $E_0^{(j)} = E_j + 2/R$, gdzie $j \in [1; 6]$. W całym analizowanym zakresie najniższe wartości przyjmuje krzywa reprezentująca energię $E_0^{(5)}$, która jednocześnie odpowiada entalpii molekuly wodoru zdefiniowanej wzorem (2.1) dla przypadku $F = 0 \text{ Ry}/a_0$, gdzie a_0 jest promieniem Bohra.

Tablica 2.2: Wartości poszczególnych energii elektronowych molekuly wodoru.

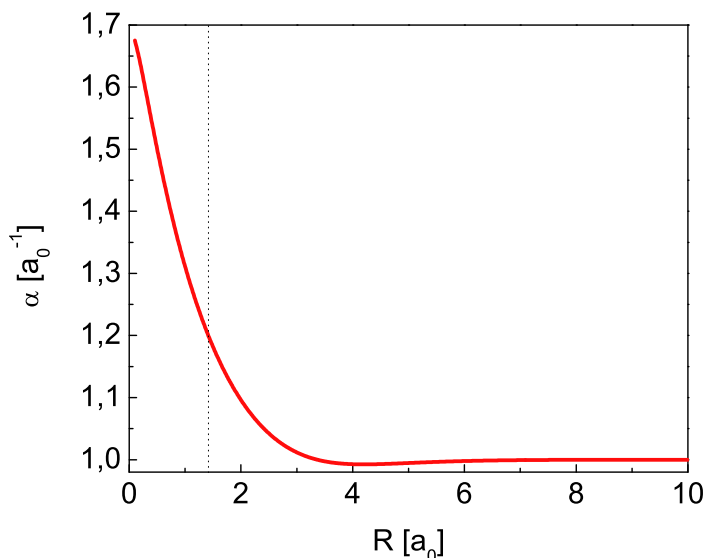
E_1 (Ry)	E_2 (Ry)	E_3 (Ry)	E_4 (Ry)	E_5 (Ry)	E_6 (Ry)
-2,558980	-2,558980	-2,514900	-1,859770	-3,731780	-0,642897

Dla molekuly wodoru obliczono energie $E_1 - E_5$. Wyznaczono je wstawiając odpowiednie wartości liczbowe (zaczepnięte z tabeli 2.1) za całki $\varepsilon, t, U, K, J, V$ we wzorach na energie (2.36) - (2.41). Uzyskane wyniki zaprezentowano w tabeli 2.2. Następnie wybrano najniższą z obliczonych wartości $E_5 = -3,73178 \text{ Ry}$, która symbolizuje E_e .

Tablica 2.3: Odległość równowagowa R_0 , parametr wariacyjny α_0 , entalpia H_0 w stanie podstawowym dla wartości siły zewnętrznej $F = 0 \text{ Ry}/a_0$.

R_0 (a_0)	α_0 (a_0^{-1})	H_0 (Ry)
1,419680	1,199206	-2,323011

W tabeli 2.3 zamieszczono obliczone wartości odległości równowagowej, parametru wariacyjnego oraz entalpii H_0 w stanie podstawowym dla molekuly wodoru, na którą nie działa siła zewnętrzna ($F = 0 \text{ Ry}/a_0$). Uzyskane rezultaty dobrze korespondują z wartościami obliczonymi przez Kołosa i Wolniewicza, w publikacjach [90, 91]. Podawali oni $R_0 = 1,3984 a_0$ oraz $H_0 = -2,349 \text{ Ry}$. Zmiany wartości parametru wariacyjnego w funkcji średniej odległości międzyprotonowej wykreślono na rysunku 2.2.



Rysunek 2.2: Parametr wariacyjny w funkcji średniej odległości międzyprotonowej. Pionowa linia przerywana wyznacza punkt równowagi w molekule.

2.2 Stany oscylacyjne

Korzystając z zależności entalpii od odległości międzyprotonowej obliczono energie stanów oscylacyjnych. W przybliżeniu harmonicznym energia potencjalna dana jest wzorem³:

$$V_H(R) = H_0 + \frac{1}{2}k_H(R - R_0)^2, \quad (2.42)$$

gdzie $k_H = [d^2H_0(R)/dR^2]_{R=R_0}$. Kwantową energię oscylatora harmonicznego określa się dobrze znanym równaniem: $E_v = \omega_0^H(v + 1/2)$, w którym oscylacyjna liczba kwantowa $v = 0, 1, 2, \dots$ i $\omega_0^H = \sqrt{k_H/m'}$. Symbol m' reprezentuje zredukowaną masę układu protonowego: $m' = m_{pr}/2$, gdzie m_{pr} jest masą pojedynczego protonu.

Energie stanów oscylacyjnych mogą być także obliczone przy użyciu potencjału Morse'a (V_M), który przybliży ogólną formę krzywej energii międzycząsteczkowej. Potencjał Morse'a dla $F = 0$ może być zapisany jako:

$$V_M(R) = H_0 + E_D [1 - \exp(-\alpha_M(R - R_0))]^2, \quad (2.43)$$

gdzie E_D jest energią dysocjacji cząsteczki mierzonej od wartości minimalnej $V_M(R_0)$, α_M reprezentuje miarę zakrzywienia potencjału. Kwantową energię oscylacji dla potencjału Morse'a wyraża się równaniem: $E_{v_M} = \omega_0^M(v_M + 1/2) - \omega_0^M(v_M + 1/2)^2 x_e$, w którym

³W ruchu czysto oscylacyjnym (gdy moment pędu jąder jest równy 0) drgania o małej amplitudzie $\Delta E(R)$ można rozwinąć w szereg Taylora wokół R_0 . Wówczas $\Delta E(R) = E(R) - E(R_0) = \frac{1}{2}k(R - R_0)^2$, gdzie $k = [d^2E(R)/dR^2]_{R=R_0}$ oraz $[dE(R)/dR]_{R=R_0} = 0$ w minimum.

kwantowa liczba oscylacji $v_M = 0, 1, 2, \dots$ oraz x_e - stała anharmoniczności. Stała anharmoniczności dana jest w przybliżeniu wzorem: $x_e = \omega_0^M / 4E_D$.

W przypadku $F > 0$, potencjał Morse'a powinien być uogólniony w następujący sposób:

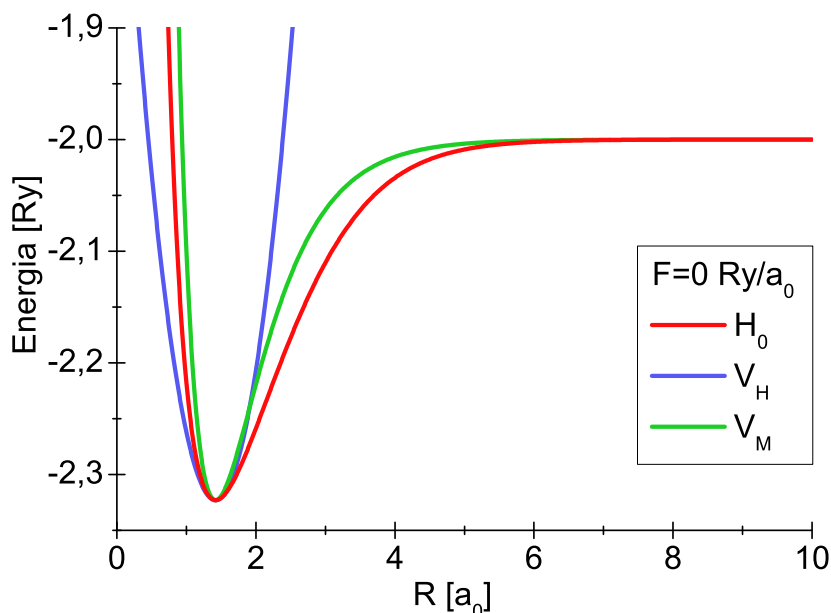
$$V_M^+(R) = V_M(R) + \frac{E_D}{R} [1 - \exp(-2\alpha_M(R - R_0))]^2. \quad (2.44)$$

Z drugiej strony gdy $F < 0$, bierze się pod uwagę funkcję:

$$V_M^-(R) = V_M(R) + E_D R \left[1 - \exp\left(-\frac{\alpha_M}{5}(R - R_0)\right) \right]^2. \quad (2.45)$$

Stałe siłowe k_M lub k_M^\pm dla potencjału Morse'a są określone wzorami: $k_M = [d^2V_M(R)/dR^2]_{R=R_0}$ lub $k_M^\pm = [d^2V_M^\pm(R)/dR^2]_{R=R_0}$. Ponadto wprowadzono energie Morse'a: $\omega_0^M = \sqrt{k_M/m'}$ i $\omega_0^{M^\pm} = \sqrt{k_M^\pm/m'}$.

W tabeli 2.4 zebrano wyniki pozwalające na zapoznanie się z właściwościami fononowymi molekuly wodoru. Na rysunku 2.3 pokazano przebieg potencjału harmonicznego i potencjału Morse'a w odniesieniu do wyników numerycznych. Krzywa energii potencjalnej posiada minimum dla równowagowej odległości między jądrami R_0 przy określonej konfiguracji elektronowej badanego układu. Analizując krzywe wykreślone na rysunku 2.3 stwierdzono, iż w pobliżu $R_0 \sim 1,42 a_0$ wszystkie krzywe są prawie paraboliczne, więc małe drgania są prostymi drganiami harmonicznymi. Jednocześnie zauważono, że wraz ze wzrostem energii, w wyniku zwiększania wartości oscylacyjnej liczby kwantowej, studnia potencjału Morse'a (zobrazowana zieloną krzywą) rozszerza się w porównaniu z potencjałem harmonicznym (krzywa niebieska).



Rysunek 2.3: Entalpia, potencjał harmoniczny i potencjał Morse'a dla molekuly wodoru.

Tablica 2.4: Stała siłowa k_H oraz kwant energii w przybliżeniu potencjału harmonicznego ω_0^H , parametry potencjału Morse'a, stała siłowa k_M oraz energie dla siły $F = 0$ Ry/ a_0 .

k_H (Ry/ a_0^2)	ω_0^H (Ry)	E_D (Ry)	α_M (a_0^{-1})	k_M (Ry/ a_0^2)	ω_0^M (Ry)
0,691719	0,027449	0,323007	1,441564	1,342487	0,038239

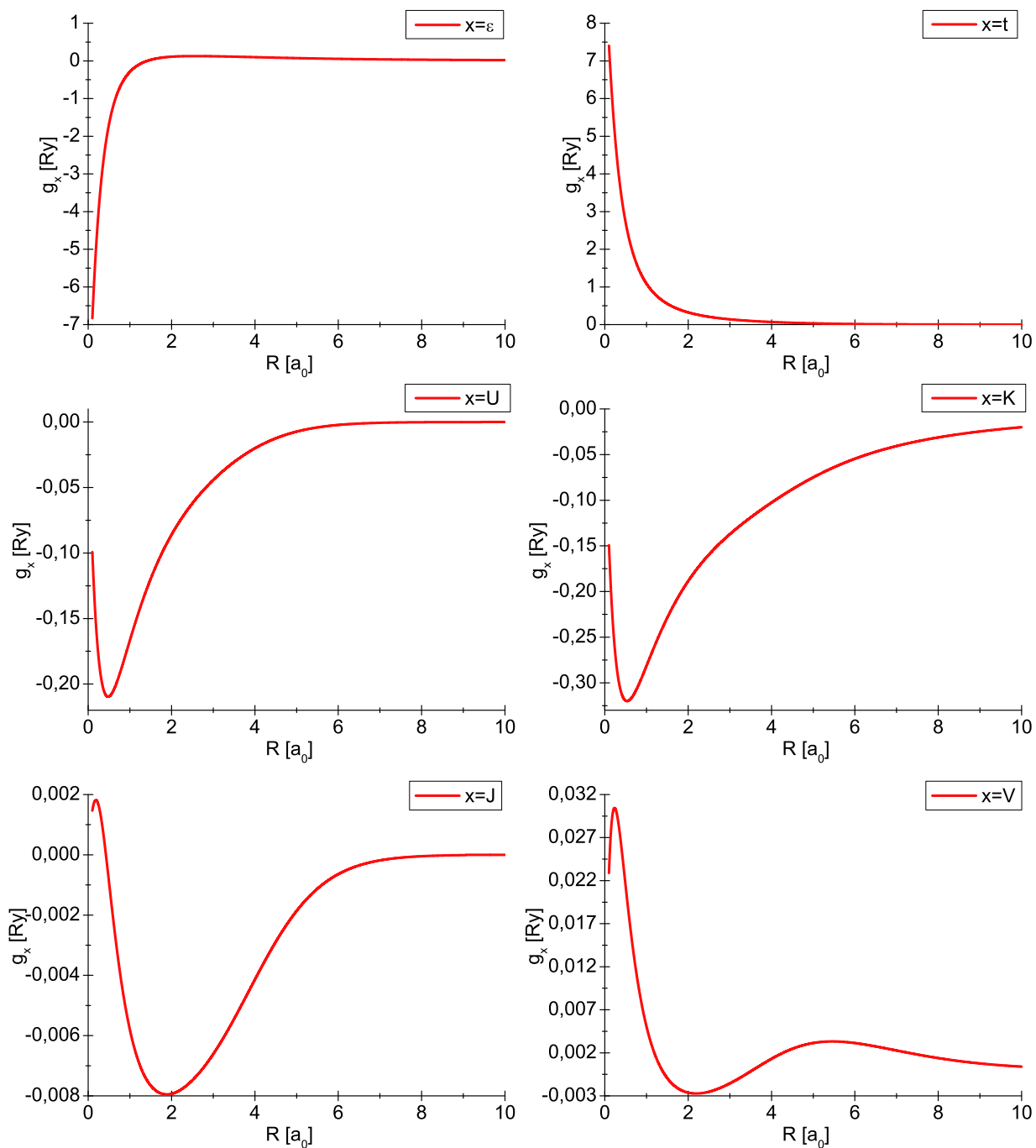
2.3 Oddziaływanie elektron-fonon

W celu określenia wartości funkcji sprzężenia elektron-fonon należy obliczyć parametry: $g_x = \delta x / \delta R \simeq dx / dR$, gdzie $x \in \{\varepsilon, t, U, K, J, V\}$. Kwantyzację wykonano zgodnie ze wzorem: $\delta R = \sqrt{1/2m'E} (d^\dagger + d)$, gdzie symbol d^\dagger (d) oznacza operator kreacji (anihilacji) stanu fononowego.

Tablica 2.5: Wartości funkcji sprzężenia elektron-fonon w odległości równowagowej dla siły $F = 0$ Ry/ a_0 .

g_{ε_0} (Ry/ a_0)	g_{t_0} (Ry/ a_0)	g_{U_0} (Ry/ a_0)	g_{K_0} (Ry/ a_0)	g_{J_0} (Ry/ a_0)	g_{V_0} (Ry/ a_0)
0,001744	0,609033	-0,126289	-0,236261	-0,007502	-0,000385

Pełną zależność poszczególnych funkcji sprzężenia elektron-fonon w zależności od odległości międzyprotonowej dla molekuly wodoru zobrazowano na rysunku 2.4. Natomiast w tabeli 2.5 zamieszczono wartości funkcji g_x (gdzie $x \in \{\varepsilon, t, U, K, J, V\}$) w odległości równowagowej dla siły $F = 0$ Ry/ a_0 . Analizując dane zawarte na rysunku 2.4 i w tabeli 2.5 łatwo zauważyć, że największy wkład do energii układu uzyskuje się za pośrednictwem g_t . Z kolei funkcję sprzężenia g_V można w zasadzie pominąć w rozważaniach ze względu na fakt, iż przyjmuje ona bardzo małe wartości.



Rysunek 2.4: Funkcje sprzężenia elektron-fonon w zależności od odległości międzyprotonowej.

Rozdział 3

Opis stanu nadprzewodzącego w wodorze w ramach przybliżenia dimerowego

W wodorze w przybliżeniu dimerowym można badać tendencję do tworzenia się stanu nadprzewodzącego. Niniejszy rozdział omawia właściwości termodynamiczne stanu nadprzewodzącego w metalicznym wodorze, bazując na modelu dwóch skompresowanych płaszczyzn wodorowych. Prezentowane są przewidywane wartości temperatury krytycznej przejścia w stan nadprzewodzący w przybliżeniu harmonicznym oraz anharmonicznym [92]. Dodatkowo omówiono rolę nawęzłowych i międzywęzłowych korelacji elektronowych oraz odpowiadających im nieklasycznych funkcji sprzężenia elektron-fonon.

3.1 Wprowadzenie

W badaniach teoretycznych i praktycznych zjawiska nadprzewodnictwa bardzo ważnym zagadnieniem jest wyznaczenie prawidłowej temperatury krytycznej. W celu oszacowania tego parametru stosowane są różne metody.

Ashcroft szacując temperaturę krytyczną wodoru oparł się na wzorze z teorii BCS ogłoszonej w 1957 roku przez Johna Bardeena, Leona Coopera oraz Roberta Schrieffera [32, 33]:

$$k_B T_C = 1,13 \omega_D \exp\left(-\frac{1}{\lambda - \mu^*}\right), \quad (3.1)$$

gdzie ω_D oznacza częstość Debye'a, λ symbolizuje stałą sprzężenia elektron-fonon (iloczyn elektronowej gęstości stanów na poziomie Fermiego $\rho(0)$ oraz potencjału parującego V), μ^* reprezentuje pseudopotencjał kulombowski.

Analiza Ashcrofta doprowadziła do tezy, że wartość temperatury krytycznej dla metalicznego wodoru powinna być wysoka. Argumentacja ta oparta była na następujących faktach:

- Na wartość częstości Debye'a wpływa bardzo mała masa jąder atomowych tworzących sieć krystaliczną wodoru. Jądro wodoru posiada najmniejszą możliwą masę, która równa jest wartości masy pojedynczego protonu m_p . Z uwagi na fakt, iż masa protonu jest niewielka ($m_p \simeq 1,673 \cdot 10^{-27}$ kg) w stosunku do masy jąder cięższych pierwiastków, wartość częstości Debye'a dla wodoru powinna być wysoka: $\omega_D \sim \frac{1}{\sqrt{m_p}}$ [93].
- Atom wodoru nie posiada wewnętrznych powłok wielo-elektronowych, zatem wartość stałej sprzężenia elektron-fonon λ również powinna być wysoka. Obecnie przewiduje się, że dla wodoru w fazie molekularnej wartość λ wynosi ~ 2 dla ciśnienia 450-460 GPa [13, 24], natomiast w fazie atomowej (struktura $I4_1md$) $\lambda \sim 1,81$ dla ciśnienia 500 GPa [24]. Widoczny jest również duży wzrost λ dla ciśnień między 500–700 GPa od 1,81 do 2,32, a przy ekstremalnie wysokich ciśnieniach ($\sim 1,5$ TPa) aż do $\lambda = 3,39$ [24]. Jednak przy dalszym wzroście ciśnienia do wartości 3,5 TPa stała sprzężenia elektron-fonon zmniejsza się, osiągając wartość $\sim 1,98$ [24].

Inne publikacje dotyczące stanu nadprzewodzącego indukującego się w metalicznym wodorze sugerują, że korelacje deparujące indukowane przez pseudopotencjał kulombowski μ^* okazują się być raczej małe i nie obniżają w istotny sposób temperatury krytycznej [18, 44].

Należy zauważyć, że rozważania Ashcrofta nie uwzględniły roli silnych korelacji elektronowych ani procesów wielociałowych (analiza została przeprowadzona w ramach przybliżenia średniego pola). Stąd, wysnuty przez Ashcrofta wniosek o wysokiej wartości T_C może być nietrafiony.

Metoda DFT również w sposób niepełny opisuje układy silnie skorelowanych elektronów. Jakkolwiek, stanowi ona filar dla szeregu publikacji, w ramach których modeluje się strukturę elektronową, fononową oraz oddziaływanie elektron-fonon w metalicznym wodorze.

W niniejszym rozdziale postanowiono zweryfikować przedstawioną argumentację, uwzględniając jednak te aspekty, które zostały potraktowane jako pomijalnie małe lub nieistotne. Krytyczna analiza zagadnienia powinna pozwolić przynajmniej częściowo uzyskać odpowiedź na pytanie, czy istnienie stanu nadprzewodzącego w wodorze w temperaturze pokojowej jest możliwe.

3.2 Równania typu Eliashberga

Rozważania dla układu płaszczyzn wodorowych przeprowadzono przy założeniu efektywnego liniowego sprzężenia elektron-fonon. Wówczas operator Hamiltona przyjmuje postać [94]:

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{q}} E_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{q}} + i \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}\sigma} g_{\mathbf{k}\mathbf{q}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} \phi_{\mathbf{q}}, \quad (3.2)$$

gdzie $c_{\mathbf{k}\sigma}^{(\dagger)}$ oznacza operator anihilacji (kreacji) elektronu o pędzie \mathbf{k} i spinie $\sigma \in \{\uparrow, \downarrow\}$. Symbol $b_{\mathbf{q}}^{(\dagger)}$ jest operatorem anihilacji (kreacji) fononu o pędzie \mathbf{q} . Propagator fononowy został zdefiniowany jako $\phi_{\mathbf{q}} = b_{-\mathbf{q}}^\dagger + b_{\mathbf{q}}$.

Pomimo, iż operator (3.2) posiada formę klasycznego hamiltonianu Fröhlicha [95], jest on bardziej ogólny. W efektywnej elektronowej relacji dyspersyjnej uwzględniono nawęzłowe (U) i międzywęzłowe (K) korelacje hubbardowskie: $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \varepsilon - \tilde{\mu} + t \cos(\mathbf{k}\mathbf{R}) + (\frac{U}{2} + K) \langle n \rangle$, gdzie ε reprezentuje energię orbitalu atomowego, $\tilde{\mu}$ - potencjał chemiczny, t to elektronowa całka przeskoku. Symbol $\langle n \rangle$ oznacza średnią liczbę elektronów przypadającą na pojedynczy proton, $\langle n \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\sigma} \langle c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} \rangle$. Dodatkowo efektywna funkcja sprzężenia elektron-fonon przyjmuje postać: $g_{\mathbf{k}\mathbf{q}} = g_\varepsilon \frac{\sin(\mathbf{q}\mathbf{R})}{2} + g_t \cos[(\mathbf{k} + \frac{\mathbf{q}}{2})\mathbf{R}] \sin(\frac{\mathbf{q}\mathbf{R}}{2}) + [\frac{g_U}{2} + g_K] \langle n \rangle \frac{\sin(\mathbf{q}\mathbf{R})}{2}$. Wielkości g_ε oraz g_t to klasyczne funkcje sprzężenia elektron-fonon. Z drugiej strony g_U oraz g_K to nieklasyczne funkcje sprzężenia elektron-fonon odpowiadające energiom U i K . Funkcje $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ oraz $g_{\mathbf{k}\mathbf{q}}$ uzyskano po zastosowaniu przybliżenia średniego pola do hamiltonianu modelującego układ dwóch skompresowanych płaszczyzn wodorowych. Hamiltonian wyjściowy zawierał człony czterofermionowe, reprezentujące czyste korelacje elektronowe. Symbol $E_{\mathbf{q}}$ oznacza fononową relację dyspersyjną: $E_{\mathbf{q}} = \frac{\omega_0^x}{2} [1 - \cos(\mathbf{q}\mathbf{R})]$, przy czym ω_0^x wyznaczono w przybliżeniu harmonicznym ($x = H$) lub anharmonicznym Morse'a ($x = M$). Parametry równowagowe operatora (3.2) zostały obliczone w sposób wariacyjny - szczegóły zostaną zaprezentowane w podrozdziale 3.4.

W celu uzyskania równań określających termodynamikę układu, wymagane obliczenia należy wykonać w reprezentacji spinorowej Nambu [96, 97]:

$$\Psi_{\mathbf{k}} = \begin{pmatrix} c_{\mathbf{k}\uparrow} \\ c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \end{pmatrix}, \Psi_{\mathbf{k}}^\dagger = \begin{pmatrix} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger & c_{-\mathbf{k}\downarrow} \end{pmatrix}, \quad (3.3)$$

przyjmując, że spinory spełniają ściśle zasadę anty-komutacji: $[\Psi_{\mathbf{k}}, \Psi_{\mathbf{k}'}^\dagger]_+ = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \tau_0$. Gdzie $\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ reprezentuje deltę Kroneckera [98, 99], definiowaną jako:

$$\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \begin{cases} 1 & \text{dla } \mathbf{k} = \mathbf{k}' \\ 0 & \text{dla } \mathbf{k} \neq \mathbf{k}'. \end{cases} \quad (3.4)$$

Wielkość τ_0 oznacza jedną z czterech macierzy Pauliego [100]:

$$\tau_0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \tau_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.5)$$

$$\tau_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \tau_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (3.6)$$

W reprezentacji spinorowej hamiltonian (3.2) przyjmuje postać:

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} \Psi_{\mathbf{k}}^\dagger \tau_3 \Psi_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{q}} E_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{q}} + i \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}} g_{\mathbf{k}\mathbf{q}} \Psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger \tau_3 \Psi_{\mathbf{k}} (b_{-\mathbf{q}}^\dagger + b_{\mathbf{q}}). \quad (3.7)$$

W rozpatrywanym przypadku $G_{\mathbf{k}}(i\omega_n) = \langle\langle \Psi_{\mathbf{k}} | \Psi_{\mathbf{k}}^\dagger \rangle\rangle_{i\omega_n}$ reprezentuje macierzową funkcję Greena:

$$\begin{pmatrix} \langle\langle c_{\mathbf{k}\uparrow} | c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \rangle\rangle_{i\omega_n} & \langle\langle c_{\mathbf{k}\uparrow} | c_{-\mathbf{k}\downarrow} \rangle\rangle_{i\omega_n} \\ \langle\langle c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger | c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \rangle\rangle_{i\omega_n} & \langle\langle c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger | c_{-\mathbf{k}\downarrow} \rangle\rangle_{i\omega_n} \end{pmatrix}. \quad (3.8)$$

Elementy diagonalne $G_{\mathbf{k}}(i\omega_n)$, powyżej temperatury przejścia w stan nadprzewodzący, opisują właściwości stanu normalnego. Natomiast elementy macierzowej funkcji Greena $G_{\mathbf{k}}(i\omega_n)$ określonej dla $T < T_C$ opisują stan nadprzewodzący. Przy czym elementy anty-diagonalne pozwalają wyznaczyć właściwości nadprzewodzące, takie jak np. parametr porządku. Symbol ω_n reprezentuje fermionową częstość Matsubary: $\omega_n = \pi/\beta(2n-1)$, $n \in \mathbb{Z}$, β jest temperaturą odwrotną ($\beta = 1/k_B T$, gdzie k_B to stała Boltzmana).

Macierzowa funkcja Greena spełnia równanie Dysona [101]:

$$G_{\mathbf{k}}^{-1}(i\omega_n) = G_{0\mathbf{k}}^{-1}(i\omega_n) - M_{\mathbf{k}}(i\omega_n), \quad (3.9)$$

w którym goły propagator można zapisać jako:

$$G_{0\mathbf{k}}(i\omega_n) = [i\omega_n \tau_0 - \varepsilon_{\mathbf{k}} \tau_3]^{-1}. \quad (3.10)$$

Operator energii własnej przyjmuje postać:

$$M_{\mathbf{k}}(i\omega_n) = \frac{2}{\beta} \sum_{m\mathbf{q}} g_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^2 \tau_3 G_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_m) \tau_3 \frac{E_{\mathbf{q}}}{(\omega_n - \omega_m)^2 + E_{\mathbf{q}}^2}. \quad (3.11)$$

Równania Eliashberga wyprowadza się stosując procedurę samouzgodnienia. W tym celu należy założyć następujący rozkład energii własnej w bazie macierzy Pauliego:

$$\begin{aligned} M_{\mathbf{k}}(i\omega_n) &= i\omega_n (1 - Z_{\mathbf{k}}(i\omega_n)) \tau_0 + \chi_{\mathbf{k}}(i\omega_n) \tau_3 \\ &+ \varphi_{\mathbf{k}}(i\omega_n) \tau_1 + \bar{\varphi}_{\mathbf{k}}(i\omega_n) \tau_2. \end{aligned} \quad (3.12)$$

Zwyczajowo przez $Z_{\mathbf{k}}(i\omega_n)$ oznaczono czynnik renormalizujący funkcję falową. Determinuje on renormalizację masy pasmowej elektronu przez efektywne oddziaływanie elektron-fonon $Z_{\mathbf{k}}(i\omega_n) \simeq m_e^*/m_e$. W klasycznym formalizmie funkcja przesunięcia energii $\chi_{\mathbf{k}}(i\omega_n)$ przyjmuje wartość zero: $\chi_{\mathbf{k}}(i\omega_n) = 0$, gdy pasmo elektronowe wypełnione jest do połowy lub przyjmuje nieskończoną szerokość. Symbole $\varphi_{\mathbf{k}}(i\omega_n)$ oraz $\bar{\varphi}_{\mathbf{k}}(i\omega_n)$ reprezentują funkcję parametru porządku. Ponadto parametr porządku definiuje stosunek: $\Delta_{\mathbf{k}}(i\omega_n) = [\varphi_{\mathbf{k}}(i\omega_n) + i\bar{\varphi}_{\mathbf{k}}(i\omega_n)]/Z_{\mathbf{k}}(i\omega_n)$.

Nieskomplikowane rachunki prowadzą do końcowego układu równań:

$$Z_{\mathbf{k}}(i\omega_n) = 1 + \frac{2}{\beta\omega_n} \sum_{m\mathbf{q}} \frac{g_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\mathbf{q}}^2 E_{\mathbf{q}}}{(\omega_n - \omega_m)^2 + E_{\mathbf{q}}^2} \quad (3.13)$$

$$\times \frac{\omega_m Z_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_m)}{[\omega_m Z_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_m)]^2 + (\chi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_m) + \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}})^2 + \varphi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^2(i\omega_m) + \bar{\varphi}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^2(i\omega_m)},$$

$$\chi_{\mathbf{k}}(i\omega_n) = -\frac{2}{\beta} \sum_{m\mathbf{q}} \frac{g_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\mathbf{q}}^2 E_{\mathbf{q}}}{(\omega_n - \omega_m)^2 + E_{\mathbf{q}}^2} \quad (3.14)$$

$$\times \frac{\chi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_m) + \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}}{[\omega_m Z_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_m)]^2 + (\chi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_m) + \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}})^2 + \varphi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^2(i\omega_m) + \bar{\varphi}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^2(i\omega_m)},$$

$$\varphi_{\mathbf{k}}(i\omega_n) = \frac{2}{\beta} \sum_{m\mathbf{q}} \frac{g_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\mathbf{q}}^2 E_{\mathbf{q}}}{(\omega_n - \omega_m)^2 + E_{\mathbf{q}}^2} \quad (3.15)$$

$$\times \frac{\varphi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_m)}{[\omega_m Z_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_m)]^2 + (\chi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_m) + \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}})^2 + \varphi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^2(i\omega_m) + \bar{\varphi}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^2(i\omega_m)}$$

oraz

$$\bar{\varphi}_{\mathbf{k}}(i\omega_n) = -\frac{2}{\beta} \sum_{m\mathbf{q}} \frac{g_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\mathbf{q}}^2 E_{\mathbf{q}}}{(\omega_n - \omega_m)^2 + E_{\mathbf{q}}^2} \quad (3.16)$$

$$\times \frac{\bar{\varphi}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_m)}{[\omega_m Z_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_m)]^2 + (\chi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_m) + \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}})^2 + \varphi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^2(i\omega_m) + \bar{\varphi}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^2(i\omega_m)}.$$

Układ równań Eliashberga należy dodatkowo uzupełnić zależnością, która pozwala obliczyć wartość potencjału chemicznego $\tilde{\mu}$ dla określonej średniej liczby elektronów $\langle n \rangle$:

$$\langle n \rangle = 1 - \frac{2}{\beta} \sum_{\mathbf{k}m} \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}}{\omega_m^2 + \varepsilon_{\mathbf{k}}^2} \quad (3.17)$$

$$= 1 - \frac{R_0}{2\pi} \int_{-\pi/R_0}^{\pi/R_0} dk \tanh \frac{\beta\varepsilon_k}{2}.$$

Z uwagi na czasochłonne obliczenia oraz konieczność wykorzystania sprzętu kompute-

rowego o dużej złożoności obliczeniowej można by przeprowadzić dalsze obliczenia jedynie w oparciu o równania: funkcji parametru porządku oraz czynnika renormalizującego funkcję falową. Wtedy bierze się pod uwagę do połowy wypełnione pasmo elektronowe ($\chi_{\mathbf{k}}(i\omega_n) = 0$, $\langle n \rangle = 1$ oraz potencjał chemiczny $\tilde{\mu} = 0$). Wówczas również wzory na $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ oraz $g_{\mathbf{k}\mathbf{q}}$ przyjmują mniej rozbudowaną formę. W tym przypadku definiuje się następujący rozkład energii własnej w bazie macierzy Pauliego:

$$M_{\mathbf{k}}(i\omega_n) = i\omega_n (1 - Z_{\mathbf{k}}(i\omega_n)) \tau_0 + \varphi_{\mathbf{k}}(i\omega_n) \tau_1, \quad (3.18)$$

wówczas parametr porządku to: $\Delta_{\mathbf{k}}(i\omega_n) = \varphi_{\mathbf{k}}(i\omega_n) / Z_{\mathbf{k}}(i\omega_n)$. Rachunki analityczne doprowadzają do uzyskania równań typu Eliashberga:

$$Z_{\mathbf{k}}(i\omega_n) = 1 + \frac{2}{\beta\omega_n} \sum_{m\mathbf{q}} \frac{g_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\mathbf{q}}^2 E_{\mathbf{q}}}{(\omega_n - \omega_m)^2 + E_{\mathbf{q}}^2} \frac{\omega_m Z_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_m)}{[\omega_m Z_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_m)]^2 + \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^2 + \varphi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^2(i\omega_m)}, \quad (3.19)$$

$$\varphi_{\mathbf{k}}(i\omega_n) = \frac{2}{\beta} \sum_{m\mathbf{q}} \left[\frac{g_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\mathbf{q}}^2 E_{\mathbf{q}}}{(\omega_n - \omega_m)^2 + E_{\mathbf{q}}^2} - \mu(\omega_m) \right] \frac{\varphi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_m)}{[\omega_m Z_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_m)]^2 + \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^2 + \varphi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^2(i\omega_m)}. \quad (3.20)$$

Postać wyprowadzonych równań zawierających efektywne funkcje ($\varepsilon_{\mathbf{k}}$, $E_{\mathbf{q}}$ oraz $g_{\mathbf{k}\mathbf{q}}$) jest zgodna (lecz nie identyczna w zapisie) z postacią klasycznych równań Eliashberga [49]. Niemniej jednak do analizy otrzymanego układu równań (3.13)-(3.16) lub (3.19)-(3.20), można używać wszystkich metod zwykle stosowanych w klasycznym formalizmie Eliashberga.

3.3 Formalizm izotropowy

Zaprezentowana w poprzednim podrozdziale ogólna postać układu równań typu Eliashberga jest bardzo skomplikowanym nieliniowym układem równań algebraicznych. Nie można go rozwiązać ściśle w sposób analityczny. Zazwyczaj w literaturze przedmiotu spotyka się numeryczne rozwiązania równań Eliashberga w przybliżeniu izotropowym ($\varphi_{\mathbf{k}}(i\omega_n) \rightarrow \varphi(i\omega_n)$ oraz $Z_{\mathbf{k}}(i\omega_n) \rightarrow Z(i\omega_n)$) [102].

Jednym z parametrów wejściowych w podejściu izotropowym jest funkcja Eliashberga:

$$\alpha^2 F(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} w_{\mathbf{k}} \alpha^2 F(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}}) \sum_{\mathbf{q}} g_{\mathbf{k}\mathbf{q}}^2 \delta(\omega - E_{\mathbf{q}}), \quad (3.21)$$

przy czym $\alpha^2 F(\mathbf{k}, \omega) = \rho(0) \sum_{\mathbf{q}} g_{\mathbf{k}\mathbf{q}}^2 \delta(\omega - E_{\mathbf{q}})$ oraz $w_{\mathbf{k}} = \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}}) / \rho(0)$. Symbol δ oznacza dystrybucję delta Diraca [98], $\rho(0)$ to elektronowa gęstość stanów na poziomie Fermiego.

Drugi parametr wejściowy, zawarty w funkcji: $\mu(\omega_m) = \mu^* \theta(\omega_C - |\omega_m|)$, to tzw. pseudopotencjał kulombowski (μ^*). Modeluje on jawnie wpływ deparujących korelacji elek-

tronowych na właściwości termodynamiczne stanu nadprzewodzącego. Z dokładnością do pierwszego rzędu względem potencjału kulombowskiego (U), pseudopotencjał kulombowski można zdefiniować przy pomocy formuły [103]: $\mu^* = \mu/[1 + \mu \ln(W/\omega_D)]$, gdzie $\mu = \rho(0)U$. Występujące we wzorze symbole W oraz ω_D oznaczają odpowiednio połówkową szerokość pasma elektronowego oraz częstość Debye'a. Istotnym jest, że μ^* różni się od μ uwzględnieniem logarytmicznej redukcji oddziaływania kulombowskiego. Wynika to z faktu, że oddziaływanie kulombowskie rozchodzi się szybciej niż oddziaływanie za pośrednictwem fononów. Ponadto stosunek W/ω_D jest dobrą miarą prędkości rozchodzenia się oddziaływań w badanym układzie. Zwróćmy uwagę, że θ jest funkcją Theta-Heaviside'a [98], natomiast ω_C określa częstość odcięcia: $\omega_C = 5\omega_D$ [102].

W przypadku izotropowym dla niższych wartości stałej sprzężenia ($\lambda < 1,5$) oraz niskiej wartości pseudopotencjału kulombowskiego ($\mu^* < 0,2$) parametry stanu nadprzewodzącego można obliczyć na podstawie równań analitycznych [102]. Uzyskane rezultaty powinny być zgodne z wynikami otrzymanymi z izotropowych równań Eliashberga. Wartość temperatury krytycznej należy oszacować na podstawie wzoru Allena-Dynesa [104]:

$$k_B T_C = f_1 f_2 \frac{\omega_{\text{ln}}}{1,2} \exp \left[\frac{-1,04(1 + \lambda)}{\lambda - (1 + 0,62\lambda)\mu^*} \right]. \quad (3.22)$$

Użyte symbole występujące we wzorze (3.22) zostały zdefiniowane w tabeli 3.1.

Tablica 3.1: Parametry λ , ω_{ln} , oraz ω_2 reprezentują stałą sprzężenia elektron-fonon, logarytmiczną częstość fononową oraz drugi moment znormalizowanej funkcji wagowej. Funkcje f_1 oraz f_2 są odpowiednio funkcją korekcji silnego sprzężenia i funkcją korekcji kształtu.

Wielkości uzupełniające wzór (3.22)

$\lambda = 2 \int_0^{+\infty} d\Omega \frac{\alpha^2(\Omega)F(\Omega)}{\Omega}$	$\sqrt{\omega_2} = \left[\frac{2}{\lambda} \int_0^{+\infty} d\Omega \alpha^2 F(\Omega) \Omega \right]^{1/2}$
$\omega_{\text{ln}} = \exp \left[\frac{2}{\lambda} \int_0^{+\infty} d\Omega \frac{\alpha^2 F(\Omega)}{\Omega} \ln(\Omega) \right]$	$f_2 = 1 + \frac{(\frac{\sqrt{\omega_2}}{\omega_{\text{ln}}} - 1)\lambda^2}{\lambda^2 + \Lambda_2^2}$
$f_1 = \left[1 + \left(\frac{\lambda}{\Lambda_1} \right)^{\frac{3}{2}} \right]^{\frac{1}{3}}$	$\Lambda_2 = 1,82(1 + 6,3\mu^*) (\sqrt{\omega_2}/\omega_{\text{ln}})$
$\Lambda_1 = 2,46(1 + 3,8\mu^*)$	

Dodatkowo policzono wartości bezwymiarowych stosunków termodynamicznych, które w teorii BCS są stałymi uniwersalnymi [32, 33]:

$$R_\Delta = \frac{2\Delta(0)}{k_B T_C}, \quad (3.23)$$

$$R_C = \frac{\Delta C(T_C)}{C^N(T_C)}, \quad (3.24)$$

$$R_H = \frac{T_C C^N(T_C)}{H_C^2(0)}, \quad (3.25)$$

$$R_{H2} = \frac{H_{C2}(0)}{T_C \left| \frac{dH_{C2}(T)}{dT} \right|_{T_C}}. \quad (3.26)$$

Ich wartości w ramach teorii BCS wynoszą: $R_\Delta = 3,53$, $R_C = 1,43$, $R_H = 0,168$ oraz $R_{H2} = 0,727$. Symbole występujące we wzorach (3.23) - (3.26) mają następujące znaczenie: $\Delta(0)$ to wartość parametru porządku w temperaturze zera kelwinów, $\Delta C(T_C)$ reprezentuje skok ciepła właściwego w temperaturze krytycznej, C^N to wartość ciepła właściwego stanu normalnego, H_C oznacza termodynamiczne pole krytyczne, a H_{C2} to górne pole krytyczne. W przypadku gdy znana jest jawna postać funkcji Eliashberga stosunki R_Δ - R_{H2} (wyrażone poprzez równania (3.23)-(3.26)) należy obliczyć na podstawie wzorów [105, 106, 102]:

$$R_\Delta = 3,53 \left[1 + 12,5 \left[\frac{T_C}{\omega_{\text{ln}}} \right]^2 \ln \left(\frac{\omega_{\text{ln}}}{2T_C} \right) \right], \quad (3.27)$$

$$R_C = 1,43 \left[1 + 53 \left[\frac{T_C}{\omega_{\text{ln}}} \right]^2 \ln \left(\frac{\omega_{\text{ln}}}{3T_C} \right) \right], \quad (3.28)$$

$$R_H = 0,168 \left[1 - 12,2 \left[\frac{T_C}{\omega_{\text{ln}}} \right]^2 \ln \left(\frac{\omega_{\text{ln}}}{3T_C} \right) \right], \quad (3.29)$$

$$R_{H2} = 0,727 \left[1 - 2,7 \left[\frac{T_C}{\omega_{\text{ln}}} \right]^2 \ln \left(\frac{\omega_{\text{ln}}}{20T_C} \right) \right]. \quad (3.30)$$

3.4 Szacowanie parametrów hamiltonianu \mathcal{H}

Parametry stanu podstawowego hamiltonianu \mathcal{H} obliczono na podstawie wzoru (2.1). Energię stanów elektronowych oszacowano przy użyciu rozszerzonego hamiltonianu Hubbarda (\mathcal{H}_e), który modeluje wszystkie oddziaływania dwuciałowe między najbliższymi atomami dwóch płaszczyzn poddanych kompresji [89]:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_e = & \varepsilon \sum_{j=1,\sigma}^2 c_{j\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + t \sum_{jl=1,j \neq l,\sigma}^2 c_{j\sigma}^\dagger c_{l\sigma} + U \sum_{j=1}^2 c_{j\uparrow}^\dagger c_{j\uparrow} c_{j\downarrow}^\dagger c_{j\downarrow} \\ & + \frac{1}{2} \left(K - \frac{J}{2} \right) \sum_{jl=1,j \neq l,\sigma,\sigma'}^2 c_{j\sigma}^\dagger c_{j\sigma} c_{l\sigma'}^\dagger c_{l\sigma'} - 2J \hat{\mathbf{S}}_1 \hat{\mathbf{S}}_2 + J \sum_{jl=1,j \neq l}^2 c_{j\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow}^\dagger c_{l\downarrow} c_{l\uparrow} \\ & + V \sum_{\sigma} \left(\sum_{j=1}^2 c_{j\sigma}^\dagger c_{j\sigma} \right) \left(\sum_{jl=1,j \neq l}^2 c_{j-\sigma}^\dagger c_{l-\sigma} \right). \end{aligned} \quad (3.31)$$

Znaczenie poszczególnych symboli występujących w powyższym równaniu omówiono w podrozdziale 2.1. Przeprowadzone obliczenia wykazały, że wartość elektronowej ener-

Tablica 3.2: Wartości parametrów elektronowych hamiltonianu (3.31) w punkcie równowagi dla wybranych wartości siły F .

F (Ry/ a_0)	ε_0 (Ry)	t_0 (Ry)	U_0 (Ry)	K_0 (Ry)	J_0 (Ry)	V_0 (Ry)
3	-1,335565	-1,862978	2,093394	1,329635	0,030082	-0,017564
5	-1,136253	-2,196856	2,179692	1,401878	0,031243	-0,019718
10	-0,785642	-2,716840	2,290790	1,494550	0,032561	-0,023095
15	-0,546450	-3,042080	2,348540	1,542540	0,033177	-0,025141
20	-0,367430	-3,274790	2,385120	1,572860	0,033545	-0,026546
25	-0,226035	-3,453365	2,410730	1,594045	0,033795	-0,027582
30	-0,110287	-3,596570	2,429820	1,609810	0,033977	-0,028382
35	-0,013043	-3,715010	2,444660	1,622050	0,034116	-0,029022
45	0,142777	-3,901580	2,466370	1,639930	0,034316	-0,029985
50	0,206667	-3,977011	2,474583	1,646678	0,034391	-0,030358

gii orbitalnej ε dąży do 1 Ry, gdy odległość międzypłaszczyznowa dąży do nieskończoności. Natomiast wartość całki przeskoku t dąży do zera, gdy odległość międzyprotonowa $R \rightarrow +\infty$. Z kolei wartość K jest tym bliższa wartości energii potencjalnej, im większa jest odległość między atomami wodoru należącymi do dwóch różnych płaszczyzn.

Przeprowadzone obliczenia numeryczne pozwoliły oszacować, z dokładnością do szóstego miejsca po przecinku, parametry elektronowe badanego układu. Uzyskane wyniki zebrano w tabeli 3.2. Można zauważyć, że całka wymiany J_0 i energia skorelowanego przeskoku V_0 przyjmują tak małe wartości, że w dalszych rozważaniach wielkości te można pominąć. Natomiast nawęzłowa U_0 i międzywęzłowa K_0 całka Hubbarda przyjmują duże wartości, które dodatkowo rosną wraz ze wzrostem siły F .

W rozważaniach posłużono się pojęciem siły kompresji F , jej wartość można powiązać z wartością ciśnienia działającego na badany układ. Ciśnienie obliczono na podstawie oszacowanej odległości między atomami wodoru. W tym celu obliczenia zostały przeprowadzone w oparciu o teorię funkcjonału gęstości DFT [34] zaimplementowaną w pakiecie Quantum-Espresso [107, 108]. Obliczenia przeprowadzono przy użyciu pseudopotencjału ultramiękkiego (metoda RRKJ) oraz energii odcięcia równej 80 Ry i gęstości odcięcia 320 Ry. W celu zapewnienia konwergencji energii ustalono wartość progową całkowitej zmiany energii równą 10^{-12} Ry. Uzyskane wyniki zebrano w tabeli 3.3, gdzie umieszczono zarówno wartości siły kompresji, jak i odpowiadającego im ciśnienia. Ponadto podano wartości odległości równowagowej pomiędzy atomami wodoru, parametru wariacyjnego (równowagowa odwrotność wielkości orbitalu) oraz energii stanu podstawowego.

W obliczeniach numerycznych przyjęto najmniejszą wartość siły zewnętrznej F wynoszącą 3 Ry/ a_0 , co odpowiada ciśnieniu 494 GPa. Wartość ta znacznie przewyższa wartość

Tablica 3.3: Wartości siły kompresji oraz odpowiadające im wartości ciśnienia. Dodatkowo, odległości równowagowe, parametr wariacyjny i energia stanu podstawowego.

F (Ry/a ₀)	p (GPa)	R_0 (a ₀)	α_0 (a ₀ ⁻¹)	E_0 (Ry)
3	494,36	0,653079	1,435444	0,278461
5	686,00	0,542931	1,481567	1,463626
10	1040,54	0,410896	1,540640	3,800980
15	1307,89	0,344713	1,571300	5,675320
20	1529,32	0,302920	1,590740	7,287630
25	1722,11	0,273410	1,604374	8,724670
30	1894,78	0,251130	1,614550	10,03370
35	2052,67	0,233533	1,622470	11,24370
45	2335,71	0,207176	1,634090	13,43940
50	2464,84	0,196948	1,638490	14,44906

ciśnienia metalizacji wodoru, która na podstawie obliczeń DFT wynosi około 400 GPa [36]. Ponadto ciśnienie 494 GPa dobrze koreluje z uzyskanym eksperymentalnie ciśnieniem 495 GPa, dla którego odnotowano metalizację wodoru [55, 109]. Należy jednak zwrócić uwagę, że wielu badaczy [56, 57] kwestionuje dokładność wyników zawartych w artykule [55]. Poniżej ciśnienia 494 GPa rozważany model przewiduje gwałtowny spadek temperatury krytycznej z powodu utrzymujących się wysokich wartości naważkowej i międzywęzłowej całki Hubbarda (Tabela 3.2). Przy ciśnieniu 483 GPa stan nadprzewodzący zanika i układ wraca do stanu normalnego.

Obliczono również energie stanów oscylacyjnych w oparciu o entalpię analizowanego układu i wzory omówione w podrozdziale 2.2. Rozważania przeprowadzono zarówno dla podejścia harmonicznego, jak i anharmonicznego (posługując się potencjałem Morse'a). Wyniki pozwalające na zapoznanie się z fononowymi właściwościami rozpatrywanego systemu zestawiono w tabeli 3.4.

Z kolei w celu określenia interakcji elektron-fonon, obliczono wartości poszczególnych funkcji sprzężenia g_x , z zależności $g_x = \delta x / \delta R \simeq dx / dR$, gdzie $x \in \{\varepsilon, t, U, K, J, V\}$. Kwantyzację przeprowadzono w następujący sposób: $\delta R = \sqrt{1/2m'E} (d^\dagger + d)$ - symbole d^\dagger , (d) oznaczają odpowiednio operator kreacji (anihilacji) fononu. Uzyskane wartości równowagowe funkcji g_x dla $x \in \{\varepsilon, t, U, K, J, V\}$ przedstawiono w tabeli 3.5. Z uwagi na bardzo małe wartości, stałe sprzężenia g_{J_0} i g_{V_0} pominięto w dalszych rozważaniach. Nieklasyczne funkcje sprzężenia elektron-fonon (g_{U_0} oraz g_{K_0}) przyjmują stosunkowo małe wartości, w porównaniu do g_{ε_0} , czy g_{t_0} . Ich pominięcie prowadziłoby do zniżenia wartości temperatury krytycznej w analizowanym układzie, co zostanie wykazane w dalszej części rozdziału.

Tablica 3.4: Parametry potencjału harmonicznego i potencjału Morse'a dla wybranych wartości siły F .

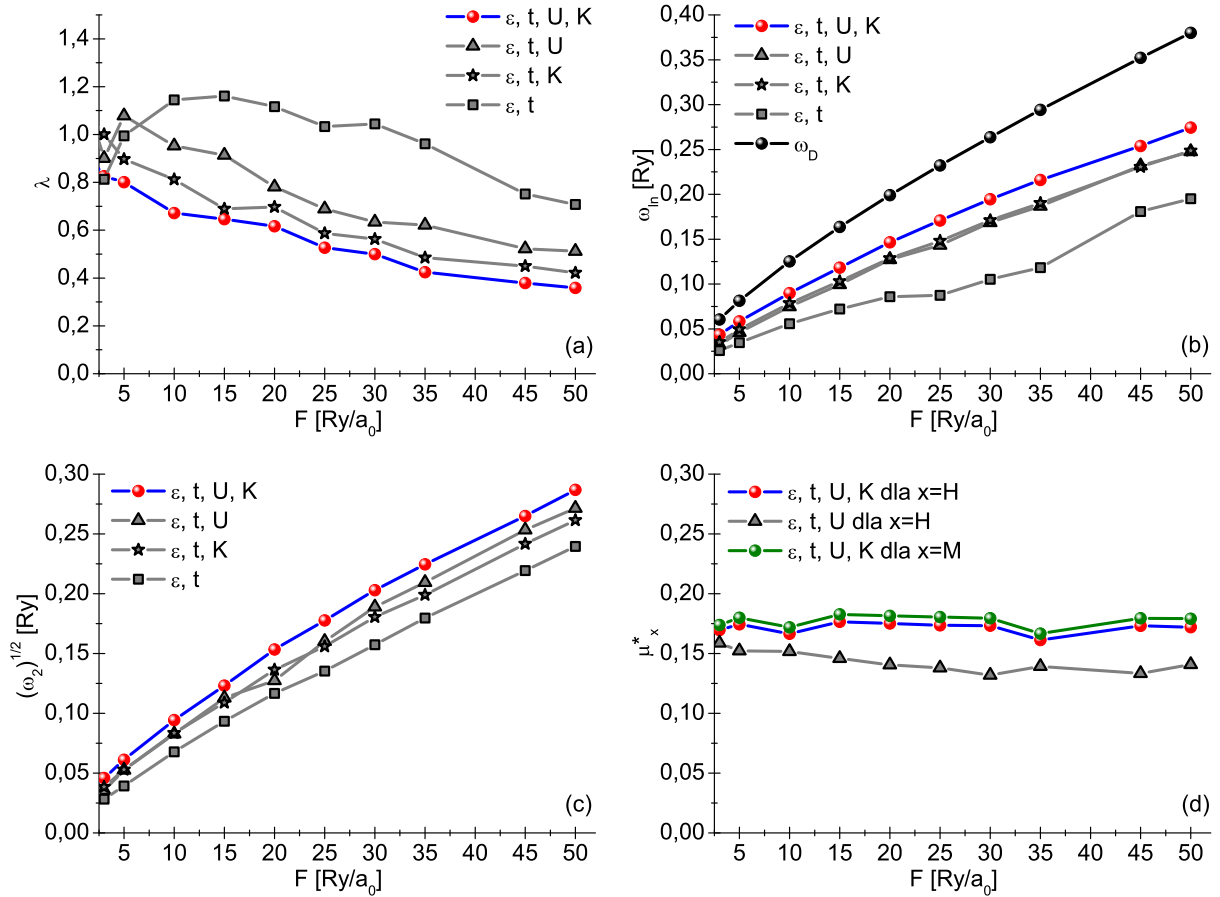
F (Ry/ a_0)	k_H (Ry/ a_0^2)	ω_0^H (Ry)	E_D (Ry)	α_M (a_0^{-1})	k_M^+ (Ry/ a_0^2)	ω_0^{M+} (Ry)
3	13,409259	0,120855	27,721535	0,212899	17,904714	0,139651
5	24,268869	0,162587	46,536370	0,210121	34,383853	0,193525
10	57,632966	0,250551	94,199016	0,206669	83,883748	0,302273
15	98,428674	0,327432	142,324676	0,204992	144,777950	0,397111
20	145,401705	0,397965	190,712366	0,203975	215,313588	0,484280
25	197,983855	0,464382	239,275326	0,203283	309,093691	0,580237
30	255,308915	0,527343	287,966296	0,202776	381,178545	0,644354
35	317,943839	0,588486	336,756296	0,202385	475,106313	0,719376
45	455,432195	0,704324	434,560596	0,201818	682,491938	0,862203
50	530,283470	0,760002	483,550936	0,201603	837,624229	0,955180

Tablica 3.5: Równowagowe wartości funkcji sprzężenia elektron-fonon dla wybranych wartości siły F .

F (Ry/ a_0)	g_{ϵ_0} (Ry/ a_0)	g_{t_0} (Ry/ a_0)	g_{U_0} (Ry/ a_0)	g_{K_0} (Ry/ a_0)	g_{J_0} (Ry/ a_0)	g_{V_0} (Ry/ a_0)
3	-1,004230	1,978033	-0,20154	-0,315792	-0,002745	0,014939
5	-1,451713	2,470443	-0,208344	-0,320002	-0,001438	0,019461
10	-2,267557	3,307641	-0,207779	-0,312992	0,000176	0,025354
15	-2,848251	3,872966	-0,201237	-0,301021	0,000899	0,028047
20	-3,296066	4,296525	-0,193887	-0,289122	0,001283	0,029399
25	-3,657772	4,632150	-0,186817	-0,278172	0,001503	0,030073
30	-3,959120	4,907883	-0,180284	-0,268272	0,001636	0,030369
35	-4,215893	5,140279	-0,174314	-0,259338	0,001718	0,030439
45	-4,634346	5,514448	-0,163902	-0,243920	0,001796	0,030216
50	-4,808351	5,668471	-0,159347	-0,237216	0,001812	0,030003

3.5 Charakterystyka właściwości termodynamicznych stanu nadprzewodzącego

Przeprowadzone obliczenia *ab initio* umożliwiają wyznaczenie wszystkich istotnych parametrów termodynamicznych stanu nadprzewodzącego indukującego się w badanym układzie, takich jak: temperatura krytyczna, parametr porządku, skok ciepła właściwego oraz wartości termodynamicznego i górnego pola krytycznego.



Rysunek 3.1: Zależność (a) stałej sprzężenia elektron-fonon λ , (b) logarytmicznej częstości fononowej ω_{ln} (również częstości Debye'a ω_D), (c) częstości ω_2 oraz (d) pseudopotencjału kulombowskiego μ^* (w przybliżeniu harmonicznym (μ_H^*) oraz anharmonicznym Morse'a (μ_M^*)) od wartości siły F wywołującej kompresję układu.

W pierwszym kroku określono wartości izotropowej funkcji Eliashberga zdefiniowanej wzorem (3.21). Kolejno na podstawie $\alpha^2 F(\omega)$ wyznaczono zależności: stałej sprzężenia elektron-fonon λ , logarytmicznej częstości drgań ω_{ln} , częstości Debye'a oraz drugiego momentu znormalizowanej funkcji wagowej ω_2 od wartości siły kompresji F . Analogiczną zależność uzyskano dla pseudopotencjału kulombowskiego μ^* (w przybliżeniu harmonicznym (μ_H^*) oraz w podejściu anharmonicznym Morse'a (μ_M^*)), wprost z jego definicji. Wyniki zebrano na rysunkach 3.1 (a)-(d).

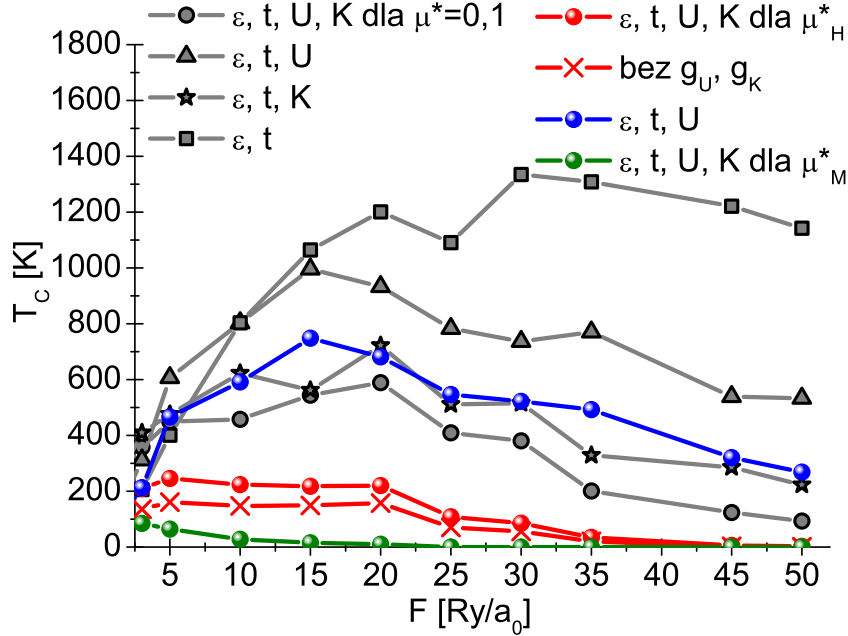
W ramach pełnego modelu (uwzględniono U , K , jak również g_U i g_K) parametr λ nie przyjmuje dużych wartości. W zasadzie badany układ znajduje się w obszarze pośredniego sprzężenia elektron-fonon. Można zauważyć, iż wraz ze wzrostem siły kompresji F , stała sprzężenia elektron-fonon wyraźnie maleje, zbliżając się do wartości akceptowanych przez średniopolową teorię BCS ($\lambda \sim 0,3$) [32, 33]. Uzyskany rezultat związany jest z uwzględnieniem w trakcie obliczeń wszystkich istotnych korelacji elektronowych modelowanych nawęzłową i międzywęzłową całką Hubbarda. Natomiast pominięcie w rozważaniach deparujących korelacji elektronowych prowadzi do wyraźnego przeszacowania wartości stałej sprzężenia elektron-fonon, co wyraźnie widać na rysunku 3.1 (a).

Logarytmiczna częstość fononowa ω_{\ln} została wprowadzona przez Allena i Dynesa w celu lepszego oszacowania wartości temperatury krytycznej dla przejścia fazowego metal-nadprzewodnik [104]. Zastąpiła ona we wzorze McMillana na temperaturę krytyczną częstość Debye'a ω_D [46]. Na rysunku 3.1 (b) wykreślono ω_{\ln} w zależności od siły F . Należy zauważyć, że wartości częstości logarytmicznej (jak również częstości Debye'a) są bardzo wysokie. Efekt ten wynika z bardzo małej masy jąder atomów wodoru i został po raz pierwszy dostrzeżony przez Ashcrofta [6]. Dalsza analiza danych zawartych na rysunku 3.1 (b) prowadzi do wniosku, że częstość logarytmiczna rośnie wraz ze wzrostem kompresji układu. Wynika to z usztywnienia układu (rośnie stała sprężystości k_H oraz k_M^+). Pominięcie w trakcie analizy korelacji elektronowych prowadzi do istotnego obniżenia wartości ω_{\ln} - odwrotnie niż dla λ .

Częstość ω_2 nie wpływa tak istotnie na wartość temperatury krytycznej jak ω_{\ln} (wzór (3.22)). W zasadzie $\sqrt{\omega_2}$ służy do wyznaczenia wartości funkcji korekcji f_1 oraz f_2 (tabela 3.1). Jego wartości zostały zaprezentowane na rysunku 3.1 (c). Widać, że wartość $\sqrt{\omega_2}$ rośnie wraz ze wzrostem siły F .

Na rysunku 3.1 (d) zaprezentowano zależność pseudopotencjału kulombowskiego μ^* od siły kompresji. Jest to istotna wielkość w teorii fononowo-indukowanego stanu nadprzewodzącego, gdyż modeluje ona wprost wpływ deparujących korelacji elektronowych na wartość temperatury krytycznej. Jak łatwo można zauważyć zmiana siły kompresji tylko nieznacznie wpływa na μ^* (zarówno w przybliżeniu harmonicznym, jak i anharmonicznym Morse'a). Średnia wartość pseudopotencjału kulombowskiego wynosi około 0,17. Oznacza to, że deparujące korelacje elektronowe efektywnie nie są duże, co wynika z ekranowania oddziaływania kulombowskiego w badanym układzie. Opisany rezultat nie jest typowy dla nadprzewodników wysokociśnieniowych. Na przykład, dla litu uzyskuje się $\mu^* = [0,22]_{p=22,3 \text{ GPa}}$ oraz $\mu^* = [0,36]_{p=29,7 \text{ GPa}}$ [110, 111]. W takim przypadku wartości μ^* można próbować obliczyć w oparciu o wzór uwzględniający wkłady rzędu U^2 [112]. Jakkolwiek, bardzo duże wartości μ^* mogą równie dobrze kamuflować indukcję fazy konkurencyjnej w stosunku do fazy nadprzewodzącej [113].

Na rysunku 3.2 przedstawiono zależność temperatury krytycznej od przyłożonej siły F . Temperatura krytyczna przyjmuje maksymalną wartość około 200 K (przybliżenie harmo-



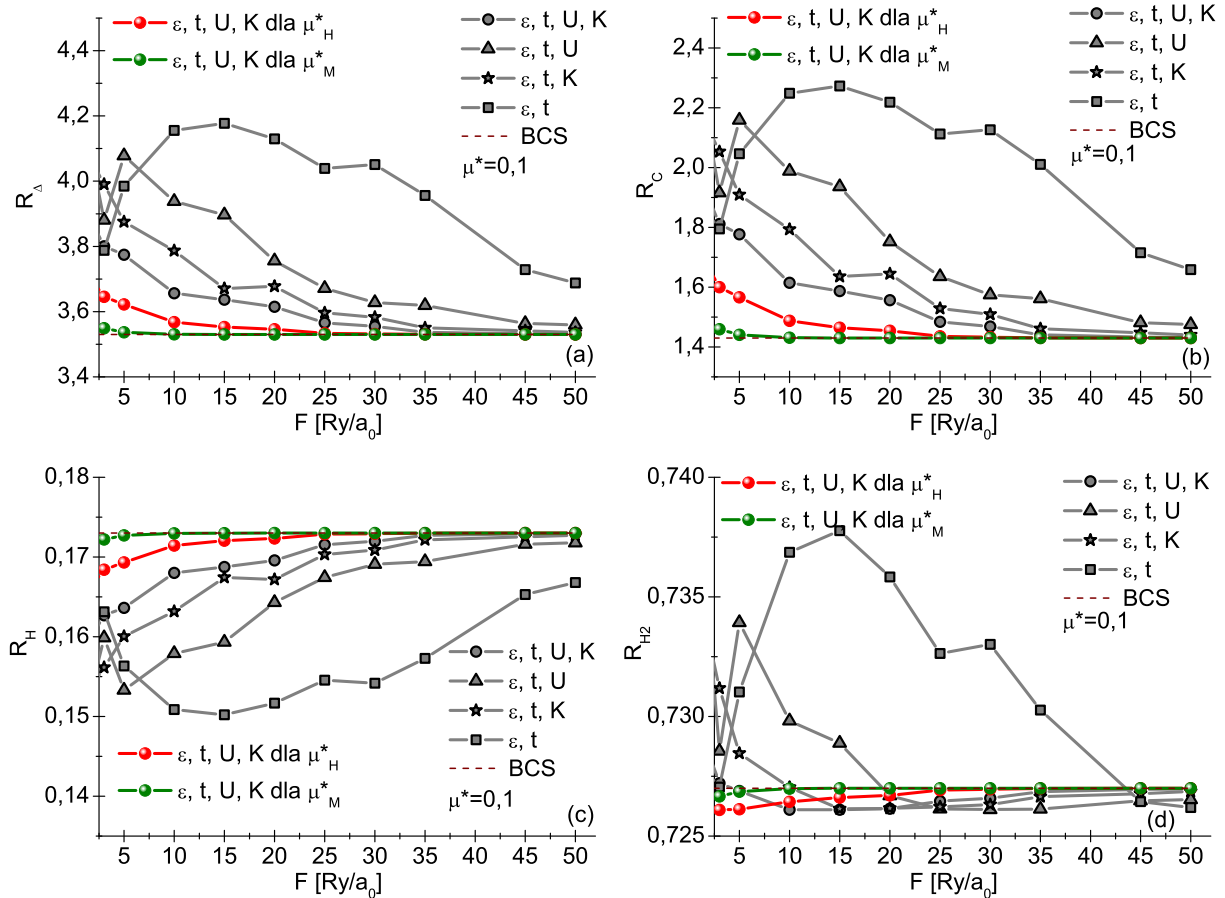
Rysunek 3.2: Wpływ siły F na wartość temperatury krytycznej.

niczne w zakresie od $3 \text{ Ry}/a_0$ do $20 \text{ Ry}/a_0$) lub 84 K (podejście anharmoniczne w otoczeniu $F = 3 \text{ Ry}/a_0$). Dokładniejsze są wyniki uzyskane w podejściu anharmonicznym. Z tego powodu poniżej przedstawiono porównanie do wyników literaturowych otrzymanych dla $F \sim 3 \text{ Ry}/a_0$ (tzn. w zakresie od $\sim 400 \text{ GPa}$ do $\sim 500 \text{ GPa}$). W podejściu DFT w ramach przybliżenia harmonicznego otrzymano następujące oszacowanie temperatury krytycznej: 84 K dla 414 GPa [13, 22, 23, 28], 179 K dla 428 GPa [12, 18], 242 K dla 450 GPa [13, 22, 23] oraz 360 K dla 539 GPa [14, 27]. Wyniki te dobrze korelują z otrzymaną w wyniku rozważań, w podejściu harmonicznym, wartością T_C wynoszącą około 200 K . Jakkolwiek należy mieć na uwadze, że efekty anharmoniczne znacznie zaniżają wartość T_C .

Interesującym jest fakt, że przy wzroście kompresji wartość T_C spada. Analogiczny efekt występuje również w związku bogatym w wodór H_3S [78]. Co ciekawe, obliczone w niniejszym rozdziale wartości T_C wydają się stosunkowo dobrze współgrać z maksymalnymi wartościami temperatury krytycznej zmierzonymi eksperymentalnie dla H_3S lub LaH_{10} , gdzie $[T_C]_{\text{H}_3\text{S}} = 203 \text{ K}$ [5] oraz $[T_C]_{\text{LaH}_{10}} = 215 \text{ K}$ [7] ($[T_C]_{\text{LaH}_{10}} = 260 \text{ K}$ [9]). Wyższe wartości temperatury krytycznej dla związków bogatych w wodór, niż dla metalicznego wodoru, wynikają z obecności cięższych pierwiastków. Szczególnie zauważalny wkład dają do funkcji Eliashberga w zakresie niskich wartości częstości [59, 114].

Należy podkreślić, że pominięcie w rozważaniach któregoś kanału deparujących korelacji elektronowych lub niedokładne wyznaczenie wartości pseudopotencjału kulombowskiego prowadzi do wysokiego przeszacowania wartości T_C . Efekt ten często uwidacznia się w pracach opartych na metodzie DFT, gdy stosuje się przybliżenie harmoniczne i wartość μ^* jest niedoszacowana. Z drugiej strony wyrugowanie nieklasycznych kanałów oddziaływania elektron-fonon (g_U oraz g_K) zaniża wartość temperatury krytycznej. Pominięcie

oddziaływań elektronowych U oraz K prowadzi do nieprawidłowych wartości stosunków R_{Δ} - R_{H2} , znacznie różniących się od przewidywań teorii BCS. Z fizycznego punktu widzenia nieuwzględnienie silnych korelacji elektronowych powoduje znaczne przeszacowanie stałej sprzężenia elektron-fonon λ , a także niedoszacowanie logarytmicznej częstości fononowej ω_{\ln} (rysunek 3.1). Podobnie w przypadku, gdy są niedoszacowane lub pominięte silne korelacje elektronowe ($U = K = 0$). Wówczas nastąpi niedoszacowanie deparujących korelacji elektronowych (zaniżone zostaną wartości μ^*). W efekcie otrzyma się zbyt wysokie wartości temperatury krytycznej w obszarze stosunkowo silnego sprzężenia elektron-fonon. Skutkuje to dużymi odstępstwami od wyników teorii BCS.



Rysunek 3.3: Zależności wartości bezwymiarowych stosunków termodynamicznych (a) R_{Δ} , (b) R_C , (c) R_H oraz (d) R_{H2} od siły F .

Na rysunkach 3.3 (a)-(d) zamieszczono wartości bezwymiarowych stosunków termodynamicznych zdefiniowanych wzorami (3.27)-(3.30). Odstępstwa od przewidywań teorii BCS widoczne są jedynie dla niższych wartości siły wywołującej kompresję układu. Zgodnie z oczekiwaniami zakres ten odpowiada obszarowi pośredniego sprzężenia elektron-fonon. Pomimo wysokiej wartości temperatury krytycznej dla stanu nadprzewodzącego w metalicznym wodorze, wartości parametrów termodynamicznych zasadniczo spełniają uniwersalne relacje teorii BCS.

3.6 Podsumowanie i dyskusja uzyskanych wyników

W niniejszym rozdziale analizowano właściwości stanu nadprzewodzącego potencjalnie indukującego się w wodorze. Ze względu na olbrzymią złożoność matematyczną zagadnienia, obliczenia *ab initio* przeprowadzono w ramach modelu dwóch skompresowanych płaszczyzn wodorowych. Wzięto pod uwagę wszystkie istotne fizycznie kanały korelacji elektronowych (U oraz K). Jak również uwzględniono nieklasyczne funkcje sprzężenia elektron-fonon (g_U oraz g_K), powiązane bezpośrednio z nawęzłowym i międzywęzłowym oddziaływaniem hubbardowskim.

Właściwości termodynamiczne stanu nadprzewodzącego określono w ramach formalizmu Eliashberga. Jest to najbardziej zaawansowane podejście do problemu umożliwiające opis fazy nadprzewodzącej na poziomie ilościowym [49, 102]. Na podstawie obliczeń *ab initio* wyznaczono postać izotropowej funkcji Eliashberga, a następnie parametrów wejściowych do wzoru Allena-Dynesa [104]. Wykazano, że w badanym układzie może się indukować stan nadprzewodzący: w przybliżeniu harmonicznym o maksymalnej wartości temperatury krytycznej wynoszącej około 200 K, w bardziej dokładnym podejściu anharmonicznym 84 K ($F = 3 \text{ Ry}/a_0$). Wysoka wartość T_C wynika z bardzo wysokiej wartości logarytmicznej częstości fononowej, która z kolei związana jest z bardzo małą wartością masy jądra atomu wodoru (pojedynczy proton). Stała sprzężenia elektron-fonon przyjmuje niewysokie wartości w całym analizowanym zakresie (od $F = 3 \text{ Ry}/a_0$ do $F = 50 \text{ Ry}/a_0$). W obszarze dużej kompresji wartości λ lokują się w granicy słabego sprzężenia elektron-fonon. Otrzymane rezultaty dowodzą, że efektywna wartość deparujących korelacji elektronowych w metalicznym wodorze jest stosunkowo niska ($\mu_H^* \sim \mu_M^* \sim 0,17$) oraz bardzo słabo zależy od siły F . Na podstawie przeprowadzonych obliczeń stwierdzono, że poprawnie dobrana wartość μ^* istotnie obniża wartość temperatury krytycznej w stosunku do uzyskanej dla $\mu^* = 0,1$ (rysunek 3.2). Warto jednak zwrócić uwagę, że obliczone wartości temperatury krytycznej dobrze korelują z literaturowymi wartościami T_C oraz z maksymalnymi wartościami temperatury krytycznej zmierzonymi eksperymentalnie dla H_3S oraz LaH_{10} [5, 7, 9].

Wyznaczone parametry termodynamiczne stanu nadprzewodzącego w wodorze pomimo wysokiego T_C przyjmują wartości, dla których bezwymiarowe stosunki termodynamiczne R_Δ , R_C , R_H oraz R_{H_2} tylko nieznacznie odbiegają od wartości przewidywanych przez średniopółową teorię BCS.

Rozdział 4

Klasyczne równania Eliashberga: stan nadprzewodzący w związku YB₆

W rozdziale zaprezentowano klasyczny formalizm Eliashberga na przykładzie analizy fazy nadprzewodzącej w YB₆. Na potrzeby niniejszej rozprawy istotny jest sposób jej przeprowadzenia z uwagi na zastosowanie tej metody w kolejnych rozdziałach dla związków bogatych w wodór. Stan nadprzewodzący w heksaborku itru jest indukowany przez silne oddziaływanie elektron-fonon. Wartość stałej sprzężenia elektron-fonon jest wysoka ($\lambda = 1,4$). Z tego względu w rozdziale przestudiowano najważniejsze właściwości termodynamiczne stanu nadprzewodzącego w związku YB₆ w oparciu o klasyczne równania Eliashberga. Uzyskane wyniki okazały się interesujące z uwagi na fakt, że pomimo niskiej wartości T_C , pozostałe parametry termodynamiczne silnie odbiegają od przewidywań teorii BCS [115].

Teoria Eliashberga jest teorią nadprzewodnictwa, która jawnie uwzględnia fononową interakcję między elektronami. Teoria ta jest naturalnym rozwinięciem średniopolowego modelu Bardeena-Coopera-Schrieffera (BCS) [32, 33]. Klasyczne równania Eliashberga wyprowadza się w oparciu o hamiltonian Fröhlicha [95], stosując formalizm termodynamicznych funkcji Greena typu Matsubary [49]. Na osi urojonej (dla układów o szerokich pasmach elektronowych) równania te przyjmują postać:

$$\varphi_n = \frac{\pi}{\beta} \sum_{m=-M}^M \frac{K(i\omega_n - i\omega_m) - \mu^* \theta(\omega_c - |\omega_m|)}{\sqrt{\omega_m^2 Z_m^2 + \varphi_m^2}} \varphi_m \quad (4.1)$$

oraz

$$Z_n = 1 + \frac{1}{\omega_n} \frac{\pi}{\beta} \sum_{m=-M}^M \frac{K(i\omega_n - i\omega_m)}{\sqrt{\omega_m^2 Z_m^2 + \varphi_m^2}} \omega_m Z_m, \quad (4.2)$$

gdzie $i \equiv \sqrt{-1}$.

Warto podkreślić, że w przeciwieństwie do standardowego modelu BCS, parametr porządku w formalizmie Eliashberga jawnie zależy od energii, co oznacza, że teoria uwzględnia retardację oddziaływania elektron-fonon.

Oddziaływanie elektron-fonon bezpośrednio determinuje wartości jądra parującego:

$$K(z) = 2 \int_0^{+\infty} d\omega \frac{\omega}{\omega^2 - z^2} \alpha^2 F(\omega). \quad (4.3)$$

Forma jądra parującego nie jest uniwersalna. W rozpatrywanym przypadku założono, że funkcja $K(z)$ została wyprowadzona w przybliżeniu nieoddziałujących fononów. Oznacza to, że pominięto energię własną propagatora fononowego. Symbol $\alpha^2 F(\omega)$ oznacza funkcję Eliashberga. Od strony fizycznej funkcja Eliashberga modeluje liniową interakcję elektron-fonon w sposób ilościowy. Nie zawiera jednak żadnych informacji o czystych korelacjach elektronowych występujących w badanym układzie.

Pseudopotencjał kulombowski μ^* modeluje deparujące korelacje elektronów w najprostszy możliwy sposób (tj. parametrycznie) [103]. Symbol θ oznacza funkcję Heaviside'a. Częstość odcięcia oznaczono jako ω_c . Domyślnie zakłada się, że $\omega_c \in (3\Omega_{\max}, 10\Omega_{\max})$, gdzie Ω_{\max} to maksymalna częstość fononowa [102]. W związku z tym uzyskaną wartość temperatury krytycznej powinno się podawać łącznie z wartościami μ^* i ω_c .

W formalizmie osi urojonej z dobrym przybliżeniem można założyć, że maksymalna wartość parametru $\Delta_{n=1}$ odpowiada fizycznej wartości parametru porządku. Natomiast wartość czynnika renormalizującego funkcję falową ($Z_{n=1}$) określa stosunek efektywnej masy elektronu (m_e^*) do masy pasmowej elektronu (m_e). Wymienione wielkości można obliczyć dokładnie w ramach formalizmu osi rzeczywistej. Przejście do osi rzeczywistej przeprowadzono za pomocą równań Eliashberga w reprezentacji mieszanej [116]:

$$\begin{aligned} \varphi(\omega) = & \frac{\pi}{\beta} \sum_{m=-M}^M [K(\omega - i\omega_m) - \mu^*(\omega_m)] \frac{\varphi_m}{\sqrt{\omega_m^2 Z_m^2 + \varphi_m^2}} \\ & + i\pi \int_0^{+\infty} d\omega' \alpha^2 F(\omega') \left[[f_{\text{BE}}(\omega') + f_{\text{FD}}(\omega' - \omega)] \right. \\ & \times \left. \frac{\varphi(\omega - \omega')}{\sqrt{(\omega - \omega')^2 Z^2(\omega - \omega') - \varphi^2(\omega - \omega')}} \right] \\ & + i\pi \int_0^{+\infty} d\omega' \alpha^2 F(\omega') \left[[f_{\text{BE}}(\omega') + f_{\text{FD}}(\omega' + \omega)] \right. \\ & \times \left. \frac{\varphi(\omega + \omega')}{\sqrt{(\omega + \omega')^2 Z^2(\omega + \omega') - \varphi^2(\omega + \omega')}} \right], \end{aligned} \quad (4.4)$$

$$\begin{aligned}
Z(\omega) &= 1 + \frac{i\pi}{\omega\beta} \sum_{m=-M}^M K(\omega - i\omega_m) \frac{\omega_m Z_m}{\sqrt{\omega_m^2 Z_m^2 + \varphi_m^2}} \\
&+ \frac{i\pi}{\omega} \int_0^{+\infty} d\omega' \alpha^2 F(\omega') \left[\left[f_{\text{BE}}(\omega') + f_{\text{FD}}(\omega' - \omega) \right] \right. \\
&\times \left. \frac{(\omega - \omega') Z(\omega - \omega')}{\sqrt{(\omega - \omega')^2 Z^2(\omega - \omega') - \varphi^2(\omega - \omega')}} \right] \\
&+ \frac{i\pi}{\omega} \int_0^{+\infty} d\omega' \alpha^2 F(\omega') \left[\left[f_{\text{BE}}(\omega') + f_{\text{FD}}(\omega' + \omega) \right] \right. \\
&\times \left. \frac{(\omega + \omega') Z(\omega + \omega')}{\sqrt{(\omega + \omega')^2 Z^2(\omega + \omega') - \varphi^2(\omega + \omega')}} \right].
\end{aligned} \tag{4.5}$$

Symbol $f_{\text{BE}}(\omega)$ to funkcja Bosego-Einsteina:

$$f_{\text{BE}}(\omega) \equiv \left(\frac{1}{e^{\beta\omega}} - 1 \right), \tag{4.6}$$

natomiast $f_{\text{FD}}(\omega)$ to funkcja Fermiego-Diraca:

$$f_{\text{FD}}(\omega) \equiv \left(\frac{1}{e^{\beta\omega}} + 1 \right). \tag{4.7}$$

Parametrami wejściowymi w równaniach (4.4) i (4.5) są także φ_n oraz Z_n .

Sposób opisu stanu nadprzewodzącego w ramach formalizmu Migdala-Eliashberga można prześledzić między innymi w publikacjach [102, 117]. W dalszej części rozdziału przeprowadzona zostanie analiza stanu nadprzewodzącego przy pomocy równań Eliashberga na przykładzie YB₆. Rozważania poprzedzi krótkie wprowadzenie, dotyczące właściwości heksaborku itru, sporządzone na podstawie dostępnej literatury przedmiotu.

4.1 Analiza stanu nadprzewodzącego w YB₆

Odkrycie nadprzewodnictwa w związku MgB₂ ($T_C \sim 39$ K) [118] przyczyniło się do wzrostu zainteresowania również pozostałymi borkami. Badania przeprowadzone na grupie o ogólnym wzorze MB₆, gdzie symbol **M** oznacza jeden z metali: Y, La, Th lub Nd [119, 120], pozwoliły stwierdzić, że heksaborek itru ($T_C \sim 8,4$ K [121]) osiąga najwyższą wartość temperatury krytycznej wśród analizowanych borków [122]. Co istotne, YB₆ należy do rodziny nadprzewodników typu II [123, 124]. Heksaborek itru krystalizuje w strukturze regularnej przestrzennie centrowanej (*bcc*) typu CaB₆ - grupa przestrzenna *Pm3m*, gdzie molekula B₆ ma strukturę oktaedryczną [122]. Odległości między atomami itru i boru są stosunkowo duże (3,01 Å) [123].

Pierwszy wynik eksperymentalny dotyczący stanu nadprzewodzącego w YB₆ pochodzi z 1968 roku ($T_C \sim 7,1$ K) [119]. Został on w pełni potwierdzony również w roku 2006 przez Lortz *et al.* [123]. W omawianym eksperymencie zastosowano pojedyncze kryształy heksaboru itru wysokiej jakości. Warto podkreślić, że temperaturę krytyczną określono za pomocą czterech różnych metod:

1. rezystywności w zerowym polu ($T_C \sim 7,20$ K),
2. podatności AC przy 8 kHz, 0,01 Oe ($T_C \sim 7,24$ K),
3. magnetyzacji Meissnera przy 2,7 Oe ($T_C \sim 7,13$ K),
4. skoku ciepła właściwego w zerowym polu ($T_C \sim 7,15$ K).

Średnia wartość temperatury krytycznej dla czterech przedstawionych serii pomiarów wynosi $\sim 7,2$ K. Lortz *et al.* przebadali również dwa inne kryształy, uzyskując wartości T_C od 6,5 K do 7,6 K, w zależności od stężenia boru. Zauważono, że wyższa wartość temperatury krytycznej odpowiada mniejszej koncentracji boru ($[T_C]_{\text{YB}_{5,7}} = 7,6$ K, $[T_C]_{\text{YB}_{5,9}} = 6,6$ K), co potwierdzają również inne dane literaturowe [125]. Z kolei w pracy [124] wzięto pod uwagę pojedynczy kryształ i badano go z użyciem techniki spektroskopii mionowej μSR (rotacja spinu mionu). Zaobserwowana temperatura krytyczna była równa $\sim 6,95$ K. Najwyższą wartość $T_C \sim 8,4$ K uzyskano przez chłodzenie próbki o nominalnym składzie YB₆ [126].

W celu zrozumienia mechanizmu indukcji stanu nadprzewodzącego w heksaboru itru oraz możliwości jego potencjalnych zastosowań, przeprowadzono szereg badań teoretycznych i eksperymentalnych [121, 123, 124, 127, 128, 129, 130]. Uzyskane wyniki pozwoliły na sformułowanie wniosku, że do stałej oddziaływania elektron-fonon największy wkład dają miękkie mody fononowe o wartości ~ 8 meV. Pochodzą one od atomów itru zamkniętych w oktaedrycznym układzie atomów boru [123, 127, 129]. Dla porównania, w ZrB₁₂ mody te posiadają energię rzędu 15 meV [131], natomiast w MgB₂ rzędu 60 meV [132]. Jednak należy zwrócić uwagę, że wyniki zawarte w pracy Schella *et al.* [133] sugerują, iż główny wkład do stałej sprzężenia elektron-fonon w YB₆ powinien być wiązany z drganiami boru.

W pracy Xu *et al.* [129], wartości T_C przy zerowym ciśnieniu uzyskano w zakresie od 6,2 K do 8,9 K, co dość dobrze odpowiada danym doświadczalnym [119, 123]. Stwierdzono również wyraźny negatywny wpływ ciśnienia na właściwości nadprzewodzące wykazywane przez YB₆. Na przykład wzrost ciśnienia w przedziale od 0 do 40 GPa powoduje spadek stałej sprzężenia elektron-fonon z 1,44 do 0,44, co odpowiada spadkowi temperatury krytycznej z 8,9 K do zaledwie 1,9 K [129]. Wyniki te zostały częściowo potwierdzone eksperymentalnie przez Khasanova *et al.* [130]. Zaobserwowano spadek temperatury krytycznej wraz ze wzrostem ciśnienia z 6,6 K (przy ciśnieniu 0 GPa) do 6,1 K (przy 0,92 GPa). W pracy [122] zbadano wpływ ciśnienia na właściwości nadprzewodzące dwóch pojedynczych próbek heksaboru itru (próbka 1 z $T_C \sim 7,5$ K oraz próbka 2 z $T_C \sim 5,9$ K), które

powstały w atmosferze argonu pod ciśnieniem $5 \cdot 10^{-4}$ GPa. Uzyskane wyniki pokrywają się z danymi zaobserwowanymi wcześniej przez Lortza *et al.* [123].

Stan nadprzewodzący w związku YB₆ jest indukowany przez silne oddziaływanie elektron-fonon. W szczególności stała sprzężenia elektron-fonon λ wynosi 1,4. Postać funkcji Eliashberga $\alpha^2 F(\omega)$ została wyznaczona przez Xu *et al.* [129]. W obliczeniach użyto metody pseudopotencjałów w ramach teorii funkcjonału gęstości (dostępnej w pakiecie Quantum-Espresso) [34, 107, 108, 134]. Ze względu na dużą wartość stałej sprzężenia elektron-fonon, właściwości stanu nadprzewodzącego YB₆ są odpowiednie do charakterystyki w ramach równań Eliashberga zdefiniowanych na osi urojonej (4.1)-(4.2) oraz w reprezentacji mieszanej (4.4)-(4.5).

W obliczeniach uwzględniono dwie wartości pseudopotencjału kulombowskiego: μ^* równe odpowiednio 0,1 oraz 0,2. Funkcja skokowa Heaviside'a θ jest określana przez częstość odcięcia (ω_c), której wartość przyjęto równą pięciokrotnie przemnożonej maksymalnej częstości fononowej $\omega_c = 5\Omega_{\max}$.

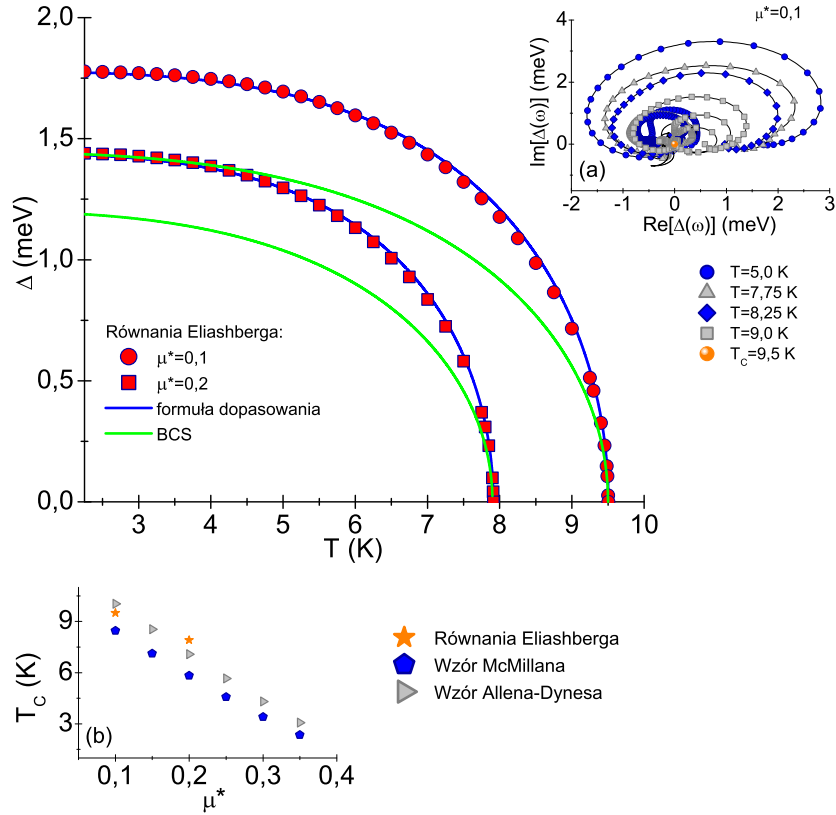
Równania Eliashberga na osi urojonej rozwiązano dla $M = 1100$, co odpowiada 2201 częstościom Matsubary, w zakresie temperatur od $T_0 = 2,25$ K do T_C . Wartość M zeterminowana była mocą obliczeniową komputera, na którym przeprowadzono obliczenia. Liczba M powinna być możliwie jak największa, gdyż jej wartość wpływa na dokładność uzyskiwanych rozwiązań. Zejście poniżej temperatury T_0 również jest technicznie możliwe. Wymagałoby to jednak znacznego zwiększenia wartości M , co z fizycznego punktu widzenia nie jest konieczne, ponieważ w zakresie niskich temperatur parametr porządku ulega wysyceniu. Podczas numerycznego rozwiązywania układu równań (4.1)-(4.2), korzystano z faktu, iż funkcje φ_n oraz Z_n są symetryczne na osi urojonej. Pozwoliło to na znaczne zaoszczędzenie używanej w trakcie obliczeń ilości pamięci operacyjnej komputera.

Na rysunku 4.1 zaprezentowano temperaturowe przebiegi parametru porządku dla dwóch wybranych wartości pseudopotencjału kulombowskiego. Przedstawiono również wartości parametru porządku na płaszczyźnie zespolonej (wstawka (a) na rysunku 4.1). Funkcje $\Delta(\omega)$ układają się w postaci charakterystycznie zdeformowanych spirali, których rozmiary zmniejszają się wraz ze wzrostem temperatury.

Fizyczne wartości parametru porządku obliczono na podstawie równania [102]:

$$\Delta(T) = \text{Re} [\Delta(\omega = \Delta(T))]. \quad (4.8)$$

Otrzymane krzywe ($\Delta(T)$) nie pokrywają się z wynikami przewidywanymi przez średniopolową teorię BCS [135]. Uzyskany rezultat jest wynikiem znaczących efektów silno-sprężeniowych i retardacyjnych, które występują w związku YB₆. W ramach formalizmu Eliashberga efekty te można scharakteryzować za pomocą stosunku temperatury krytycznej do częstości logarytmicznej ($r = k_B T_C / \omega_{\text{ln}}$) [102]. W rozważanym przypadku dla $\omega_{\text{ln}} = 6,8$ meV uzyskano $r = 0,12$ oraz $r = 0,1$, odpowiednio dla $\mu^* = 0,1$ i $\mu^* = 0,2$. W granicy BCS przyjmuje się $r = 0$. W zasadzie cała termodynamika stanu nadprze-

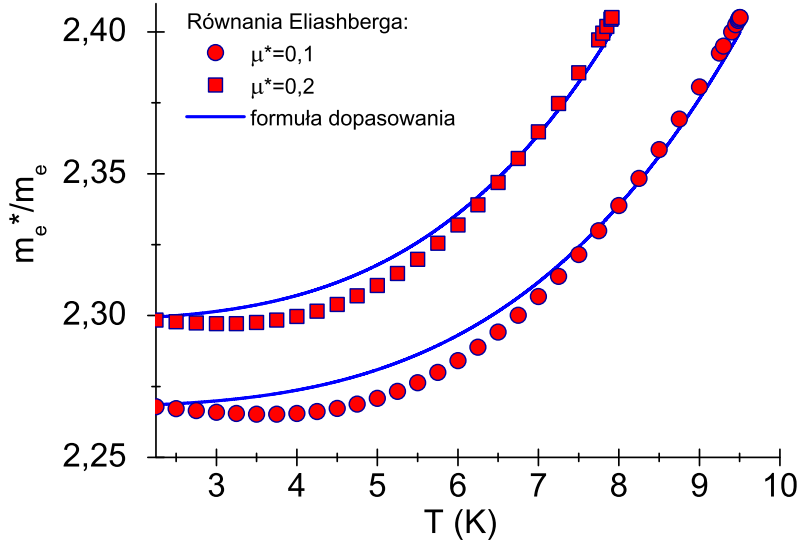


Rysunek 4.1: Wpływ temperatury na wartości parametru porządku heksaborku itru. Niebieskie krzywe uzyskano w oparciu o wzór: $\Delta(T, \mu^*) = \Delta(\mu^*) \sqrt{1 - (T/T_c)^\Gamma}$, gdzie $\Delta(\mu^*) = -3,4\mu^* + 2,1$, przy czym $\Gamma = 3,6$. Zielone linie symbolizują krzywe BCS ($\Gamma = 3$) [135]. Wstawka (a): Parametr porządku na płaszczyźnie zespolonej dla wybranych wartości temperatury. Wstawka (b): Wartości temperatury krytycznej YB₆ obliczone w ramach pełnego formalizmu Eliashberga [49, 102], a także przy pomocy wzorów McMillana i Allena-Dynesa [104, 136].

wodzącego jest określona przez postać parametru porządku. Oznacza to, że wszystkie parametry termodynamiczne fazy nadprzewodzącej indukowanej w YB₆ będą bardzo silnie modyfikowane przez efekty retardacyjne i silno-sprężeniowe. Poniżej przedstawiona zostanie szczegółowa analiza poruszonego problemu.

W pierwszym kroku ustalono wartości temperatury krytycznej. Na podstawie warunku $\Delta(T_c) = 0$, rozwiązując równania Eliashberga, otrzymano: $[T_c]_{\mu^*=0,1} = 9,5$ K oraz $[T_c]_{\mu^*=0,2} = 7,9$ K. Wartości temperatury krytycznej można oszacować również przy użyciu wzorów McMillana lub Allena-Dynesa [46, 104, 136] (wstawka (b) na rysunku 4.1). Stosunkowo dokładne wyniki (zbliżone do rezultatów wynikających z rozwiązań równań Eliashberga) zostały odtworzone jedynie za pomocą wzoru Allena-Dynesa [104]. Wynika to z wprowadzenia w tym wzorze dodatkowych funkcji korygujących oraz zastąpienia maksymalnej częstości drgań sieci krystalicznej przez częstość logarytmiczną.

Znaczące efekty silno-sprężeniowe i retardacyjne w YB₆ powodują, że stosunek prze-



Rysunek 4.3: Wpływ temperatury na stosunek masy efektywnej elektronu do masy pasmowej elektronu. Dane numeryczne zostały sparametryzowane wzorem analitycznym: $m_e^*/m_e = [Z(T_C) - Z(\mu^*)](T/T_C)^\Gamma + Z(\mu^*)$, gdzie $Z(T_C) = 1 + \lambda$ oraz $Z(\mu^*) = 0,3\mu^* + 2,2$ (niebieskie linie).

$$\frac{\Delta F}{\rho(0)} = -\frac{2\pi}{\beta} \sum_{n=1}^M \left[\sqrt{\omega_n^2 + (\Delta_n)^2} - |\omega_n| \right] \left[Z_n^{(S)} - Z_n^{(N)} \frac{|\omega_n|}{\sqrt{\omega_n^2 + (\Delta_n)^2}} \right], \quad (4.10)$$

gdzie Z_n^S oraz Z_n^N oznaczają odpowiednio czynnik renormalizujący funkcję falową dla stanu nadprzewodzącego (S) oraz stanu normalnego (N). Symbol $\rho(0)$ reprezentuje elektronową gęstość stanów na poziomie Fermiego.

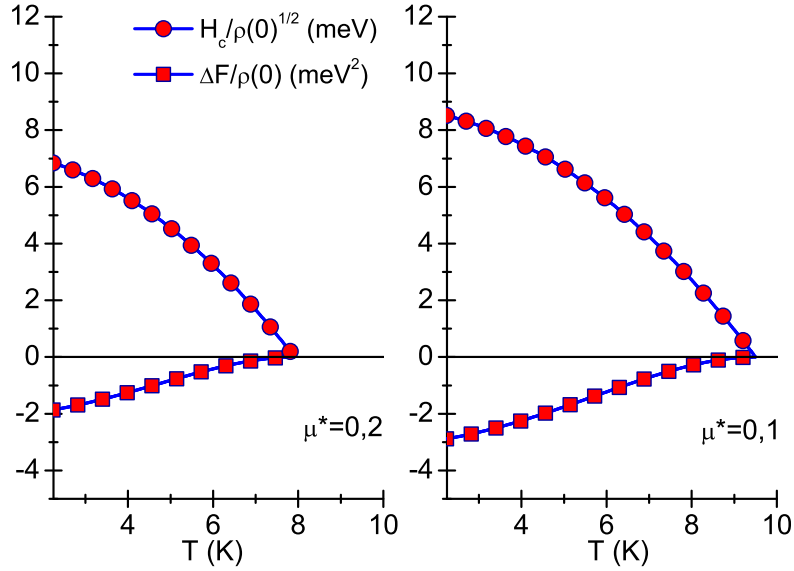
Termodynamiczne pole krytyczne łączy się z różnicą energii swobodnej w następujący sposób:

$$\frac{H_C}{\sqrt{\rho(0)}} = \sqrt{-8\pi [\Delta F/\rho(0)]}. \quad (4.11)$$

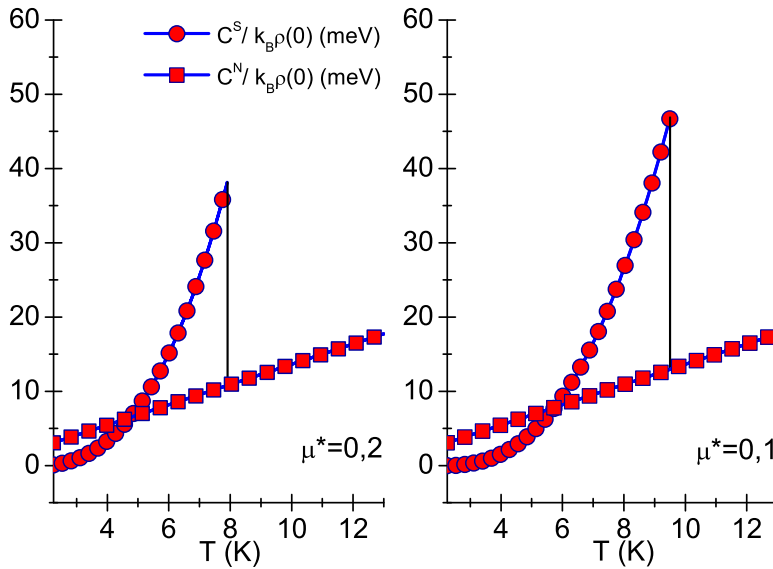
Aby wyznaczyć różnicę ciepła właściwego pomiędzy stanem nadprzewodzącym (C^S) a stanem normalnym (C^N), skorzystano ze wzoru:

$$\frac{\Delta C(T)}{k_B \rho(0)} = -\frac{1}{\beta} \frac{d^2 [\Delta F/\rho(0)]}{d(k_B T)^2}, \quad (4.12)$$

gdzie $\Delta C = C^S - C^N$. Ponadto, ciepło właściwe stanu normalnego określono na podstawie



Rysunek 4.4: Zależność różnicy energii swobodnej (dolny panel) i termodynamicznego pola krytycznego (górny panel) od temperatury.



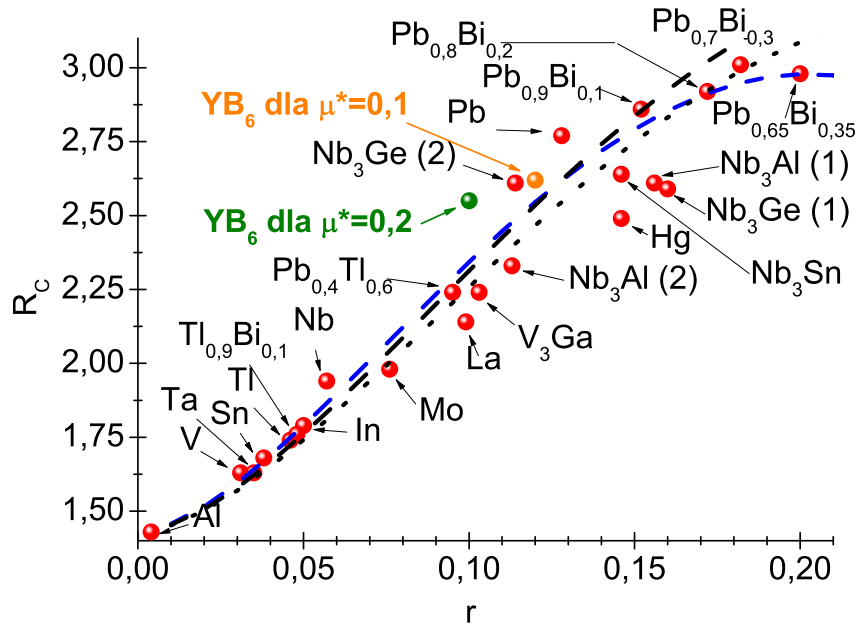
Rysunek 4.5: Ciepło właściwe stanu nadprzewodzącego i stanu normalnego w funkcji temperatury. Czarne pionowe linie symbolizują charakterystyczny skok ciepła właściwego w temperaturze krytycznej.

zależności:

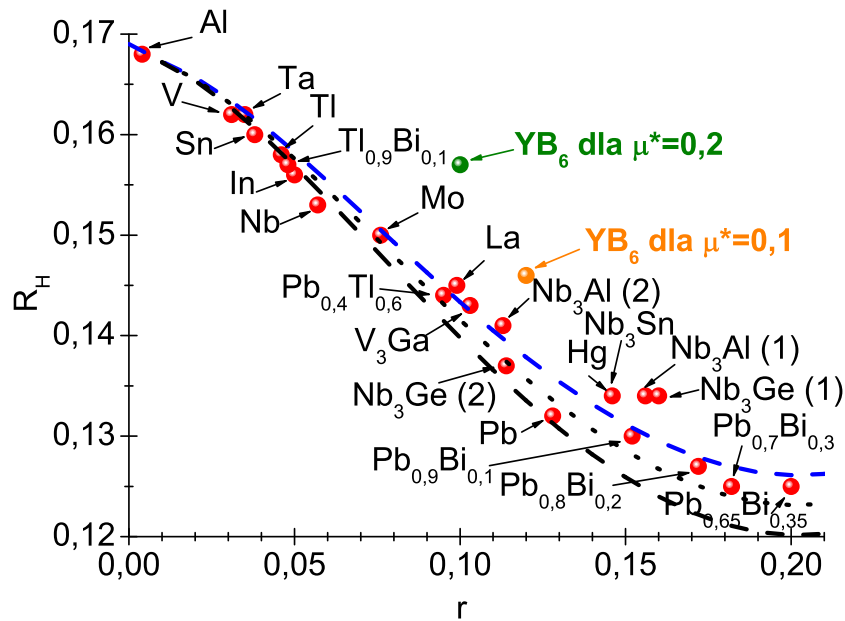
$$C^N(T) = \gamma T, \quad (4.13)$$

gdzie stała Sommerfelda wynosi $\gamma = \frac{2}{3}\pi^2 k_B^2 \rho(0) (1 + \lambda)$.

Wyniki uzyskane w oparciu o wzory (4.10)-(4.12) zostały przedstawione na rysunkach 4.4 i 4.5. Ujemne wartości $\Delta F / \rho(0)$ świadczą o termodynamicznej stabilności fazy nad-



Rysunek 4.6: Wartości stosunku R_C w zależności od parametru r . Niebieska linia przedstawia ogólny trend uzyskany przy użyciu wzoru (3.28). Czarne linie (kropkowana dla $\mu^* = 0,1$ i przerywana dla $\mu^* = 0,2$) zostały uzyskane na podstawie wzoru (4.14).



Rysunek 4.7: Wartości stosunku R_H w zależności od parametru r . Niebieska linia przedstawia ogólny trend uzyskany przy użyciu wzoru (3.29). Czarne linie (kropkowana dla $\mu^* = 0,1$ i przerywana dla $\mu^* = 0,2$) zostały uzyskane na podstawie wzoru (4.15).

przewodzącej aż do temperatury krytycznej. Dodatkowo wraz ze wzrostem temperatury termodynamiczne pole krytyczne $H_C/\sqrt{\rho(0)}$ spada tak, by w $T = T_C$ jego wartość równała

się zero. Ponadto wzrost wartości μ^* powoduje znaczny spadek wartości energii swobodnej ($[\Delta F(0)]_{\mu^*=0,1} / [\Delta F(0)]_{\mu^*=0,2} = 1,55$). Oczywiście przekłada się to bezpośrednio na stosunkowo duży spadek wartości termodynamicznego pola krytycznego i mniejszy skok ciepła właściwego w temperaturze krytycznej ($[H_C(0)]_{\mu^*=0,1} / [H_C(0)]_{\mu^*=0,2} = 1,24$ oraz $[\Delta C(T_C)]_{\mu^*=0,1} / [\Delta C(T_C)]_{\mu^*=0,2} = 1,24$).

Wyznaczone funkcje termodynamiczne pozwoliły obliczyć bezwymiarowe stosunki: R_C oraz R_H . Okazuje się, że uzyskane wyniki, ze względu na znaczące efekty silno-sprężeniowe i retardacyjne, bardzo wyraźnie różnią się od przewidywań modelu BCS ($R_C = 1,43$ i $R_H = 0,168$) [32, 33]. Dla heksaborku itru uzyskano $R_C \in \{2,62; 2,55\}$ oraz $R_H \in \{0,146; 0,157\}$, odpowiednio dla $\mu^* = 0,1$ i $\mu^* = 0,2$. Na rysunkach 4.6 i 4.7 zestawiono uzyskane wyniki z rezultatami dla innych nadprzewodników. Można zauważyć, że dane dotyczące YB₆ dobrze korelują z ogólnym trendem wyznaczonym w ramach formalizmu Eliashberga [102, 106]. Na rysunku 4.6 ogólny trend obrazuje niebieska przerywana linia wyznaczona przez równanie (3.28). Natomiast na rysunku 4.7 - linia dana wzorem (3.29). Niemniej jednak wyniki numeryczne uzyskane dla YB₆ słabo korelują z przewidywaniami otrzymanymi na podstawie wzorów [137]:

$$R_C = 1,43 [1 + (1 + \mu^*/\lambda) 39(r)^2 \ln(1/2,5r)] \quad (4.14)$$

oraz:

$$R_H = 0,168 [1 - (1 + \mu^*/\lambda) 12,2(r)^2 \ln(1/3r)]. \quad (4.15)$$

Fakt ten najprawdopodobniej oznacza, że we wzorach analitycznych zawierających jawną zależność od μ^*/λ , wymagany jest lepszy dobór parametrów liczbowych. Taką opcję dopuszczają również autorzy artykułu [137].

4.2 Podsumowanie uzyskanych wyników oraz uwagi końcowe

W rozdziale omówiono formalizm Eliashberga, którym można posłużyć się opisując w sposób ilościowy właściwości termodynamiczne fononowo-indukowanego stanu nadprzewodzącego. Rozważania oparto na przykładzie analizy stanu nadprzewodzącego tworzącego się w heksaborku itru. Dla YB₆ wartość stałej sprzężenia elektron-fonon wynosi $\lambda = 1,4$. Stan nadprzewodzący w związku YB₆ charakteryzuje się stosunkowo niską wartością temperatury krytycznej. W zależności od wybranej wartości pseudopotencjału kulombowskiego, odpowiednio $[T_C]_{\mu^*=0,1} = 9,5$ K oraz $[T_C]_{\mu^*=0,2} = 7,9$ K, przy częstości odcięcia $\omega_c = 5\Omega_{\max}$. Mimo to, jego własności termodynamiczne wyraźnie odbiegają od przewidywań modelu BCS. Fakt ten związany jest ze znacznymi efektami silno-sprężeniowymi oraz

efektami retardacyjnymi występującymi w heksaborku itru ($k_B T_C / \omega_{\text{ln}} \sim 0,1$). Odchylenia parametrów termodynamicznych od wyników teorii BCS można najlepiej zaobserwować obliczając bezwymiarowe stosunki: R_Δ , R_C oraz R_H . W tym celu wyznaczono wartość parametru porządku w niskiej temperaturze ($\Delta(0)$), skok ciepła właściwego w temperaturze krytycznej ($\Delta C(T_C)$) oraz termodynamiczne pole krytyczne ($H_C(0)$). Uzyskano: $R_\Delta(\mu^*) \in \{4,48; 4,35\}$, $R_C(\mu^*) \in \{2,62; 2,55\}$ i $R_H(\mu^*) \in \{0,146; 0,157\}$, w odniesieniu do pseudopotencjału kulombowskiego równego 0,1 oraz 0,2. Natomiast teoria BCS przewiduje: $R_\Delta = 3,53$, $R_C = 1,43$ oraz $R_H = 0,168$.

Zaprezentowany klasyczny formalizm Eliashberga będzie również stosowany do opisu wysokotemperaturowych stanów nadprzewodzących w kolejnych rozdziałach niniejszej rozprawy.

Rozdział 5

Stan nadprzewodzący w związku H_2S , poprawki wierzchołkowe najniższego rzędu

Związki H_2S oraz H_5S_2 są dwoma potencjalnymi kandydatami, w których może się indukować niskotemperaturowa faza nadprzewodząca [139]. W rozdziale wykazano, że wartość pseudopotencjału kulombowskiego dla H_5S_2 ($[T_C]_{\text{exp}} = 36 \text{ K}$ przy ciśnieniu $p = 112 \text{ GPa}$) jest anomalnie wysoka. Przeprowadzone obliczenia numeryczne w ramach formalizmu Eliashberga dały dolne ograniczenie μ^* wynoszące 0,402 (lub $\mu^* = 0,589$, gdy brano pod uwagę poprawki wierzchołkowe najniższego rzędu do oddziaływania elektron-fonon). Zastosowanie w obliczeniach większej wartości częstości odcięcia powodowało jeszcze wyższe wartości μ^* . Dowodzi to, że właściwości fazy nadprzewodzącej w związku H_5S_2 mogą być zrozumiane w ramach klasycznego formalizmu Eliashberga jedynie na poziomie fenomenologicznym (μ^* jest parametrem dopasowania teorii do danych eksperymentalnych). Natomiast w przypadku H_2S nie jest konieczne przyjmowanie wysokiej wartości pseudopotencjału kulombowskiego, aby dobrze odtworzyć eksperymentalną temperaturę krytyczną ($\mu^* = 0,15$). Sugeruje to, że właśnie H_2S jest głównie odpowiedzialny za obserwowany stan nadprzewodnictwa w układzie siarka-wodór dla próbek przygotowanych w niskiej temperaturze, co wykazano w niniejszym rozdziale.

5.1 Uwagi wstępne

Zgodnie z przewidywaniami Ashcrofta [3], stan nadprzewodzący o wysokiej wartości temperatury krytycznej indukuje się w związkach bogatych w wodór. Zagadnienie indukcji stanu nadprzewodzącego w H_2S , H_5S_2 oraz H_4S_3 zostało wstępnie poruszone w pierwszym rozdziale rozprawy doktorskiej. W prezentowanym rozdziale zostaną szczegółowo prze-

analizowane właściwości termodynamiczne stanu nadprzewodzącego w układzie H₅S₂ [67]. Związek ten jest stabilny termodynamicznie w wąskim zakresie ciśnienia od 110 GPa do 123 GPa. W ramach przeprowadzonej analizy zostanie wykazane, że dla ciśnienia ~ 112 GPa, stan nadprzewodzący charakteryzuje się anomalnie wysoką wartością pseudopotencjału kulombowskiego μ^* (również po uwzględnieniu poprawek wierzchołkowych do oddziaływania elektron-fonon). Powyższy wynik jest niezgodny z rezultatem uzyskanym przez Ishikawę *et al.* [67], gdzie $\mu^* \in \langle 0,13; 0,17 \rangle$. Analiza wykaże, że niedoszacowanie wartości pseudopotencjału kulombowskiego przez Ishikawę *et al.* wynika z zastosowania do obliczeń uproszczonych wzorów analitycznych. Dodatkowo zostaną omówione możliwe przyczyny anomalnie wysokiej wartości μ^* . Rozdział zawiera również dyskusję parametrów stanu nadprzewodzącego, który jest indukowany w układzie H₄S₃ [70]. Otrzymane wyniki porównano z rezultatami uzyskanymi dla H₂S, którego własności termodynamiczne stanu nadprzewodzącego odnoszą się do niskotemperaturowej fazy nadprzewodzącej w wysokociśnieniowym układzie siarka-wodór [58, 59].

5.2 Równania Eliashberga uwzględniające poprawki wierzchołkowe do oddziaływania elektron-fonon

Równania Eliashberga z poprawkami wierzchołkowymi najniższego rzędu zostały wyprowadzone przez Freericksa *et al.*, a następnie wykorzystane do opisu stanu nadprzewodzącego ołowiu [140]. Równania Eliashberga, na osi urojonej, uwzględniające poprawki wierzchołkowe do oddziaływania elektron-fonon w rzędzie g^4 przyjmują postać [140]:

$$\begin{aligned}
 \varphi_n &= \pi k_B T \sum_{m=-M}^M \frac{\lambda_{n,m} - \mu_m^*}{\sqrt{\omega_m^2 Z_m^2 + \varphi_m^2}} \varphi_m \\
 -A \frac{\pi^3 (k_B T)^2}{4\varepsilon_F} &\sum_{m=-M}^M \sum_{m'=-M}^M \frac{\lambda_{n,m} \lambda_{n,m'}}{\sqrt{(\omega_m^2 Z_m^2 + \varphi_m^2)(\omega_{m'}^2 Z_{m'}^2 + \varphi_{m'}^2)(\omega_{-n+m+m'}^2 Z_{-n+m+m'}^2 + \varphi_{-n+m+m'}^2)}} \\
 &\times [\varphi_m \varphi_{m'} \varphi_{-n+m+m'} + 2\varphi_m \omega_m Z_m \omega_{m'} Z_{m'} \omega_{-n+m+m'} Z_{-n+m+m'} - \omega_m Z_m \omega_{m'} Z_{m'} \varphi_{-n+m+m'}]
 \end{aligned} \tag{5.1}$$

oraz

$$\begin{aligned}
 Z_n &= 1 + \frac{\pi k_B T}{\omega_n} \sum_{m=-M}^M \frac{\lambda_{n,m}}{\sqrt{\omega_m^2 Z_m^2 + \varphi_m^2}} \omega_m Z_m \\
 -A \frac{\pi^3 (k_B T)^2}{4\varepsilon_F \omega_n} &\sum_{m=-M}^M \sum_{m'=-M}^M \frac{\lambda_{n,m} \lambda_{n,m'}}{\sqrt{(\omega_m^2 Z_m^2 + \varphi_m^2)(\omega_{m'}^2 Z_{m'}^2 + \varphi_{m'}^2)(\omega_{-n+m+m'}^2 Z_{-n+m+m'}^2 + \varphi_{-n+m+m'}^2)}} \\
 &\times [\omega_m Z_m \omega_{m'} Z_{m'} \omega_{-n+m+m'} Z_{-n+m+m'} + 2\omega_m Z_m \varphi_{m'} \varphi_{-n+m+m'} - \varphi_m \varphi_{m'} \omega_{-n+m+m'} Z_{-n+m+m'}],
 \end{aligned} \tag{5.2}$$

przy czym ε_F symbolizuje energię Fermiego. Równania (5.1)-(5.2) są izotropowe, zatem można przy ich pomocy obliczyć wartość parametru porządku Δ_n oraz czynnika renor-

malizującego funkcję falową Z_n w sposób samouzgodniony względem częstości Matsubary ω_n . Oznacza to, że procedura samouzgodnienia nie dotyczy elektronowego wektora falowego lub fononowego wektora falowego - energie elektronów i fononów są uśredniane na powierzchni Fermiego. Istotnym jest, iż zależność parametru porządku od częstości Matsubary oznacza, że formalizm Eliashberga jawnie uwzględnia retardacyjny charakter oddziaływania elektron-fonon.

Przyjmując w równaniach (5.1)-(5.2) współczynnik $A = 1$, uzyskano uogólnione równania Eliashberga, uwzględniające poprawki wierzchołkowe najniższego rzędu - schemat VCEE (ang. **V**ertex **C**orrected **E**liashberg **E**quations). Z kolei dla $A = 0$ otrzymano model bez poprawek wierzchołkowych, tzw. schemat CEE (ang. **C**lassical **E**liashberg **E**quations) [49].

Elektronowo-fononowe jądro parujące ma postać:

$$\lambda_{n,m} = 2 \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega}{\omega^2 + 4\pi^2 (k_B T)^2 (n-m)^2} \alpha^2 F(\omega). \quad (5.3)$$

W obliczeniach wzięto pod uwagę funkcje Eliashberga otrzymane przez: Li *et al.* [58] (H₂S), Ishikawę *et al.* [67] (H₅S₂) oraz Li *et al.* [70] (H₄S₃). Funkcje te zostały wyznaczone w ramach oprogramowania Quantum Espresso [107, 108].

5.3 Wyniki uzyskane dla układów H₅S₂, H₂S oraz H₄S₃

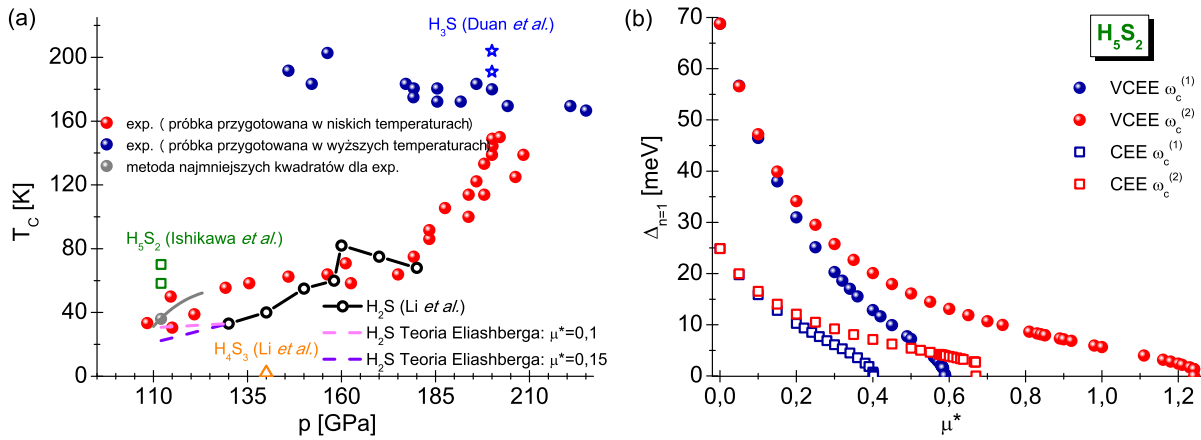
5.3.1 Pseudopotencjał kulombowski

Na rysunku 5.1 (a) zaprezentowano eksperymentalną zależność temperatury krytycznej od ciśnienia dla wybranych układów siarkowo-wodorowych [5, 73]. Ponadto na rysunku uwzględniono wyniki teoretyczne uzyskane dla H₅S₂ [67], H₂S [58], H₄S₃ [70] oraz H₃S [74].

Warto zwrócić uwagę, że H₅S₂ jest stabilny termodynamicznie w dość wąskim zakresie ciśnienia (110 GPa - 123 GPa). W szczególności przy ciśnieniu 110 GPa następuje przemiana: H₄S₃ + 7H₃S → 5H₅S₂. Z drugiej strony rozpad H₅S₂ dla $p = 123$ GPa zachodzi zgodnie ze schematem: 3H₅S₂ → 5H₃S + S [67].

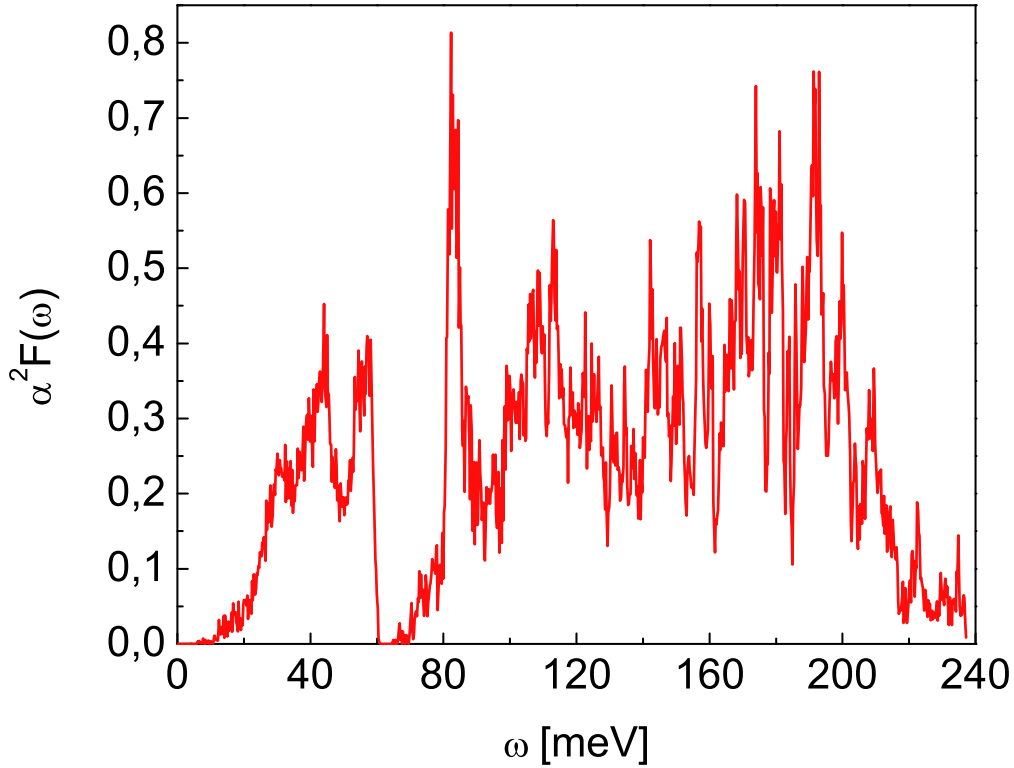
W przypadku H₅S₂ eksperymentalne punkty pomiarowe (rysunek 5.1 (a)) posłużyły do wyznaczenia krzywej $T_C(p)$. Skorzystano z funkcji aproksymującej, dopasowując odpowiednio wielomian przy pomocy metody najmniejszych kwadratów. Oszacowana na tej podstawie wartość temperatury krytycznej przy ciśnieniu 112 GPa wyniosła 36 K. Dysponując wartością $T_C = 36$ K oraz funkcją Eliashberga wykreśloną na rysunku 5.2, obliczono pseudopotencjał kulombowski. W tym celu zastosowano równanie: $[\Delta_{n=1}(\mu^*)]_{T=T_C} = 0$ [141]. W obu rozpatrywanych podejściach (schematy: VCEE i CEE) uzyskano bar-

dzo wysoką wartość pseudopotencjału kulombowskiego: $[\mu^*(\omega_c^{(1)})]_{VCEE} = 0,589$ oraz $[\mu^*(\omega_c^{(1)})]_{CEE} = 0,402$, przy czym wybrano następującą częstość odcięcia: $\omega_c^{(1)} = 3\omega_D$, gdzie $\omega_D = 237,2$ meV. Energia Fermiego, stanowiąca jeden z parametrów wejściowych w równaniach Eliashberga uwzględniających poprawki wierzchołkowe, wynosiła $\varepsilon_F = 22,85$ eV [67].



Rysunek 5.1: (a) Eksperymentalne wartości temperatury krytycznej w funkcji ciśnienia dla wybranych związków siarki zawierających wodór. Przyjęto następujące oznaczenia w legendzie rysunku: exp. - dane eksperymentalne zaczerpnięte z pracy Drozdova *et al.* [5]. Szara linia reprezentuje zależność $T_C(p)$ w zakresie ciśnienia od 110 GPa do 123 GPa, dla którego Ishikawa *et al.* [67] przewidzieli stabilność związku H_5S_2 . Czarna linia z okręgami odnosi się do wyników teoretycznych uzyskanych dla H_2S przez Li *et al.* [58]. Fioletowe i różowe przerywane linie to prognozy na poziomie fenomenologicznym oparte na klasycznej teorii Eliashberga. Dodatkowo zawarto wyniki teoretyczne dla H_5S_2 [67] (zielone kwadraty), H_4S_3 [70] (pomarańczowy trójkąt) oraz H_3S [74] (niebieskie gwiazdy). (b) Zależność maksymalnej wartości parametru porządku ($\Delta_{n=1}$) od pseudopotencjału kulombowskiego (μ^*) dla H_5S_2 - wybrane wartości częstości odcięcia ($T = T_C$). Kule reprezentują wyniki otrzymane przy pomocy równań Eliashberga uwzględniających poprawki wierzchołkowe (VCEE), kwadraty odpowiadają wynikom uzyskanym w ramach klasycznego formalizmu Migdala-Eliashberga (CEE).

Przegląd dostępnej literatury przedmiotu pozwolił zauważyć, że wysoka wartość μ^* jest stosunkowo często obserwowana w przypadku analizy wysokociśnieniowego stanu nadprzewodzącego. Przykładowo, dla fosforu $[\mu^*(5\omega_D)]_{CEE}^{p=20\text{GPa}} = 0,37$, gdzie $\omega_D = 59,4$ meV [143]. Z podobną sytuacją spotkać się można w przypadku litu $[\mu^*(3\omega_D)]_{CEE}^{p=29,7\text{GPa}} = 0,36$, przy czym $\omega_D = 82,7$ meV [111]. Co ciekawe dla związku H_3S poddanego działaniu ciśnienia 150 GPa, wartość pseudopotencjału kulombowskiego jest niska 0,123 [144]. Jakkolwiek, po zwiększeniu ciśnienia o 50 GPa wartość ta wyraźnie wzrasta: $[\mu^*(10\omega_D)]_{CEE}^{p=200\text{GPa}} = 0,204$ [144]. W przypadku innego związku bogatego w wodór (PH_3), dla którego zmierzona eksperymentalnie temperatura krytyczna wynosi $T_C = 81$ K, otrzymano znacznie niższą wartość pseudopotencjału kulombowskiego $[\mu^*(10\omega_D)]_{CEE}^{p=200\text{GPa}} = 0,088$ [75]. Warto tu-



Rysunek 5.2: Funkcja Eliashberga dla H₅S₂ znajdującego się pod działaniem ciśnienia 112 GPa [142].

taj przytoczyć pracę [141], w której badano właściwości stanu nadprzewodzącego SiH₄ dla $\mu^* \in \langle 0,1; 0,3 \rangle$. W wyniku uzyskano malejący zakres temperatur krytycznych od 51,65 K do 20,62 K, co w odniesieniu do rezultatów zawartych w pracy eksperymentalnej [145] sugeruje $\mu^* \sim 0,3$. Należy jednak pamiętać, iż wyniki zaprezentowane przez Eremetsa *et al.* [145] są podważane przez Degtyarewę *et al.* [146]. W publikacji [146] autorzy dowodzą, że dane eksperymentalne nie odnoszą się do SiH₄ lecz do wodorku platyny PtH (uwodorowione elektrody układu pomiarowego). Obserwacje te pokazują, jak ważne jest uwzględnienie możliwych reakcji chemicznych, które często są pomijane podczas analizy danych z wysokociśnieniowych pomiarów eksperymentalnych.

W oparciu o zaprezentowane powyżej fakty, stwierdzono że H₅S₂ nawet w grupie nadprzewodników wysokociśnieniowych ma niespotykane wysoką wartość pseudopotencjału kulombowskiego. Jest to cecha fizyczna układu, gdyż wartości μ^* nie można zmniejszyć poprzez dobranie innej akceptowalnej częstości odcięcia ω_c . Wręcz przeciwnie - zwiększenie częstości odcięcia prowadzi do absurdalnie dużego wzrostu wartości pseudopotencjału kulombowskiego: $[\mu^*(\omega_c^{(2)})]_{VCEE} = 1,241$ oraz $[\mu^*(\omega_c^{(2)})]_{CEE} = 0,671$, gdzie $\omega_c^{(2)} = 10\omega_D$. Przebiegi $\Delta_{n=1}$ od μ^* charakteryzujące omawianą sytuację przedstawiono na rysunku

5.1 (b).

Wartość μ^* obliczona dla przypadku CEE (0,402) znacznie przekracza wartość pseudopotencjału kulombowskiego oszacowaną w pracy [67], gdzie $\mu^* \in \langle 0,13; 0,17 \rangle$. Wynik ten związany jest z faktem, że w publikacji [67] temperatura krytyczna została obliczona przy pomocy uproszczonego wzoru Allena-Dynesa ($f_1 = f_2 = 1$) [104], który znacznie zaniża T_C dla wartości μ^* większych niż 0,1 [147]. Wynika to z przybliżeń zastosowanych w trakcie wyprowadzania wzoru Allena-Dynesa. Między innymi w podejściu analitycznym, nie uwzględnia się efektów retardacyjnych oraz wpływu na wynik wartości częstości odcięcia. Pełną postać wzoru Allena-Dynesa zaprezentowano już wcześniej (wzór (3.22), z kolei pozostałe symbole występujące we wzorze (3.22) zamieszczono w tabeli 3.1). Dla H₅S₂ uzyskano $\sqrt{\omega_2} = 112,88$ meV oraz częstość logarytmiczną $\omega_{\text{ln}} = 77,37$ meV. Przyjmując $f_1 = f_2 = 1$ odtworzono wyniki zawarte w pracy [67]: $[T_C]_1^{\mu^*=0,17} = 58,3$ K oraz $[T_C]_1^{\mu^*=0,13} = 70,1$ K. Natomiast w oparciu o pełny wzór Allena-Dynesa uzyskano: $[T_C]_2^{\mu^*=0,17} = 62,5$ K oraz $[T_C]_2^{\mu^*=0,13} = 76,1$ K.

Z fizycznego punktu widzenia, obliczone wartości pseudopotencjału kulombowskiego dla H₅S₂, są tak wysokie że parametr μ^* nie może być wiązany tylko z deparującymi korelacjami kulombowskimi. W zasadzie należy go traktować jedynie jako parametr dopasowania modelu do danych eksperymentalnych. Oczywiście może być wiele przyczyn, które powodują anomalnie wysoką wartość μ^* w H₅S₂. Autorzy pracy [67] zwracają szczególną uwagę na rolę efektów anharmonicznych. Na podkreślenie zasługuje fakt, że nawet w takim przypadku anharmoniczność fononów powinna zostać uwzględniona, nie tylko w funkcji Eliashberga, ale również w samej strukturze równań Eliashberga (jest to zazwyczaj pomijane w klasycznym schemacie analizy). Równie prawdopodobną przyczyną może być nieuwzględnienie w hamiltonianie Fröhlicha [95] nieliniowych członów oddziaływania elektron-fonon [148] lub ewentualnie anomalnych oddziaływań elektron-fonon związanych z zależnością parametrów pełnego elektronowego hamiltonianu układu od odległości między węzłami sieci krystalicznej [149, 150].

Obliczona wartość pseudopotencjału kulombowskiego w związku H₅S₂ jest tak wysoka, że zdecydowano się skonfrontować ją z innymi parametrami mikroskopowymi uzyskanymi z obliczeń *ab initio* (ε_F oraz ω_{ln}) [67]. Najbardziej zaawansowany wzór na pseudopotencjał kulombowski przyjmuje postać [112]:

$$\mu^* = \frac{\mu + a\mu^2}{1 + \mu \ln\left(\frac{\varepsilon_F}{\omega_{\text{ln}}}\right) + a\mu^2 \ln\left(\frac{\alpha\varepsilon_F}{\omega_{\text{ln}}}\right)}, \quad (5.4)$$

gdzie $a = 1,38$ oraz $\alpha \simeq 0,1$. Symbol μ oznacza iloczyn elektronowej gęstości stanów na poziomie Fermiego $\rho(0)$ i potencjału kulombowskiego $U > 0$. Wyrażenie (5.4) stanowi nietrywialne uogólnienie klasycznego wzoru Morela i Andersona [103]:

$$\mu^* = \frac{\mu}{1 + \mu \ln\left(\frac{\varepsilon_F}{\omega_{\text{ln}}}\right)}. \quad (5.5)$$

W szczególności, przy pomocy wzoru (5.4) można dowieść, że efekty retardacyjne związane z oddziaływaniem elektron-fonon redukują wyjściową wartość μ do wartości μ^* , jednak w znacznie mniejszym stopniu niż przewiduje to klasyczny model Morela i Andersona.

Korzystając ze wzoru (5.4) łatwo można pokazać, że anomalnie wysoka wartość μ^* nie może wynikać tylko z silnych deparujących korelacji elektronowych. Mianowicie w granicy $\mu \rightarrow +\infty$ otrzymano: $[\mu^*]_{\max} = 1/\ln(\alpha\varepsilon_F/\omega_{\text{ln}}) = 0,295$. Warto podkreślić, że wzór Morela-Andersona zupełnie nie nadaje się do analizy rozważanego przypadku, gdyż dla $\mu^* = 0,402$ otrzymano ujemną (niefizyczną) wartość $\mu = -0,48$.

Wartość pseudopotencjału kulombowskiego można także próbować oszacować przy użyciu fenomenologicznego wzoru Bennemanna-Garlanda [151]:

$$\mu_{\text{BG}}^* \sim 0,26\rho(0)/[1 + \rho(0)]. \quad (5.6)$$

Dla związku H₅S₂ poddanego działaniu ciśnienia 112 GPa otrzymano $\mu_{\text{BG}}^* = 0,23$, co również dowodzi załamania klasycznej interpretacji parametru μ^* .

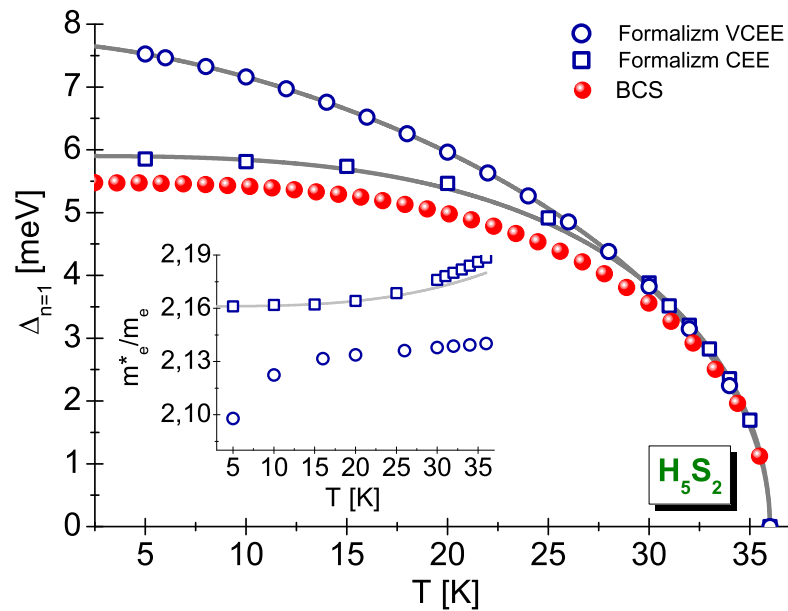
Biorąc pod uwagę wszystkie przedstawione powyżej fakty, wydaje się mało prawdopodobne, aby niskotemperaturowa faza wysokociśnieniowego układu siarkowo-wodorowego była związana z H₅S₂. Zależność temperatury krytycznej od ciśnienia można wyjaśnić za pomocą związku H₂S, zakładając niską wartość pseudopotencjału kulombowskiego ($\mu^* = 0,15$) [58, 59]. Do porównań wzięto pod uwagę tylko najniższe ciśnienie rozważane w pracy autorstwa Li *et al.* [58] (130 GPa). Obliczenia przeprowadzone przez Durajskiego, Szcześniaka i Li, zostały wykonane w ramach schematu CEE i pozwoliły uzyskać wartość temperatury krytycznej $\sim 30,6$ K [59], co dobrze koreluje z wartością eksperymentalną $T_C = 36$ K dla $p = 112$ GPa. Oddziaływanie elektron-fonon w H₂S dla ciśnienia 130 GPa, charakteryzuje się następującym zestawem parametrów: $\lambda = 0,785$, $\omega_{\text{ln}} = 81,921$ meV oraz $\sqrt{\omega_2} = 112,507$ meV. Oznacza to pośrednią wartość sprzężenia między elektronami i fononami w H₂S. Natomiast H₅S₂ charakteryzuje się silnym sprzężeniem elektron-fonon ($\lambda = 1,186$). Na poziomie fenomenologicznym można nawet wydłużyć krzywą $T_C(p)$ obliczoną w pracy [58]. W tym celu za pomocą funkcji aproksymacyjnej wyznaczono zależność $\lambda(p)$, którą wykorzystano w odpowiednio zmodyfikowanych równaniach Eliashberga (przypadek równań jednopasmowych przedstawiony w pracy [28]). W rezultacie dla ciśnienia $p = 112$ GPa, otrzymano $T_C \in \langle 30,7; 22,3 \rangle$ K zakładając, że $\mu^* \in \langle 0,1; 0,15 \rangle$. Pełną postać krzywych $T_C(p)$, dla $\mu^* = 0,1$ oraz $\mu^* = 0,15$ w zakresie ciśnień od 112 GPa do 130 GPa, zaprezentowano na rysunku 5.1 (a).

Warto również wspomnieć o stanie nadprzewodzącym, który potencjalnie może być indukowany w układzie H₄S₃. Z rezultatów uzyskanych dla ciśnienia 140 GPa wynika następująca charakterystyka oddziaływania elektron-fonon [70]: $\lambda = 0,42$ oraz $\omega_{\text{ln}} = 71,869$ meV (typowa granica słabego sprzężenia). Ze względu na niską wartość λ , temperaturę krytyczną H₄S₃ obliczono za pomocą uproszczonego wzoru Allena-Dynesa ($f_1 = f_2 = 1$). Zakładając wartość $\mu^* = 0,13$, otrzymano $T_C = 2,2$ K. Wynik ten oznacza, że stan

nadprzewodzący indukujący się w H₄S₃ nie może być utożsamiany z niskotemperaturową fazą nadprzewodzącą wysokociśnieniowego układu siarka-wodór. Prawdopodobnie występuje tutaj analogiczna sytuacja, jak dla związku H₅S₂, gdzie kinetycznie chroniony H₂S w próbkach przygotowanych w niskiej temperaturze odpowiada za obserwowane nadprzewodnictwo poniżej 160 GPa [70].

W dalszej części rozdziału zaprezentowane zostaną parametry termodynamiczne dla H₅S₂. Co istotne, nawet dla anomalnie wysokiej wartości parametru μ^* , klasyczny formalizm Eliashberga pozwala poprawnie wyznaczyć funkcje termodynamiczne stanu nadprzewodzącego na poziomie fenomenologicznym [102, 113]. Z tego powodu, równania Eliashberga zostały rozwiązane dla przedziału temperatur od $T_0 = 5$ K do $T_C = 36$ K. Uzupełnieniem przedstawionej dyskusji są wyniki uzyskane w schemacie CEE dla związków H₂S ($p = 130$ GPa) oraz H₄S₃ ($p = 140$ GPa).

5.3.2 Parametr porządku i masa efektywna elektronu



Rysunek 5.3: Wpływ temperatury na maksymalną wartość parametru porządku w schemacie VCEE i CEE dla H₅S₂ ($\omega_c = \omega_c^{(1)}$). Na wstawce stosunek m_e^*/m_e w funkcji temperatury. Okręgi i kwadraty reprezentują wyniki numeryczne, szare linie odpowiadają результатам uzyskanym przy pomocy wzorów analitycznych ((5.7) lub (5.8)). Czerwone kule uzyskano w schemacie teorii BCS, zakładając że: $2\Delta_{n=1}(0)/k_B T_C = 3,53$ [32, 33].

Na rysunku 5.3 dla H₅S₂ wykreślono zależność parametru porządku dla pierwszej częstotliwości Matsubary od temperatury. Wyraźnie widać, że w zakresie niskich temperatur wartości parametru porządku obliczone przy uwzględnieniu poprawek wierzchołkowych są znacznie wyższe niż wartości $\Delta_{n=1}$ wyznaczone w ramach klasycznego schematu Eliashberga.

Jest to bardzo interesujący rezultat, gdyż stosunek $v_s = \lambda\omega_D/\varepsilon_F$ dla związku H₅S₂ nie jest wysoki ($v_s = 0,012$) [67]. Wynik ten przy pobieżnej analizie mógłby sugerować znikomy wpływ poprawek wierzchołkowych na parametry termodynamiczne stanu nadprzewodzącego. Tak jednak nie jest, gdyż należy pamiętać, że v_s definiuje jedynie kryterium statyczne wpływu poprawek wierzchołkowych. Oznacza to, że zaobserwowane różnice pomiędzy wynikami uzyskanymi w schemacie VCEE i CEE związane są z efektami dynamicznymi, tzn. z jawną zależnością parametru porządku od częstości Matsubary.

Na wstawce na rysunku 5.3 zaprezentowano wpływ temperatury na wartość stosunku masy efektywnej elektronu m_e^* do masy pasmowej elektronu m_e . W formalizmie Eliashberga stosunek ten można oszacować przy pomocy wzoru: $m_e^*/m_e = Z_{n=1}(T)$ [102]. Widać, że w całym analizowanym zakresie temperatur masa efektywna elektronu jest duża - jakkolwiek słabo zależy od temperatury. W szczególności, w schemacie VCEE otrzymano minimalną wartość masy efektywnej elektronu dla temperatury 5 K: $[m_e^*]_{T_0} = 2,10m_e$ oraz jej wartość maksymalną dla temperatury krytycznej 36 K: $[m_e^*]_{T_C} = 2,14m_e$. Z drugiej strony dla klasycznego schematu Eliashberga uzyskano: $[m_e^*]_{T_0} = 2,16m_e$ oraz $[m_e^*]_{T_C} = 2,19m_e$. Porównując powyższe rezultaty stwierdzono, że poprawki wierzchołkowe bardzo słabo wpływają na wartość masy efektywnej elektronu, przeciwnie niż miało to miejsce dla parametru porządku.

Funkcje wykreślone na rysunku 5.3 można scharakteryzować analitycznie przy pomocy wzorów:

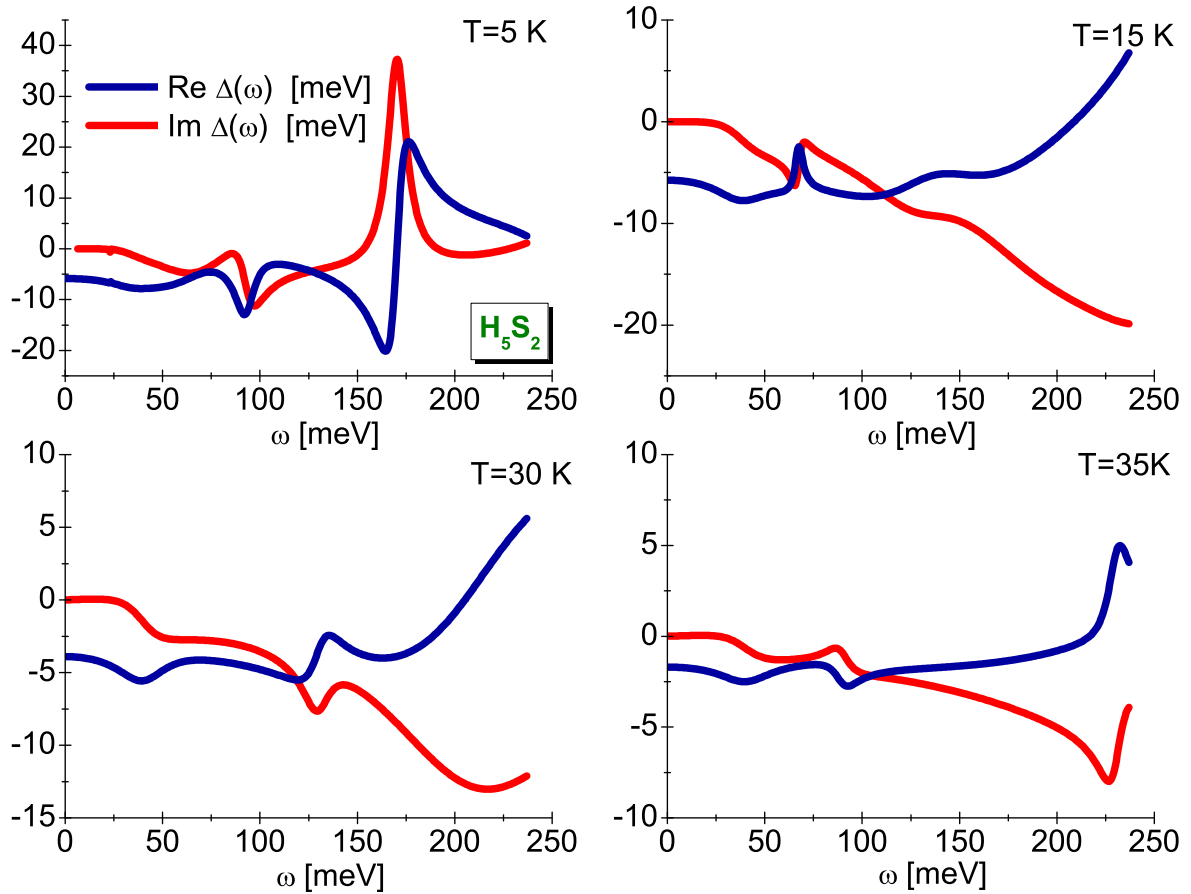
$$\Delta_{n=1}(T) = \Delta_{n=1}(0) \sqrt{1 - (T/T_C)^\Gamma} \quad (5.7)$$

oraz (tylko dla schematu CEE)

$$m_e^*/m_e = [Z_{n=1}(T_C) - Z_{n=1}(0)](T/T_C)^\Gamma + Z_{n=1}(0), \quad (5.8)$$

gdzie wprowadzono oznaczenia pomocnicze $\Delta_{n=1}(0) = \Delta_{n=1}(T_0)$ oraz $Z_{n=1}(0) = Z_{n=1}(T_0)$.

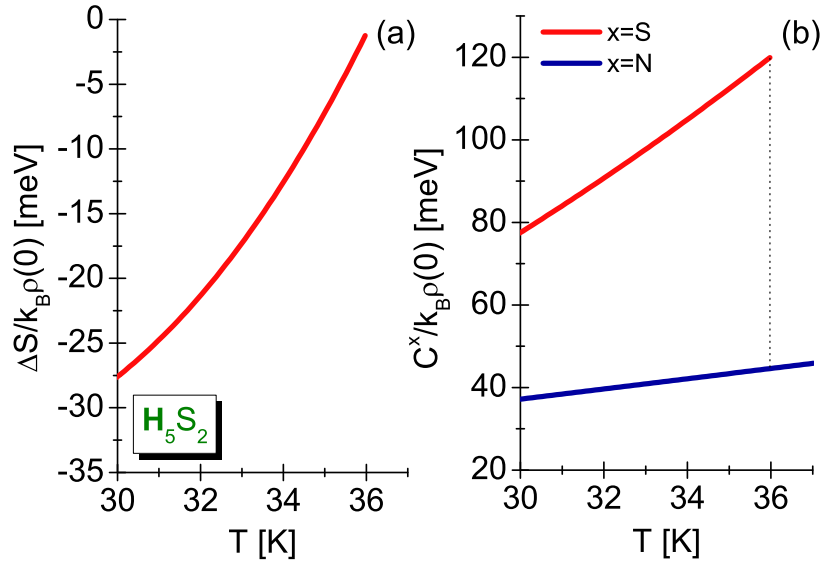
Dla parametru porządku uzyskano następujące oszacowanie wykładnika temperaturowego: $[\Gamma]_{VCEE} = 1,55$ oraz $[\Gamma]_{CEE} = 3,15$. Z fizycznego punktu widzenia rezultat ten oznacza, że w schemacie VCEE zależność temperaturowa parametru porządku bardzo silnie odbiega od przebiegu przewidywanego przez średniopolową teorię BCS, gdzie $\Gamma_{BCS} = 3$ [135]. Natomiast niezbyt duże odstępstwa od przewidywań teorii BCS na poziomie klasycznych równań Eliashberga można wyjaśnić odwołując się do wpływu efektów retardacyjnych i silno-sprężeniowych na stan nadprzewodzący. W najprostszy sposób są one charakteryzowane przez stosunek $r = k_B T_C / \omega_{ln}$, który dla związku H₅S₂ wynosi 0,0401. Z drugiej strony w granicy BCS: $r = 0$. Oczywiście w przypadku schematu VCEE odstępstwa od przewidywań teorii BCS należy interpretować jako skumulowany efekt wpływu poprawek wierzchołkowych, efektów retardacyjnych oraz silno-sprężeniowych na stan nadprzewodzący.



Rysunek 5.4: Część rzeczywista (Re) i część urojona (Im) parametru porządku na osi rzeczywistej dla wybranych wartości temperatury dla H_5S_2 . Przykładowe rezultaty uzyskane w schemacie CEE.

Bardzo dokładne wartości parametru porządku można obliczyć odwołując się do równania (4.8). Postać funkcji $\Delta(\omega)$ należy wyznaczyć przy pomocy metody analitycznej kontynuacji rozwiązań równań Eliashberga osi urojonej [152]. Przykładowe wyniki zamieszczono na rysunku 5.4, gdzie od razu można zauważyć, że funkcja parametru porządku przyjmuje wartości zespolone. Jakkolwiek dla małych wartości częstości niezerowa jest tylko część rzeczywista parametru porządku. Z fizycznego punktu widzenia, oznacza to brak efektów tłumienia, co jest tożsame z nieskończonym czasem życia par Coopera. Dysponując jawną postacią parametru porządku na osi rzeczywistej obliczono wartości stosunku $R_\Delta = 2\Delta(0)/k_B T_C$. Uzyskane rezultaty porównano z wynikami otrzymanymi dla innych nadprzewodników o fononowym mechanizmie parowania (rysunek 5.5). Można zauważyć, że rezultat CEE bardzo dobrze wpisuje się w ogólny trend przewidywany przez klasyczny formalizm Eliashberga ($[R_\Delta]_{\text{H}_5\text{S}_2} = 3,77$). Z drugiej strony wpływ poprawek wierzchołkowych na wartość parametru R_Δ jest istotny ($[R_\Delta]_{\text{H}_5\text{S}_2} = 4,85$). Rezultaty te znacznie odbiegają od przewidywań średniopolowej teorii BCS.

Szczególnie interesujące jest porównanie obliczonych dla H_5S_2 wartości R_Δ i r z wyni-



Rysunek 5.7: Temperaturowa zależność (a) różnicy entropii oraz (b) ciepła właściwego w stanie nadprzewodzącym i normalnym (formalizm Eliashberga bez poprawek wierzchołkowych).

Entropia jest miarą nieuporządkowania danego układu. Jej wartość istotnie maleje po schłodzeniu nadprzewodnika poniżej temperatury krytycznej T_C . Różnicę entropii pomiędzy stanem nadprzewodzącym i normalnym oszacowano na podstawie wyrażenia:

$$\frac{\Delta S}{k_B\rho(0)} = -\frac{d[\Delta F/\rho(0)]}{d(k_B T)}. \quad (5.10)$$

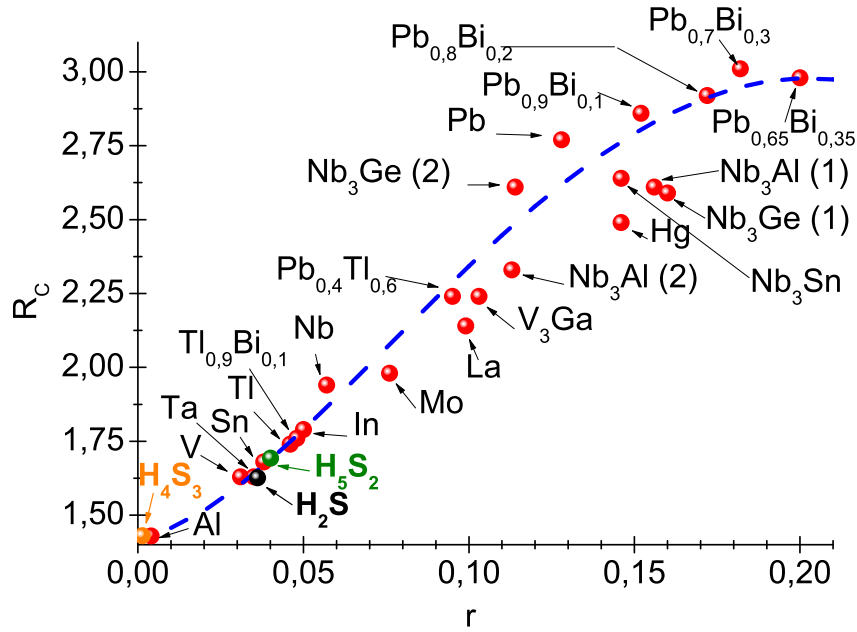
Otrzymane wyniki zaprezentowano na rysunku 5.7 (a). Wzrost wartości entropii aż do T_C dowodzi wyższego uporządkowania stanu nadprzewodzącego w stosunku do stanu normalnego. Dzieje się tak, ponieważ część elektronów analizowanego układu w stanie nadprzewodzącym pozostaje w stanie podstawowym, podczas gdy w stanie normalnym elektrony te były wzbudzone termicznie.

Wartości funkcji ΔC obliczono korzystając ze wzoru (4.12). Ciepło właściwe stanu normalnego wyznaczono na podstawie wzoru (4.13). Wpływ temperatury na ciepło właściwe w stanie nadprzewodzącym i normalnym zaprezentowano na rysunku 5.7 (b). Na podstawie wykreślonych krzywych stwierdzono, że w H₅S₂ w temperaturach bezpośrednio poniżej $T_C = 36$ K ciepło właściwe jest dużo większe w stanie nadprzewodzącym, niż w stanie normalnym. Na szczególną uwagę zasługuje widoczny w temperaturze krytycznej charakterystyczny skok ciepła właściwego. Dla związku H₅S₂ jego wartość wynosi 75,34 meV.

Wyznaczone parametry termodynamiczne pozwoliły obliczyć bezwymiarowy stosunek: $R_C = \Delta C(T_C)/C^N(T_C)$. W ramach klasycznej teorii BCS wielkość R_C przyjmuje wartość

uniwersalną równą 1,43 [32, 33]. W przypadku związku H₅S₂ otrzymano $R_C = 1,69$. Zatem wartość stosunku R_C dla H₅S₂ widocznie odbiega od przewidywań teorii BCS. Ponadto na rysunku 5.8 przedstawiono zależność bezwymiarowego parametru R_C od r . Z wykresu wynika, iż wartość R_C uzyskana dla H₅S₂ idealnie wpasowuje się w ogólny trend przewidywany przez klasyczny formalizm Eliashberga.

W przypadku H₂S stosunek $R_C = 1,63$ jest bliski wartości $[R_C]_{H_5S_2}$. Natomiast dla H₄S₃ wartość R_C jest równa wartości przewidywanej przez teorię BCS.



Rysunek 5.8: Wartości stosunku R_C w zależności od parametru r . Niebieska przerywana linia reprezentuje ogólny trend uzyskany przy pomocy wzoru (3.28) - schemat CEE.

5.4 Podsumowanie otrzymanych rezultatów

Prezentowany rozdział zawiera zaproponowane przez Freericka *et al.* [140] rozszerzenie klasycznego schematu równań Eliashberga. Następnie obliczono parametry termodynamiczne stanu nadprzewodzącego rozpatrywanego H₅S₂ znajdującego się pod działaniem ciśnienia 112 GPa. Przedstawiono rozwiązania równań Eliashberga na osi urojonej. Wzięto pod uwagę dwa przypadki: schemat VCEE (uwzględniający poprawki wierzchołkowe najniższego rzędu do oddziaływania elektron-fonon) oraz schemat CEE (nie uwzględniający poprawek wierzchołkowych). W obu przypadkach otrzymano anomalnie wysokie wartości pseudopotencjału kulombowskiego: $[\mu^*(\omega_c^{(1)})]_{VCEE} = 0,589$ oraz $[\mu^*(\omega_c^{(1)})]_{CEE} = 0,402$, przy czym $\omega_c^{(1)} = 3\omega_D$. Zwiększenie częstości odcięcia spowodowało jedynie wzrost wartości μ^* (np. dla przypadku VCEE $\mu^* = 1,241$, gdzie $\omega_c^{(2)} = 10\omega_D$).

Obliczone wartości μ^* sugerują, że parametr ten nie może być powiązany tylko z deparującymi korelacjami kulombowskimi i należy go traktować jako efektywny parametr dopasowania modelu do danych eksperymentalnych. Powyższe wyniki oznaczają, że jest bardzo mało prawdopodobne, aby niskotemperaturowy stan nadprzewodzący wysokociśnieniowego układu siarka-wodór był indukowany w układzie H₅S₂. Przedstawione rozważania prowadzą do wniosku, że eksperymentalnie zaobserwowano stan nadprzewodzący w związku H₂S, który jest kinetycznie chroniony w próbkach przygotowanych w niskiej temperaturze [58, 70]. Należy podkreślić, że w przypadku H₂S odtworzenie eksperymentalnej zależności temperatury krytycznej od ciśnienia nie wymaga anomalnie wysokiej wartości pseudopotencjału kulombowskiego [59].

W rozdziale przeanalizowano również właściwości termodynamiczne stanu nadprzewodzącego H₄S₃. Charakteryzuje się on bardzo niską wartością temperatury krytycznej ($[T_C]_{\max} \sim 2$ K) [70], zatem nie może być powiązany z niskotemperaturowym stanem nadprzewodzącym wysokociśnieniowego siarkowodoru. Prawdopodobnie występuje tu analogiczna sytuacja jak dla związku H₅S₂, gdzie kinetycznie chroniony H₂S w próbkach przygotowanych w niskiej temperaturze jest odpowiedzialny za obserwowane nadprzewodnictwo.

W toku rozważań niniejszego rozdziału obliczono i porównano parametry termodynamiczne stanu nadprzewodzącego dla układów H₅S₂, H₂S oraz H₄S₃. W przypadku H₅S₂, wykazano że poprawki wierzchołkowe pierwszego rzędu do oddziaływań elektron-fonon odgrywają istotną rolę, tzn. znacząco zmieniają termodynamikę stanu nadprzewodzącego w zakresie niskich temperatur, natomiast w pobliżu T_C praktycznie nie mają znaczenia. Z tego powodu bezwymiarowy stosunek R_Δ w schemacie VCEE wynosi 4,85, a w schemacie CEE jest równy 3,77. Z drugiej strony, dla obu przypadków otrzymano $R_C = 1,693$. Uzyskane wartości dowodzą, że stan nadprzewodzący indukujący się w H₅S₂ nie jest stanem typu BCS. Stan nadprzewodzący w H₂S ma parametry termodynamiczne o wartościach zbliżonych do tych wyznaczonych dla H₅S₂ w schemacie CEE. W szczególności: $R_\Delta = 3,67$ oraz $R_C = 1,626$. Z kolei stan nadprzewodzący indukujący się w układzie H₄S₃ jest typu BCS.

Nawiązując do wyników przedstawionych przez Ishikawę *et al.* [67], odnośnie funkcji Eliashberga (granica harmoniczna), należy przyjąć, że są to wyniki świadczące o braku możliwości poprawnego opisu niskotemperaturowej fazy nadprzewodzącej wysokociśnieniowego układu siarka-wodór.

Rozdział 6

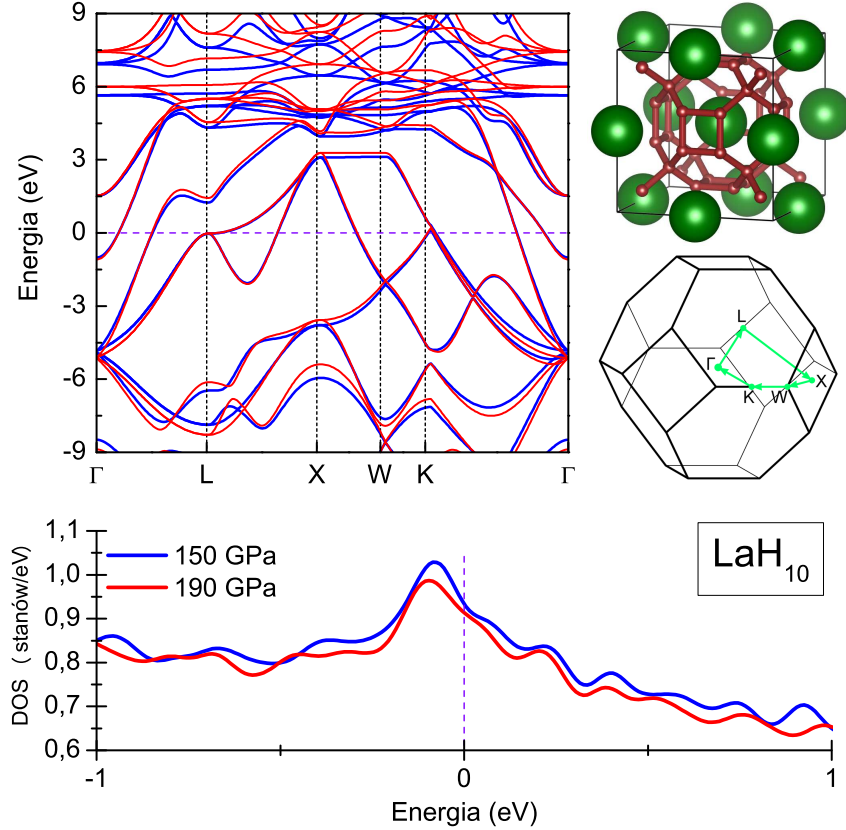
Stan nadprzewodzący w LaH_{10} oraz w układach typu LaXH

Rozdział poświęcono analizie parametrów termodynamicznych nadprzewodnika o stechiometrii LaH_{10} w ramach schematów CEE i VCEE [114, 154]. Efektem tych rozważań jest wykazanie, że stan nadprzewodzący indukujący się w LaH_{10} nie jest typu BCS. Uwzględnienie w obliczeniach poprawek wierzchołkowych najniższego rzędu w oddziaływaniach elektron-fonon, pogłębia jeszcze to odstępstwo. Wynika to ze znacznych efektów retardacyjnych i silno-sprężeniowych. Ponadto w oparciu o dane eksperymentalne oraz wyniki obliczeń zawartych w niniejszym rozdziale, przedyskutowano zagadnienie nadprzewodnictwa w układach typu LaXH . Rozdział zawiera również analizę jakościową wpływu masy atomowej pierwiastka X na wartość temperatury krytycznej. Wyprowadzono wzór pozwalający na dobór odpowiedniego pierwiastka X w układzie LaXH , aby otrzymać związek o pożądanej temperaturze krytycznej bliskiej temperaturze pokojowej.

6.1 Opis w ramach klasycznego formalizmu elektron-fonon

Obliczenia relaksacji struktury atomowej, struktury elektronowej i własności fononowych dla LaH_{10} przeprowadzono metodą DFT w uogólnionym przybliżeniu gradientowym funkcjonału wymiennie-korelacyjnego Perdew-Burke-Ernzerhofa. Strefa Brillouina była próbkowana przy użyciu siatki $24 \times 24 \times 24$ \mathbf{k} -punktów zgodnie ze schematem Monkhorsta-Packa. Na podstawie testów zbieżności odcięcie energii kinetycznej dla funkcji falowych i gęstości ładunku przyjęto odpowiednio na poziomie 80 Ry oraz 1000 Ry. Sześcienna struktura z grupą przestrzenną $Fm\bar{3}m$ składała się z klatki 32 atomów H otaczających atom La. Zoptymalizowane parametry sieciowe $a = b = c$ nadprzewodnika LaH_{10} przy ciśnieniu 150 GPa oraz 190 GPa wynosiły odpowiednio 5,0964 Å i 4,9834 Å. Stwierdzono

wówczas, że LaH_{10} ma gęstość stanów (DOS) sięgającą 0,91 – 0,93 stanów/eV na poziomie Fermiego, z powodu obecności osobliwości van Hove'a (co wynika z rysunku 6.1). Poprzez zwiększenie ciśnienia można modulować pik DOS.

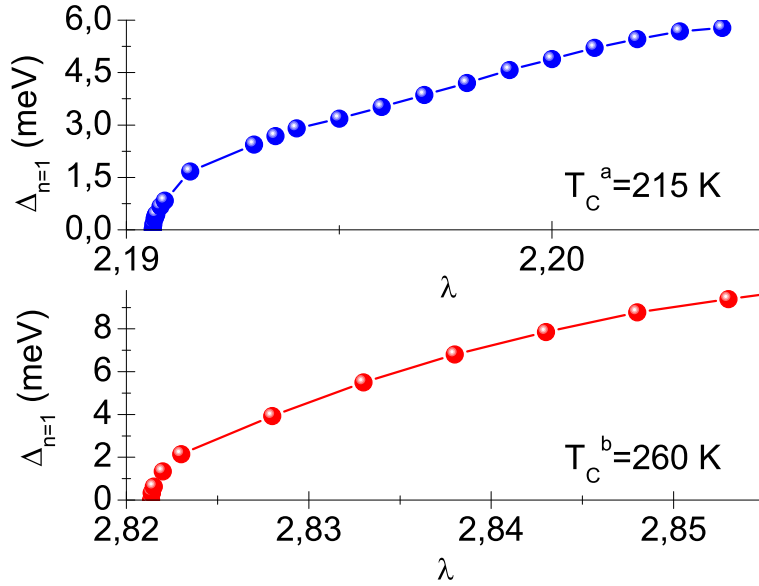


Rysunek 6.1: Struktury pasmowe wzdłuż linii wysokiej symetrii Γ -L-X-W-K- Γ oraz DOS nadprzewodnika LaH_{10} dla ciśnienia 150 GPa (granatowe linie) i ciśnienia 190 GPa (czerwone linie) z energią Fermiego ustawioną na zero. Dodatkowo zaprezentowano zoptymalizowaną strukturę kryształu i strefę Brillouina dla sześcienniej struktury typu klatratowego ($Fm\bar{3}m$) ze specjalnymi ścieżkami k -punktowymi.

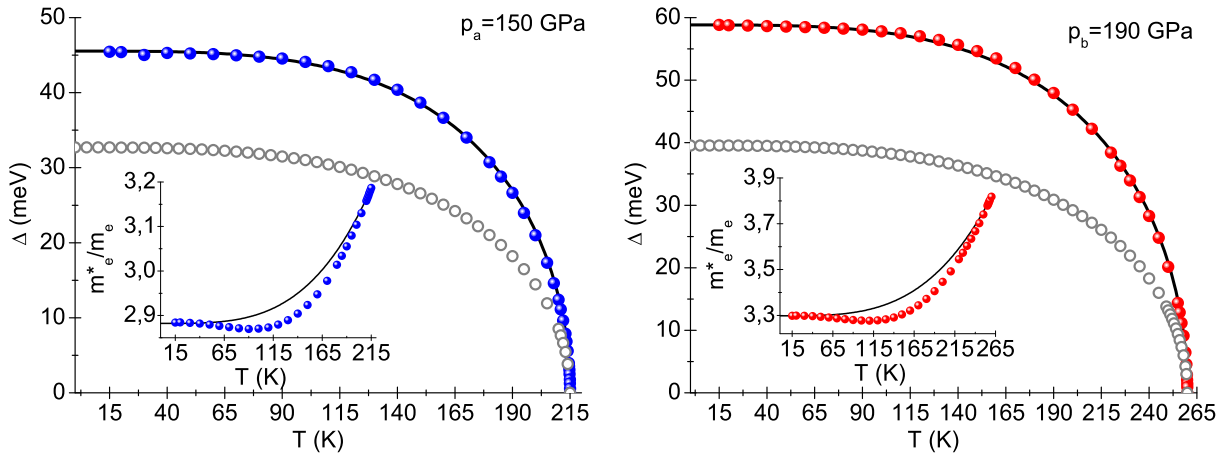
Przeprowadzając obliczenia DFT nie udało się wyznaczyć postaci funkcji spektralnej $\alpha^2 F(\omega)$. Wyznaczenie $\alpha^2 F(\omega)$ w ramach obliczeń DFT jest zagadnieniem skomplikowanym i pracochłonnym, wymagającym sprzętu komputerowego o dużej mocy obliczeniowej. Problem z numerycznym wyznaczeniem funkcji $\alpha^2 F(\omega)$ pociągnął za sobą brak możliwości poprawnego wyznaczenia zależności $\lambda(\omega)$ w ramach metody DFT.

Parametry termodynamiczne nadprzewodnika LaH_{10} obliczono w oparciu o równania Eliashberga na osi urojonej (równania (4.1) i (4.2)). Z powodu wspomnianych trudności z wyznaczeniem funkcji Eliashberga, jądro parujące zdefiniowano wzorem: $K(\omega_n - \omega_m) = \lambda \frac{\Omega_C^2}{(\omega_n - \omega_m)^2 + \Omega_C^2}$. Natomiast wartość λ wyznaczano na podstawie danych eksperymentalnych [7, 9] oraz warunku: $[\Delta_{n=1}]_{T=T_C} = 0$. Dopasowanie teorii do wyników eksperymentalnych zaprezentowano na rysunku 6.2. Uzyskano odpowiednio $\lambda_a = 2,187$

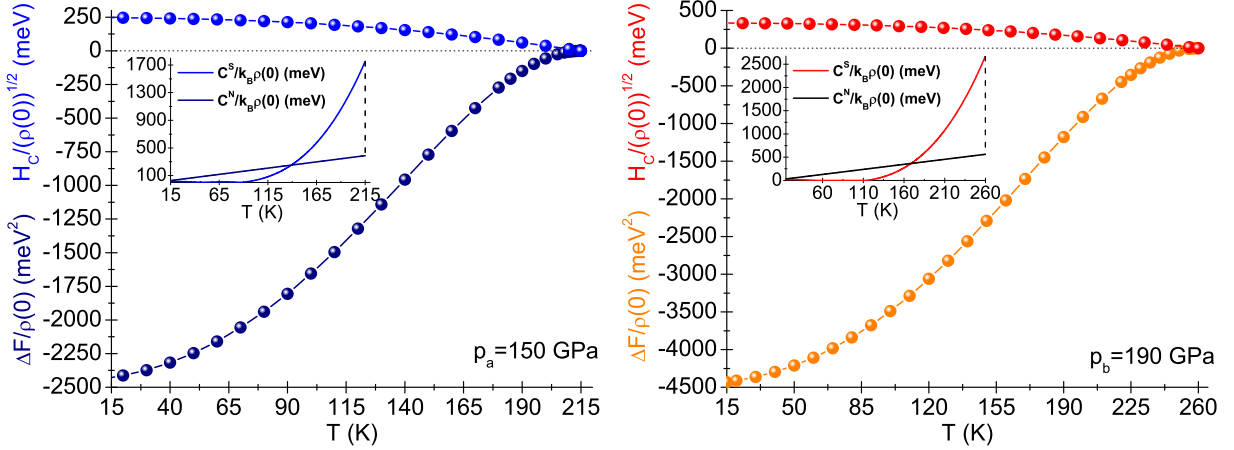
dla ciśnienia $p_a = 150$ GPa oraz $\lambda_b = 2,818$ dla $p_b = 190$ GPa. Symbol Ω_C reprezentuje charakterystyczną częstość fononów, przy czym przyjęto $\Omega_C = 100$ meV. Wartość pseudopotencjału kulombowskiego wynosiła $\mu^* = 0,1$. Z kolei częstość odcięcia ω_c przyjęto równą 1 eV. Równania Eliashberga rozwiązano dla 1000 częstości Matsubary, stabilne rozwiązania uzyskano dla $T \geq T_0 = 15$ K.



Rysunek 6.2: Zależność maksymalnej wartości parametru porządku od stałej sprzężenia elektron-fonon. Górny wykres dotyczy przypadku: $T_C^a = 215$ K ($p_a = 150$ GPa), natomiast dolny: $T_C^b = 260$ K ($p_b = 190$ GPa).



Rysunek 6.3: Zależność parametru porządku od temperatury. Na wstawkach: wpływ temperatury na wartość stosunku masy efektywnej elektronu do masy pasmowej elektronu. Niebieskie i czerwone kule reprezentują wyniki numeryczne. Czarne linie uzyskano w oparciu o wzory analityczne: $\Delta(T) = \Delta(T_0) \sqrt{1 - (T/T_C)^\Gamma}$ i $m_e^*/m_e = [Z(T_C) - Z(T_0)](T/T_C)^\Gamma + Z(T_0)$, gdzie $Z(T_C) = 1 + \lambda$, $\Gamma_a = 3,5$ oraz $\Gamma_b = 3,4$. Przewidywania teorii BCS zaznaczono szarymi okręgami.



Rysunek 6.4: (dolne panele) Różnica energii swobodnej pomiędzy stanem nadprzewodzącym a normalnym w funkcji temperatury. Symbol $\rho(0)$ reprezentuje wartość elektronowej gęstości stanów na powierzchni Fermiego. (górne panele) Termodynamiczne pole krytyczne. (wstawki) Ciepło właściwe w stanie nadprzewodzącym i normalnym.

Na rysunku 6.3 zaprezentowano pełną zależność parametru porządku od temperatury dla obu rozważanych ciśnień. Fizyczne wartości parametru porządku obliczono przy pomocy równania (4.8), przy czym funkcję parametru porządku na osi rzeczywistej $\Delta(\omega)$ wyznaczono korzystając z rozwiązań równań Eliashberga na osi urojonej i metody analitycznej kontynuacji opisanej w pracy [152]. Analizując wyniki łatwo zauważyć, że krzywe parametru porządku wyznaczone w ramach formalizmu Eliashberga istotnie różnią się wartościami od krzywych teorii BCS [32, 33]. Różnice te wynikają z bardzo wysokich wartości stałych sprzężenia elektron–fonon nadprzewodnika LaH₁₀. To z kolei przekłada się na wysokie wartości bezwymiarowego stosunku R_Δ . W szczególności dla ciśnienia 150 GPa uzyskano: $R_\Delta^a = 4,91$ oraz dla ciśnienia 190 GPa: $R_\Delta^b = 5,25$.

Na wstawkach na rysunku 6.3 zobrazowano temperaturowe zależności stosunku masy efektywnej elektronu m_e^* do jego masy pasmowej m_e . Wartość stosunku m_e^*/m_e w T_C z dobrym przybliżeniem wynosi $1 + \lambda$ [102]. Odpowiednio dla temperatury krytycznej $T_C^a = 215$ K: $m_e^*/m_e^a \cong 3,187$ i dla $T_C^b = 260$ K: $m_e^*/m_e^b \cong 3,818$.

Na rysunku 6.4 zamieszczono rezultaty uzyskane dla różnicy energii swobodnej pomiędzy stanem nadprzewodzącym i normalnym ΔF , termodynamicznego pola krytycznego H_C oraz na wstawkach dla ciepła właściwego stanu nadprzewodzącego C^S i normalnego C^N . Omawiane wielkości obliczone zostały na podstawie wzorów (4.10)-(4.13). Wyrażenie widać, że w obu analizowanych przypadkach poniżej temperatury krytycznej funkcja $\Delta F/\rho(0)$ przyjmuje wartości ujemne. Oznacza to, że faza nadprzewodząca w nadprzewodniku LaH₁₀ jest stabilna termodynamicznie. Funkcja $\Delta H_C/\rho(0)$ przyjmuje wartość maksymalną dla temperatury $T_0 = 15$ K. Następnie jej wartości zmniejszają się stopniowo, tak by w temperaturze krytycznej osiągnąć zero. Można również zauważyć charakterystyczne skoki ciepła właściwego w temperaturach krytycznych. Odpowiednio dla ciśnienia

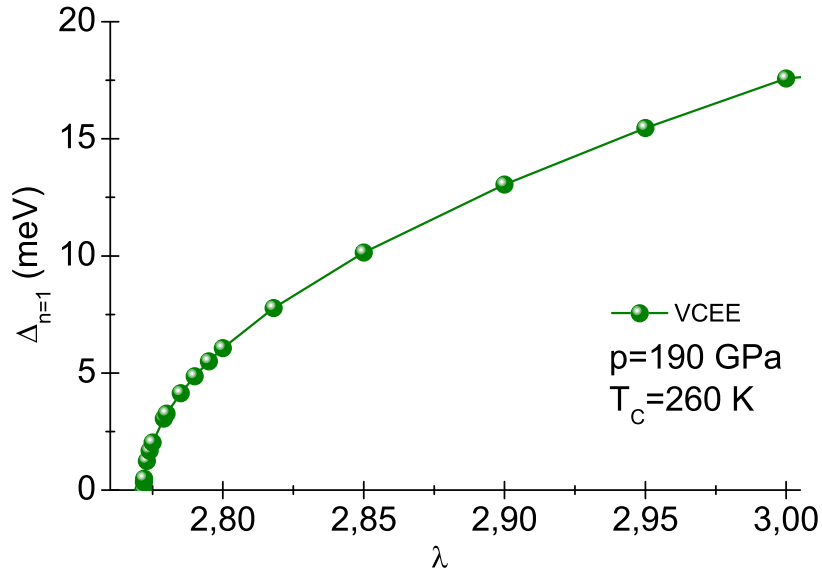
150 GPa skok ten wynosi: 1362,55 meV w temperaturze 215 K oraz dla ciśnienia 190 GPa: 2112,42 meV w temperaturze 260 K.

Odstępstwa od wyników teorii BCS prześledzono również w oparciu o wyznaczone wartości bezwymiarowych stosunków: R_H oraz R_C . Dla nadprzewodnika LaH₁₀ otrzymano następujące rezultaty $R_H^a = 0,117$, $R_H^b = 0,113$ oraz $R_C^a = 3,51$ i $R_C^b = 3,75$. Warto zwrócić uwagę, że teoria BCS przewiduje stałe wartości tych stosunków: $[R_H]_{\text{BCS}} = 0,168$ oraz $[R_C]_{\text{BCS}} = 1,43$ [32, 33, 102, 155]. Porównując przedstawione wartości stwierdzono, że stan nadprzewodzący indukujący się w LaH₁₀ nie jest typu BCS.

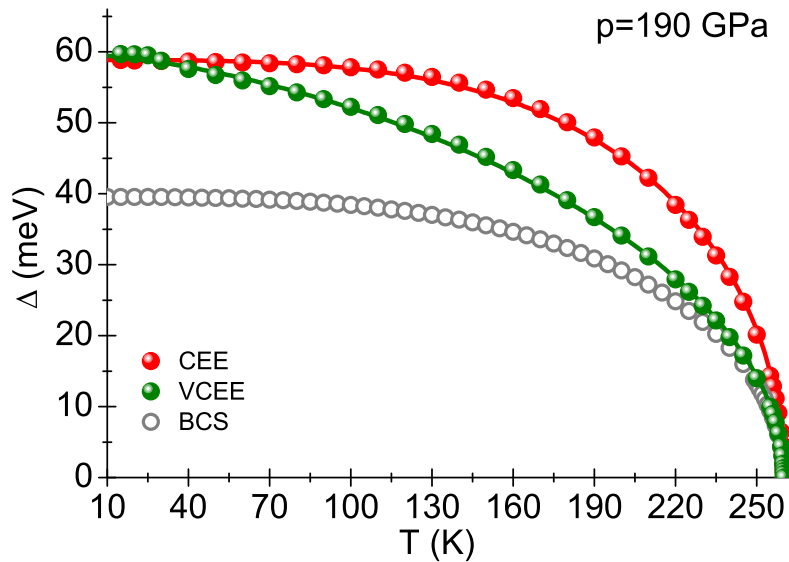
6.2 Rola poprawek wierzchołkowych

Zbadano również wpływ poprawek wierzchołkowych najniższego rzędu do oddziaływania elektron-fonon na termodynamikę stanu nadprzewodzącego w układzie o stechiometrii LaH₁₀. Skupiono się na bardziej interesującym przypadku, to znaczy na układzie poddanym działaniu ciśnienia roboczego 190 GPa (wyższa wartość T_C). W tym celu rozwiązany został układ równań Eliashberga (równania (5.1)-(5.2)), w którym uwzględniono odpowiednio dużą liczbę częstości Matsubary. Zapewniło to stabilność rozwiązań w zakresie temperatur od $T_0 = 15$ K do $T_C = 260$ K. Przyjęta wartość temperatury krytycznej jest rezultatem eksperymentalnym zaczerpniętym z pracy [9]. Wyznaczając wartość stałej sprzężenia elektron-fonon λ , skorzystano z warunku zerowania się maksymalnej wartości parametru porządku w temperaturze krytycznej $[\Delta_{n=1}]_{T=T_C} = 0$. Zależność $\Delta_{n=1}(\lambda)$ przedstawiono graficznie na rysunku 6.5. Uzyskano wartość krytyczną λ równą 2,77 (dla klasycznych równań Eliashberga wartość ta wynosiła w przybliżeniu 2,82). Zatem nadprzewodnik LaH₁₀ jest układem charakteryzującym się silnym sprzężeniem elektron-fonon. Natomiast uwzględnienie poprawek wierzchołkowych pozwoliło zredukować wartość λ jedynie o 1,3 %.

Pełna zależność parametru porządku od temperatury wykreślona została na rysunku 6.6. W celach porównawczych, oprócz wyników dla równań Eliashberga uwzględniających poprawki wierzchołkowe, zamieszczono również wyniki otrzymane wcześniej dla klasycznych równań Eliashberga oraz przewidywania teorii BCS. Analizując uzyskane rezultaty, zauważyć można, że poprawki wierzchołkowe dla układu o stechiometrii LaH₁₀ wyraźnie zaniżają wartości $\Delta(T)$ w przedziale temperatur od około 50 K do około 250 K. Poza wskazanym zakresem ich znaczenie jest pomijalne, co oznacza że w pobliżu temperatury 0 K lub w pobliżu T_C , właściwości termodynamiczne układu LaH₁₀ z dużą dokładnością można wyznaczyć w ramach klasycznego formalizmu Eliashberga (CEE). Dodatkowo wyniki uzyskane w oparciu o równania Eliashberga pokrywają się z przewidywaniami teorii BCS dopiero tuż przy temperaturze krytycznej (przy niższych temperaturach wartości są znacznie wyższe). Jest to również wyraźnie widoczne w wartościach parametru R_Δ (dla ciśnienia $p = 190$ GPa dla rozważanego nadprzewodnika $[R_\Delta]_{\text{CEE}} = 5,25$). Z kolei po uwzględ-

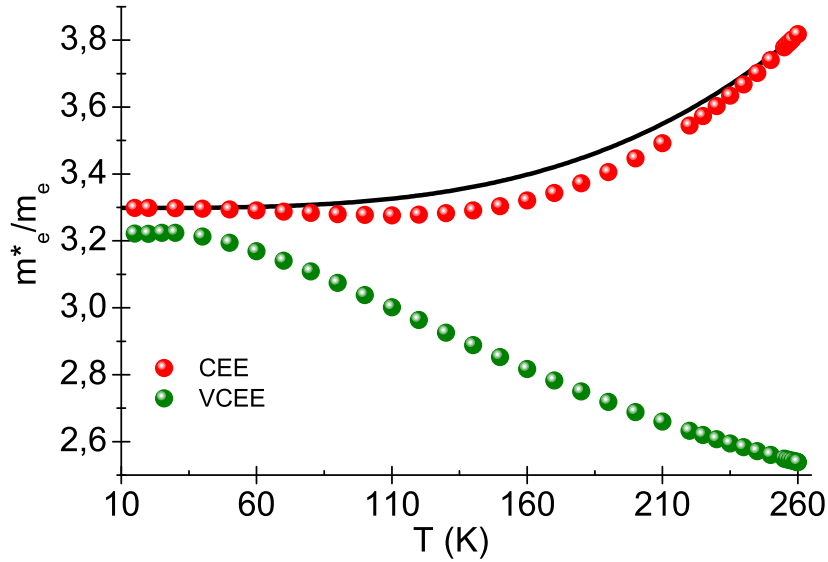


Rysunek 6.5: Zależność maksymalnej wartości parametru porządku od stałej sprzężenia elektron-fonon w oparciu o równania Eliashberga z poprawkami wierzchołkowymi ($T = T_C$).



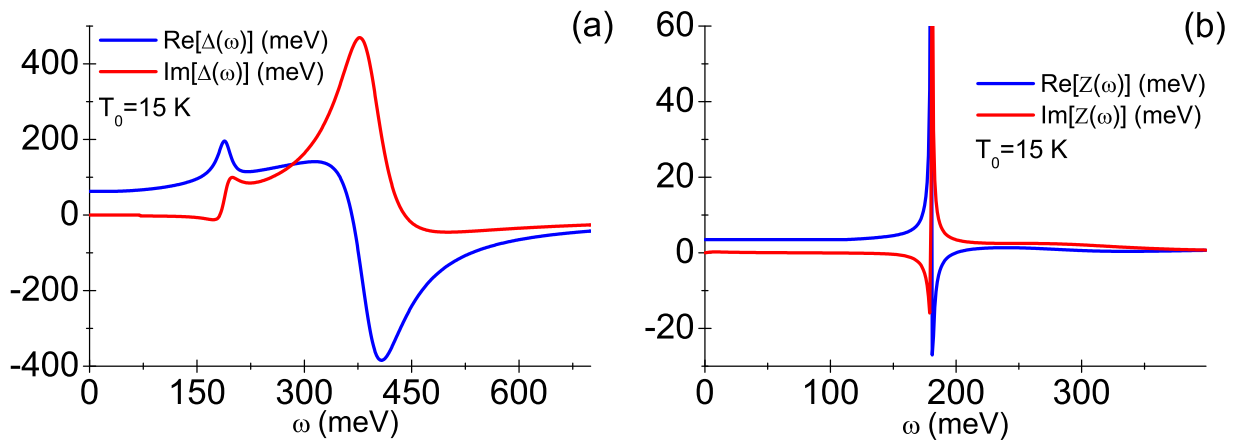
Rysunek 6.6: Parametr porządku w funkcji temperatury uzyskany przy zastosowaniu klasycznego formalizmu równań Eliashberga CEE oraz równań Eliashberga z poprawkami wierzchołkowymi VCEE. Przyjęto $\mu^* = 0,1$. Kule reprezentują wyniki numeryczne. Linie ciągłe otrzymano przy użyciu wzoru (5.7), odpowiednio dla $[\Gamma]_{CEE} = 3,4$ i $[\Gamma]_{VCEE} = 1,5$. Szare okręgi to przewidywania teorii BCS.

nieniu poprawek wierzchołkowych jego wartość jeszcze wzrasta ($[R_\Delta]_{VCEE} = 5,33$), tym samym zwiększając odstępstwo od wartości przewidywanej przez teorię BCS. Rezultaty te wynikają ze znacznych efektów retardacyjnych i silno-sprężeniowych w LaH_{10} .



Rysunek 6.7: Wpływ temperatury na masę efektywną elektronu dla nadprzewodnika LaH_{10} . Kule reprezentują wyniki numeryczne. Czarną linię uzyskano korzystając ze wzoru (5.8), przy czym $[\Gamma]_{CEE} = 3,4$.

Z kolei zależność stosunku masy efektywnej elektronu do masy pasmowej elektronu od temperatury zaprezentowano na rysunku 6.7. Nietrudno zauważyć, że poprawki wierzchołkowe do oddziaływania elektron-fonon zauważalnie zaniżają wartość masy efektywnej elektronu. Dodatkowo wraz ze wzrostem temperatury wartości stosunku m_e^*/m_e maleją, osiągając najniższą wartość 2,54 w temperaturze krytycznej. Zatem dokładnie odwrotnie, niż dla przypadku gdy brano pod uwagę wyniki uzyskane w ramach schematu CEE, gdzie wartość m_e^*/m_e była maksymalna w T_C .



Rysunek 6.8: Część rzeczywista i urojona parametru porządku (a) oraz czynnika renormalizującego funkcję falową (b) na osi rzeczywistej ($T = T_0$) dla nadprzewodnika LaH_{10} .

Następnie obliczono fizyczne wartości parametru porządku i czynnika renormalizującego funkcję falową - przy pomocy metody analitycznej kontynuacji ($\Delta_n \rightarrow \Delta(\omega)$),

$Z_n \rightarrow Z(\omega)$). Przykładowe przebiegi funkcji $\Delta(\omega)$ oraz $Z(\omega)$ dla temperatury minimalnej przedstawiono na rysunku 6.8. Charakterystyczne maksima i minima omawianych funkcji odpowiadają obszarom częstości o szczególnie wysokim sprzężeniu elektron-fonon. Dodatkowo w obszarze niższych częstości funkcje: $\text{Im}[Z(\omega)]$ oraz $\text{Im}[\Delta(\omega)]$ przyjmują wartości zerowe. To z kolei wskazuje na brak efektów tłumienia w tym zakresie.

6.3 Zagadnienie indukcji stanu nadprzewodzącego w grupie związków o budowie typu LaXH

Poniżej przedyskutowane zostanie zagadnienie indukcji stanu nadprzewodzącego w grupie związków typu $\text{La}_\delta\text{X}_{1-\delta}\text{H}_{10}$ (w skrócie LaXH). W pierwszym kroku przedstawiono kryteria, które potencjalnie mogą ułatwić poszukiwanie materiału wykazującego pożądane wysokotemperaturowe właściwości nadprzewodzące. Jako podstawę wzięto pod uwagę wzór na temperaturę krytyczną teorii BCS: $k_B T_C = 1,13 \Omega_{\text{max}} \exp[-1/\rho(0)V]$. Łatwo zauważyć, że temperatura krytyczna jest tym wyższa, im większa jest wartość elektronowej gęstości stanów na powierzchni Fermiego $\rho(0)$, potencjału parującego V oraz maksymalnej częstości fononowej Ω_{max} . Już na tym etapie analizy należy przypuszczać, że powinno się zwrócić szczególną uwagę na te stopy wodorowane (tzn. zawierające w swym składzie wódór), dla których elektronowa gęstość stanów na powierzchni Fermiego jest wysoka dla stopów niewodorowanych (o budowie typu $\text{La}_\delta\text{X}_{1-\delta}$) lub wodorków XH. Rozważania na temat potencjału parującego na poziomie fenomenologicznym niewiele wnoszą z uwagi na fakt, że tę wielkość oblicza się zazwyczaj przy pomocy metody DFT.

Owocną może być analiza jakościowa dotycząca wpływu masy atomowej pierwiastka X na wartość temperatury krytycznej (masa pierwiastka X wyznacza Ω_{max}). W tym względzie warto odnieść się do wyników teoretycznych otrzymanych w ramach formalizmu Eliashberga dla nadprzewodników H_2S i H_3S [74, 58]. Rezultaty te dowodzą, że wkłady do funkcji Eliashberga $\alpha^2 F(\Omega)$ pochodzące od siarki i wodoru, są rozseparowane z uwagi na bardzo dużą różnicę w masie atomowej tych pierwiastków. Ścisłej, oddziaływanie elektron-fonon pochodzące od siarki ma kluczowe znaczenie w zakresie częstości od 0 do $\Omega_{\text{max}}^{\text{S}} \sim 70$ meV. Natomiast powyżej ~ 100 meV znaczący jest wkład pochodzący od wodoru ($\Omega_{\text{max}}^{\text{H}} = 220$ meV). Warto zauważyć, że z analogiczną sytuacją mamy do czynienia w przypadku LaH_{10} [156]. Biorąc pod uwagę powyższe fakty, założono następującą

faktoryzację funkcji Eliashberga dla związków o budowie typu LaXH:

$$\begin{aligned}
 \alpha^2 F(\Omega) &= \lambda^{\text{La}} \left(\frac{\Omega}{\Omega_{\text{max}}^{\text{La}}} \right)^2 \theta(\Omega_{\text{max}}^{\text{La}} - \Omega) \\
 &+ \lambda^{\text{X}} \left(\frac{\Omega}{\Omega_{\text{max}}^{\text{X}}} \right)^2 \theta(\Omega_{\text{max}}^{\text{X}} - \Omega) \\
 &+ \lambda^{\text{H}} \left(\frac{\Omega}{\Omega_{\text{max}}^{\text{H}}} \right)^2 \theta(\Omega_{\text{max}}^{\text{H}} - \Omega),
 \end{aligned} \tag{6.1}$$

gdzie λ^{La} , λ^{X} oraz λ^{H} są udziałami w stałej sprzężenia elektron-fonon pochodzącymi odpowiednio od metali (La, X) oraz wodoru (H). Podobnie symbole $\Omega_{\text{max}}^{\text{La}}$, $\Omega_{\text{max}}^{\text{X}}$ i $\Omega_{\text{max}}^{\text{H}}$ reprezentują odpowiednie maksymalne częstości fononowe. Z kolei wartość temperatury krytycznej może być oszacowana na podstawie uogólnionego wzoru teorii BCS [59]:

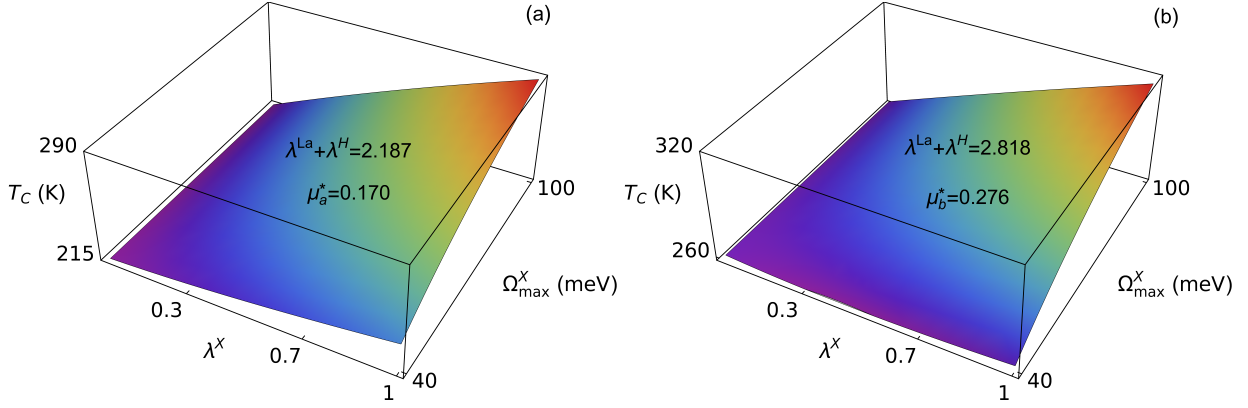
$$k_B T_C = f_1 f_2 \frac{\omega_{\text{ln}}}{1,27} \exp \left[\frac{-1,14(1+\lambda)}{\lambda - (1+0,163\lambda)\mu^*} \right], \tag{6.2}$$

symbole występujące w równaniu (6.2) zdefiniowano w tabeli 6.1. Z uwagi na fakt, że przedstawiony wyżej zmodyfikowany wzór Allena-Dynesa z powodzeniem był wykorzystywany do szacowania temperatury krytycznej innego wysokotemperaturowego nadprzewodnika H₂S [59], postanowiono zastosować go do niniejszej analizy.

Tablica 6.1: Parametry: λ (stała sprzężenia elektron-fonon), ω_{ln} (logarytmiczna częstość fononowa), ω_2 (drugi moment znormalizowanej funkcji wagowej), f_1 (silno-sprzężeniowa funkcja korekcyjna), f_2 (funkcja korekcji kształtu).

Wielkości uzupełniające wzór (6.2)

$$\begin{aligned}
 \lambda &= 2 \int_0^{+\infty} d\Omega \frac{\alpha^2 F(\Omega)}{\Omega}, \\
 \omega_{\text{ln}} &= \exp \left[\frac{2}{\lambda} \int_0^{+\infty} d\Omega \frac{\alpha^2 F(\Omega)}{\Omega} \ln(\Omega) \right], \\
 \omega_2 &= \frac{2}{\lambda} \int_0^{+\infty} d\Omega \alpha^2 F(\Omega) \Omega, \\
 f_1 &= \left[1 + \left(\frac{\lambda}{\Lambda_1} \right)^{\frac{3}{2}} \right]^{\frac{1}{3}}, \quad f_2 = 1 + \frac{(\sqrt{\omega_2} - 1)\lambda^2}{\lambda^2 + \Lambda_2^2}, \\
 \Lambda_1 &= 2,4 - 0,14\mu^*, \\
 \Lambda_2 &= (0,1 + 9\mu^*) (\sqrt{\omega_2}/\omega_{\text{ln}}).
 \end{aligned}$$



Rysunek 6.9: Zależność temperatury krytycznej od λ^X oraz Ω_{\max}^X . Rysunek (a) prezentuje wyniki dla $\lambda^{\text{La}} + \lambda^{\text{H}} = 2,187$ oraz $\mu_a^* = 0,170$. Rysunek (b) przedstawia rezultaty dla $\lambda^{\text{La}} + \lambda^{\text{H}} = 2,818$ oraz $\mu_b^* = 0,276$. W obu przypadkach przyjęto $\Omega_{\max}^{\text{La}} = 40$ meV oraz $\Omega_{\max}^{\text{H}} = 290$ meV.

W kolejnym kroku obliczono wartości następujących wielkości:

$$\lambda = \lambda^{\text{La}} + \lambda^X + \lambda^{\text{H}}, \quad (6.3)$$

$$\begin{aligned} \omega_{\ln} &= \text{Exp} \left[\frac{\lambda^{\text{La}}}{\lambda^{\text{La}} + \lambda^X + \lambda^{\text{H}}} \left(\ln(\Omega_{\max}^{\text{La}}) - \frac{1}{2} \right) \right] \\ &\times \text{Exp} \left[\frac{\lambda^X}{\lambda^{\text{La}} + \lambda^X + \lambda^{\text{H}}} \left(\ln(\Omega_{\max}^X) - \frac{1}{2} \right) \right] \\ &\times \text{Exp} \left[\frac{\lambda^{\text{H}}}{\lambda^{\text{La}} + \lambda^X + \lambda^{\text{H}}} \left(\ln(\Omega_{\max}^{\text{H}}) - \frac{1}{2} \right) \right] \end{aligned} \quad (6.4)$$

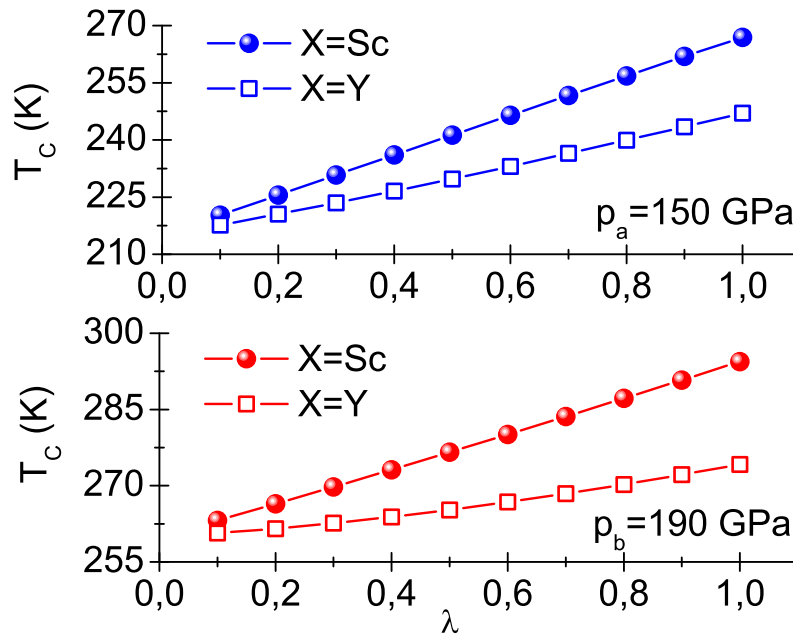
oraz

$$\begin{aligned} \omega_2 &= \frac{\lambda^{\text{La}}}{\lambda^{\text{La}} + \lambda^X + \lambda^{\text{H}}} \frac{(\Omega_{\max}^{\text{La}})^2}{2} \\ &+ \frac{\lambda^X}{\lambda^{\text{La}} + \lambda^X + \lambda^{\text{H}}} \frac{(\Omega_{\max}^X)^2}{2} \\ &+ \frac{\lambda^{\text{H}}}{\lambda^{\text{La}} + \lambda^X + \lambda^{\text{H}}} \frac{(\Omega_{\max}^{\text{H}})^2}{2}. \end{aligned} \quad (6.5)$$

W przedmiotowych rozważaniach wzięto pod uwagę przypadek $\Omega_{\max}^{\text{La}} \sim 40$ meV $<$ $\Omega_{\max}^X < 100$ meV. Oznacza to, że poszukiwano takiego pierwiastka X, którego wkład do funkcji Eliashberga wypełniłby lukę pomiędzy wkładami pochodzącymi od lantanu i wodoru. Dla λ^X można przyjąć: $0 < \lambda^X < 1$, przy czym należy pamiętać, że $\lambda^{\text{La}} = 0,68$ [157]. Dodatkowo na podstawie poprzednich obliczeń zawartych w podrozdziale 6.1 $\lambda^{\text{La}} + \lambda^{\text{H}}$ równa się $\lambda_a = 2,187$ dla ciśnienia $p_a = 150$ GPa lub $\lambda_b = 2,818$ dla $p_b = 190$ GPa. Wielkość μ^* występująca w równaniu (6.2) pełni teraz rolę parametru

dopasowania. Należy pamiętać, że wzór na temperaturę krytyczną (6.2) został wyprowadzony przy założeniu znacznych przybliżeń (nie uwzględnia się w nim wartości częstości odcięcia ω_C oraz efektów retardacyjnych modelowanych przez częstość Matsubary). W związku z powyższym wartość pseudopotencjału kulombowskiego wyznaczona przy pomocy pełnych równań Eliashberga różni się zazwyczaj od wartości μ^* obliczonej na drodze analitycznej.

Korzystając ze wzoru (6.2) odtworzono dane eksperymentalne dla nadprzewodnika LaH_{10} , przyjmując odpowiednio dla ciśnienia 150 GPa: $\mu_a^* = 0,170$ oraz dla ciśnienia 190 GPa $\mu_b^* = 0,276$. Uzyskane wyniki zaprezentowano na rysunku 6.9. Widać, że uwzględnienie dodatkowego pierwiastka w składzie związku LaH_{10} powoduje silny wzrost wartości temperatury krytycznej. Dla $p_a = 150$ GPa górne oszacowanie T_C^a wyniosło 288 K, natomiast dla $p_b = 190$ GPa otrzymano $T_C^b = 315$ K. W obu przypadkach stan nadprzewodzący może potencjalnie istnieć w temperaturze pokojowej.



Rysunek 6.10: Przewidywany zakres temperatury krytycznej dla związków LaScH oraz LaYH .

W dalszym etapie analizy wzięto pod uwagę pierwiastki o identycznej konfiguracji elektronowej na powłoce walencyjnej jak lantan, jednak jednocześnie lżejsze od lantanu: skand (Sc) oraz itr (Y). Oba wybrane pierwiastki kolejno podstawiano jako X. Istotnym jest, że identyczna konfiguracja elektronowa X, jak lantanu, powinna minimalizować zmiany właściwości uzyskanego związku o budowie LaXH wynikające zarówno ze zmiany elektrowej relacji dyspersyjnej oraz elementów macierzowych oddziaływania elektron – fonon.

Korzystając ze wzoru:

$$\frac{\Omega_{\max}^X}{\Omega_{\max}^{\text{La}}} \sim \sqrt{\frac{M_{\text{La}}}{M_X}}, \quad (6.6)$$

uzyskano $\Omega_{\max}^{\text{Sc}} \sim 70$ meV oraz $\Omega_{\max}^Y \sim 50$ meV (symbole M_{La} i M_X oznaczają masę atomową lantanu i pierwiastka X, tzn. odpowiednio Sc lub Y).

Na rysunku 6.10 zaprezentowano przewidywany przedział wartości temperatury krytycznej dla związków LaScH oraz LaYH. Wzięto pod uwagę dwie wybrane wartości ciśnienia: $p_a = 150$ GPa oraz $p_b = 190$ GPa. Dla LaScH otrzymano: $T_C^a \in \langle 220, 267 \rangle$ K oraz $T_C^b \in \langle 263, 294 \rangle$ K. Natomiast dla LaYH uzyskano: $T_C^a \in \langle 218, 247 \rangle$ K oraz $T_C^b \in \langle 261, 274 \rangle$ K. Zgodnie z przeprowadzonymi obliczeniami, w obu przypadkach powinno się zaobserwować istotny wzrost wartości temperatury krytycznej. Tak jak wspomniano już wcześniej, efekt wzrostu wartości temperatury krytycznej wynika z wypełnienia luki w funkcji Eliashberga pomiędzy wkładami pochodzącymi od lantanu i wodoru. Podobny rezultat był również wyraźnie widoczny w przypadku YSH₆ i LaSH₆ ($p = 200$ GPa), w których rolę domieszki pełniła siarka [158].

6.4 Podsumowanie wyników oraz uwagi końcowe

Szczegółowo przeanalizowano parametry termodynamiczne stanu nadprzewodzącego indukującego się w układzie o stechiometrii LaH₁₀ dla pseudopotencjału kulombowskiego $\mu^* = 0,1$. Stabilne rozwiązania otrzymano dla $T \geq T_0 = 15$ K. Bezwymiarowe stosunki R_Δ w schemacie klasycznych równań Eliashberga wyniosły: dla ciśnienia 150 GPa – $R_\Delta = 4,91$ a dla ciśnienia 190 GPa – $R_\Delta = 5,25$. Natomiast po uwzględnieniu poprawek wierzchołkowych $[R_\Delta]_{p=190 \text{ GPa}} = 5,33$. Takie wartości R_Δ związane są z wysokimi wartościami stałych sprzężenia elektron–fonon. Parametry te różnią się od parametrów przewidywanych przez teorię BCS. Dodatkowo należy zwrócić uwagę, że w pobliżu temperatury krytycznej oraz temperatury T_0 , można poprawnie wyznaczyć właściwości termodynamiczne układu LaH₁₀ w ramach schematu CEE. Natomiast w przedziale od około 50 K do około 250 K poprawki wierzchołkowe wyraźnie zaniżają wartości $\Delta(T)$. Analizie poddano również bezwymiarowe stosunki R_H i R_C . Wielkości te różnią się znacznie od przewidywanych według średniopolowego modelu BCS. Potwierdza to zasadność stosowania teorii Eliashberga dla nadprzewodnika LaH₁₀. Nietrudno wywnioskować, że stan nadprzewodzący indukujący się w LaH₁₀ nie jest typu BCS. Ponadto wykazano, że funkcja $\Delta F/\rho(0)$ w analizowanych przypadkach poniżej temperatury krytycznej, przyjmuje wartości ujemne. To z kolei oznacza, że faza nadprzewodząca jest stabilna termodynamicznie.

Eksperymentalne wyniki uzyskane dla związku LaH₁₀ znacznie przybliżyły możliwość otrzymania stanu nadprzewodzącego w temperaturze pokojowej. Ze względu na bardzo dużą różnicę mas atomowych lantanu i wodoru, funkcja Eliashberga modelująca oddzia-

ływanie elektron–fonon posiada charakterystyczną strukturę z wyraźnie wyodrębnionymi częściami pochodzącymi od lantanu i od wodoru. Odpowiednie dobranie dodatkowego pierwiastka do związku o budowie typu LaXH spowoduje wypełnienie pustego obszaru funkcji Eliashberga znajdującego się pomiędzy częściami pochodzącymi od La i H. To z kolei wpłynie na wzrost wartości temperatury krytycznej. Przykładowo uwzględnienie dodatkowego pierwiastka X w składzie związku LaH_{10} doprowadziło do górnych oszacowań T_C wynoszących 288 K i 315 K, odpowiednio dla ciśnień 150 GPa i 190 GPa. Otrzymane rezultaty sugerują, że odpowiednie domieszkowanie układu może prowadzić do indukcji stanu nadprzewodzącego w temperaturze pokojowej. Jak wykazano w podrozdziale 6.3, dobrymi kandydatami X są skand oraz itr, z uwagi na ich identyczną konfigurację elektronową na powłoce walencyjnej jak lantan, a jednocześnie są lżejsze od La. Przeprowadzone obliczenia numeryczne przewidują możliwy wzrost temperatury krytycznej dla związku LaScH w stosunku do wartości T_C dla LaH_{10} o około 52 K (150 GPa) lub 34 K (190 GPa). W przypadku związku LaYH otrzymano odpowiednio wartości: T_C większą o 32 K dla 150 GPa oraz T_C większą o 14 K dla 190 GPa.

W podrozdziale 6.3 założono stosunkowo prostą postać funkcji Eliashberga (wzór (6.1)), która jest liniową kombinacją każdego z wkładów pochodzących odpowiednio od pierwiastków La, H i X (gdzie $X=\text{Sc}$ lub $X=\text{Y}$). Nie oznacza to jednak, że jakkolwiek wkład pochodzący od skandu czy itru musi być dodatni. Na przykład odpowiednio dobrane stężenie atomów Sc lub Y może prowadzić do spadku wartości stałej sprężenia elektron-fonon. Z drugiej strony należy pamiętać o wynikach uzyskanych dla YH_{10} [159, 160]. Na podstawie badań przeprowadzonych w oparciu o metodę DFT stwierdzono, że temperatura krytyczna dla ciśnienia $p \in (250, 300)$ GPa może przekroczyć temperaturę pokojową ($[T_C]_{\max} \sim 320$ K). Wynik ten sugeruje, iż wysokie stężenie atomów Y w związku LaYH nie powinno prowadzić do spadku T_C . Warto zwrócić uwagę, że kolejne obliczenia DFT (lub możliwe eksperymenty) powinny uwzględniać różne stężenia atomów Sc i Y.

Dokładna ilościowa analiza zagadnienia omawianego w niniejszym rozdziale wymagałaby przeprowadzenia kolejnych obliczeń z wykorzystaniem równań Eliashberga uwzględniających anharmoniczność układu fononowego oraz nieliniowe interakcje elektron-fonon (z uwagi na wysokie wartości temperatury krytycznej, jakie obserwuje się dla LaH_{10}). Wymagałoby to wyprowadzenia odpowiednich nowych, bardziej rozbudowanych równań. W niniejszym opracowaniu przedstawiono wyniki, które mogą być dobrym punktem wyjścia dla zaawansowanych obliczeń DFT lub stanowić inspirację dla przeprowadzenia odpowiednich pomiarów eksperymentalnych.

Rozdział 7

Stan nadprzewodzący w wysokociśnieniowym układzie węgiel-siarka-wodór

W rozdziale zamieszczono analizę właściwości fazy nadprzewodzącej układu C-S-H charakteryzującego się rekordowo wysoką temperaturą krytyczną ~ 288 K ($p \sim 267$ GPa). Rozważania przeprowadzono w ramach formalizmu Eliashberga (schematy CEE i VCEE). Uwzględniono scenariusze dotyczące pośredniej lub wysokiej wartości stałej sprzężenia elektron-fonon (odpowiednio $\lambda = 0,75$ lub $\lambda \sim 3,3$) [154]. Wykazano, że scenariusz dla wartości $\lambda = 0,75$ nie realizuje się ze względu na wymaganą anomalnie wysoką wartość logarytmicznej częstości fononowej. Natomiast możliwe jest prawidłowe odtworzenie wartości T_C i innych wielkości termodynamicznych w przypadku silnego sprzężenia elektron-fonon. Dla górnego pola krytycznego $H_{C2} \sim 27$ T parametr Ginzburga-Landaua κ jest rzędu 1,7. Wynik ten dobrze koreluje z gwałtownym spadkiem oporu zaobserwowanym eksperymentalnie w temperaturze krytycznej oraz z wartościami κ oszacowanymi dla LaH₁₀, H₃S oraz YH₆. Scenariusz silnego sprzężenia dla układu C-S-H jest również sugerowany przez wysokie wartości λ oszacowane dla innych nadprzewodników wysokotemperaturowych zawierających wodór.

7.1 Wprowadzenie

Układ C-S-H (ang. Carbonaceous Sulfur Hydride) wykazuje właściwości nadprzewodzące w szerokim zakresie ciśnień: od około 140 GPa do około 275 GPa [10]. Dla najniższej wartości ciśnienia z omawianego zakresu temperatura krytyczna wynosi 147 K, a następnie stopniowo wzrasta. W pobliżu ciśnienia 225 GPa obserwuje się charakterystyczne przebiegię w funkcji $T_C(p)$, które może być związane z przejściem strukturalnym. Powyżej

ciśnienia 225 GPa wzrost wartości temperatury krytycznej wywołany wzrostem ciśnienia jest bardzo szybki. Maksymalną wartość T_C wynoszącą $287,7 \pm 1,2$ K zaobserwowano dla 267 ± 10 GPa [10]. Temperatura ta znacznie przekracza temperaturę przejścia nadprzewodzącego uzyskaną eksperymentalnie dla H_3S [4, 5], LaH_{10} [7, 8, 9], YH_6 [161] oraz YH_9 [162].

Podjeżdza się, że stan nadprzewodzący w C-S-H indukowany jest oddziaływaniem elektron-fonon, gdyż układ ten należy do rodziny związków bogatych w wodór typu LaH_{10} oraz H_3S , które są układami cechującymi się silnym sprzężeniem elektron-fonon ($[\lambda]_{LaH_{10}} \sim 3$ [83, 159], $[\lambda]_{H_3S} \sim 2$ [74, 144]). Powyższa hipoteza jest zgodna z najnowszymi wynikami uzyskanymi za pomocą obliczeń DFT.

Nie jest jednak jasne jaka jest rzeczywista wartość stałej sprzężenia elektron-fonon λ dla C-S-H. W szczególności Hu *et. al* [163] wykazali, że wzmocnienie sprzężenia elektron-fonon można wywołać w układach takich jak $C_1S_{15}H_{48}$ oraz $C_1S_{17}H_{54}$, zastępując niewielką ilość atomów siarki węglem. Jednocześnie skutkuje to wyższą średnią częstością fononową, która rośnie wraz z ciśnieniem. W wyniku czego temperatura krytyczna osiąga wartość temperatury pokojowej dla ciśnienia ~ 270 GPa. Ponadto obliczone wartości $T_C(p)$ zarówno dla $C_1S_{15}H_{48}$, jak i $C_1S_{17}H_{54}$, są zgodne z danymi eksperymentalnymi [10]. Natomiast analiza przeprowadzona przez Hirscha i Marsiglio [164], potwierdzona również przez Dogana i Cohena [165], sugeruje iż ostra zmiana rezystancji C-S-H przy przejściu nadprzewodzącym [10] może wskazywać, że zarejestrowane wyniki odzwierciedlają pewne mechanizmy fizyczne niezwiązane z nadprzewodnictwem. Dodatkowo, ten sam argument można przytoczyć dla układów takich jak H_3S oraz LaH_{10} .

Celem prezentowanego rozdziału jest dogłębna analiza argumentacji Hirscha i Marsiglio na podstawie poprawnie określonych właściwości termodynamicznych układów: C-S-H, H_3S , LaH_{10} oraz YH_6 .

7.2 Argumentacja Hirscha i Marsiglio

Snider *et. al* [10], oprócz zmierzenia temperatury krytycznej układu C-S-H, oszacowali również wartość górnego pola krytycznego H_{C2} . W ramach podejścia Ginzburga-Landaua (GL), pokazali że przy długości koherencji Pipparda $\zeta(0) = 2,31$ nm, górne pole krytyczne jest równe $H_{C2}(0) = 61,88$ T. Natomiast w przypadku konwencjonalnego podejścia Werthamera-Helfanda-Hohenberga (WHH) wartość $H_{C2}(0) = 85,34$ T (*dirty limit*). Wyniki uzyskano na podstawie esktrapolacji krzywej $H-T$: $H_{C2}(0) = 0,693T_C \left| \frac{dH_{C2}}{dT} \right|_{T=T_C}$. Długość koherencji w tym przypadku wynosiła $\zeta(0) = 1,96$ nm. Zarówno dla modelu GL, jak i WHH długość koherencji obliczono ze wzoru: $\zeta(0) = [\phi_0/2\pi H_{C2}(0)]^{1/2}$, gdzie $\phi_0 = h/2e = 2,068 \cdot 10^{-15}$ Wb jest kwantem strumienia magnetycznego. Hirsch i Marsiglio stwierdzili [166], że wartość londonowskiej głębokości wnikania: $\lambda_L(0) = 3,8$ nm [10], została obliczona nieprawidłowo. Prawidłowo wykonane oszacowanie $\lambda_L(0)$ w ra-

mach modeli GL i BCS daje znacznie większą wartość rzędu 113 nm. To z kolei może sugerować, iż C-S-H jest nadprzewodnikiem silnie typu II ($\lambda_L \gg \zeta$) [164] z parametrem Ginzburga-Landaua $\kappa = \lambda_L(0)/\zeta(0)$ o wartości ~ 50 ($\kappa \gg 1/\sqrt{2}$). Wówczas można by go umieścić między miedzianami ($\kappa \sim 100$) a konwencjonalnymi nadprzewodnikami typu MgB_2 ($\kappa \sim 28$) [166]. Jeśli tak, to gwałtowny spadek rezystancji obserwowany w temperaturze krytycznej nie może być powiązany z przejściem nadprzewodzącym, ponieważ spadek rezystancji wykazywany przez nadprzewodniki silnie typu II jest ewidentnie łagodniejszy (zwłaszcza w zewnętrznym polu magnetycznym) [164]. Jako potwierdzenie swojej hipotezy Hirsch i Marsiglio powoływali się na dane eksperymentalne dla układów MgB_2 [167], YBCO [168] oraz NbN [169].

7.3 Dyskusja uzyskanych wyników

Poniżej zaprezentowano rezultaty obliczeń, pozwalających wykazać, iż konkluzje wysnuwane przez Hirscha i Marsiglio są niepoprawne, ponieważ ich obliczenia [164, 166] zostały przeprowadzone przy użyciu modelu słabego sprzężenia.

W dalszej części rozdziału udowodniono, że układ C-S-H należy do grupy nadprzewodników o dużej wartości stałej sprzężenia elektron-fonon λ . Stąd wynika, że jego właściwości termodynamiczne można poprawnie odtworzyć w formalizmie Eliashberga (podejście silnego sprzężenia) [49, 102, 140]. Zastosowanie tego formalizmu pozwoliło porównać uzyskane rezultaty teoretyczne z danymi eksperymentalnymi oraz sformułować ostateczne wnioski, co do cech stanu nadprzewodzącego w badanym układzie. Z kolei biorąc pod uwagę obserwowany eksperymentalnie dla C-S-H gwałtowny spadek rezystancji w temperaturze krytycznej przyjęto, że faza nadprzewodząca omawianego układu charakteryzuje się niską wartością parametru Ginzburga-Landaua κ . Jest to zgodne z przewidywaniami formalizmu Eliashberga.

W obliczeniach wzięto pod uwagę możliwość indukcji fazy nadprzewodzącej w dwóch obszarach (pośredniego i silnego oddziaływania elektron-fonon). Parametry termodynamiczne stanu nadprzewodzącego układu C-S-H obliczono zarówno dla obszaru pośrednich ($\lambda = 0,75$) oraz wysokich ($\lambda \sim 3,3$) wartości stałych sprzężenia elektron-fonon (Suplement III i Suplement IV w pracy [154]). Analiza porównawcza pozwoliła stwierdzić, że parametry stanu nadprzewodzącego C-S-H (inne niż temperatura krytyczna) istotnie różnią się między sobą wartościami (tabela 7.1).

Logarytmiczną częstość fononową ω_{ln} oszacowano odpowiednio przekształcając wzór (3.27). Z kolei bezwymiarowy stosunek R_{Δ} obliczono w ramach podejścia Eliashberga (tabela 7.1). Temperaturę krytyczną 287,7 K zaczerpnięto z pomiarów eksperymentalnych [10]. Dla przypadku pośredniego sprzężenia otrzymano $\omega_{\text{ln}}/k_B = 7150$ K. Tak wysoka wartość wyklucza scenariusz występowania pośredniego (lub słabego) sprzężenia elektron-fonon w układzie C-S-H. Natomiast dla przypadku silnego sprzężenia otrzymano

Tablica 7.1: Podstawowe parametry termodynamiczne charakteryzujące stan nadprzewodzący indukujący się w układzie C-S-H. Wyniki teoretyczne i eksperymentalne dla ciśnienia 267 GPa.

Parametr termodynamiczny	model CEE ($\omega_0 = \omega_D$)	model CEE ($\omega_0 = 100$ meV)	model VCEE ($\omega_0 = 100$ meV)	Exp.
ω_D (K)	6258,7	-	-	-
μ^*	0,1	0,1 (0,2)	0,1	-
λ	0,75	3,26 (3,95)	3,31	-
T_C (K)	287,7	287,7 (287,7)	287,7	287,7
$\Delta(0)$ (meV)	46,05	67,64 (69,28)	68,94	-
R_Δ	3,71	5,46 (5,59)	5,56	-
$Z(T_0)$	1,74	3,56 (4,09)	3,48	-
$Z(T_C)$	1,75	4,26 (4,95)	2,69	-
$\frac{H_C(0)}{\sqrt{\rho(\varepsilon_F)}}$ (meV)	210,90	393,97	-	-
R_H	0,159	0,177	-	-
$\frac{\Delta C(T_C)}{k_B \rho(\varepsilon_F)}$ (meV)	524,21	2650,32	-	-
R_C	1,84	2,37	-	-

$\omega_{\text{ln}}/k_B = 1130$ K. Warto nadmienić, iż podobne wartości stosunku ω_{ln}/k_B (800–1600 K) uzyskano również dla H_2S , H_3S , LaH_{10} oraz YH_6 (Supl. V [154]). Wartości parametru $r = k_B T_C / \omega_{\text{ln}}$ dla układu C-S-H wynoszą odpowiednio: 0,04 dla $\lambda = 0,75$ oraz 0,25 dla $\lambda = 3,26$. Zatem odstępstwo od przewidywań teorii BCS, ze względu na efekty retardacyjne i silno-sprężeniowe, jest wyraźnie widoczne.

Górne pole krytyczne w temperaturze zera kelwinów oszacowano w oparciu o zależność [102]: $H_{C2}(0) = \eta(T_C) h_{C2}(0)$. Na podstawie danych eksperymentalnych [10] uzyskano $\eta(T_C) = T_C \left| \frac{dH_{C2}(T)}{dT} \right|_{T_C}$. Wartości $h_{C2}(0)$ obliczono zarówno dla *clean limit* (*cl*) oraz *dirty*

limit (*di*). W pierwszym przypadku skorzystano z zależności [102]:

$$h_{C_2}^{cl}(0) = 0,727 [1 - 2,7 [T_C/\omega_{ln}]^2 \ln(\omega_{ln}/20T_C)]. \quad (7.1)$$

Dla przypadku *di* podano dwa wyrażenia [102], które reprezentują granice, w jakich powinny mieścić się dane eksperymentalne:

$$h_{C_2}^{di(1)}(0) = 0,69 [1 - 1,5T_C/\omega_{ln} + 2 [T_C/\omega_{ln}]^2 \ln(\omega_{ln}/0,8T_C)] \quad (7.2)$$

oraz

$$h_{C_2}^{di(2)}(0) = 0,69 [1 - T_C/\omega_{ln} + 3,2 [T_C/\omega_{ln}]^2 \ln(\omega_{ln}/30T_C)]. \quad (7.3)$$

W oparciu o powyższe wzory uzyskano wyniki zebrane w tabeli 7.2. Wyraźnie widać, że dla pośredniego sprzężenia, teoretyczne wartości górnego pola krytycznego ($H_{C_2}^{di(1)}(0) = 80,79$ T oraz $H_{C_2}^{di(2)}(0) = 81,47$ T) jakościowo zgadzają się z danymi Snidera [10]: $H_{C_2}(0) = 85,34$ T (podejście WHH). Wynik ten nie budził zaskoczenia, ponieważ w przypadku pośredniego sprzężenia elektron-fonon, rezultaty uzyskane w oparciu o równania Eliashberga są porównywalne z wynikami średniopolewego modelu BCS i związanymi z nim modelami fenomenologicznymi. Niemniej jednak, jak już wcześniej wspomniano, metoda szacowania górnego pola krytycznego w oparciu o wyniki uzyskane w przypadku pośredniego sprzężenia, powinna zostać odrzucona ze względu na wymaganą anomalnie wysoką wartość logarytmicznej częstości fononowej. W obszarze silnego sprzężenia górne pole krytyczne obliczone dla granicy *cl* ma bardzo wysoką wartość 115 T. Trudno jednak przypuszczać, żeby ten przypadek realizował się w tak złożonym systemie jak C-S-H. Dla *dirty limit* teoria Eliashberga przewiduje szeroki zakres górnego pola krytycznego: od $\sim 27,5$ T do ~ 70 T.

Londonowską głębokość wnikania oszacowano zgodnie ze wzorem [164]:

$$\lambda_L(0) = 1935 (\Delta(0) \zeta(0))^{-3/2} (m_e/m_e^*). \quad (7.4)$$

Obliczone wartości $\lambda_L(0)$ zestawiono wraz z wartościami długości koherencji Pipparda $\zeta(0)$ oraz wartościami parametrów Ginzburga-Landaua κ w tabeli 7.3. Ostra zmiana oporu obserwowana eksperymentalnie dla C-S-H w temperaturze przejścia T_C wyraźnie sugeruje, że dla omawianego układu należy wziąć pod uwagę niską wartość parametru Ginzburga-Landaua rzędu 4.

Parametr Ginzburga-Landaua dla podejścia Eliashberga można również obliczyć bezpośrednio ze wzoru [102]:

$$\kappa = 1,2 [1 + 2,3 [T_C/\omega_{ln}]^2 \ln(\omega_{ln}/0,2T_C)]. \quad (7.5)$$

Tablica 7.2: Wartości górnego pola krytycznego dla układu C-S-H w stanie nadprzewodzącym ($p = 267$ GPa). Rezultaty otrzymane w oparciu o model CEE dla przypadków pośredniego i silnego sprzężenia elektron-fonon.

λ	ω_{ln}/k_B (K)	$h_{C_2}^{cl}(0)$	$H_{C_2}^{cl}(0)$ (T)	$h_{C_2}^{di(1)}(0)$	$H_{C_2}^{di(1)}(0)$ (T)	$h_{C_2}^{di(2)}(0)$	$H_{C_2}^{di(2)}(0)$ (T)
0,75	7150,5	0,72631	89,44	0,65603	80,79	0,66157	81,47
3,26	1130,5	0,93388	115	0,56886	70,0	0,22370	27,5

Tablica 7.3: Wartości ζ , λ_L oraz κ dla układu C-S-H ($p = 267$ GPa). Wyniki uzyskane przy użyciu modelu CEE dla przypadków pośredniego i silnego sprzężenia elektron-fonon.

λ	$\zeta^{di(1)}(0)$ (nm)	$\zeta^{di(2)}(0)$ (nm)	$\lambda_L^{di(1)}(0)$ (nm)	$\lambda_L^{di(2)}(0)$ (nm)	$\kappa^{di(1)}$	$\kappa^{di(2)}$
0,75	2,02	2,01	124,01	124,79	61,41	62,06
3,26	2,17	3,46	30,57	15,17	14,09	4,38

Wówczas dla wartości λ odpowiadającej silnemu sprzężeniu, otrzymano $\kappa = 1,73$. Wynik ten dobrze koreluje z parametrem Ginzburga-Landaua $\kappa = 4,38$ uzyskanym w ramach innego jakościowego podejścia (tabela 7.3).

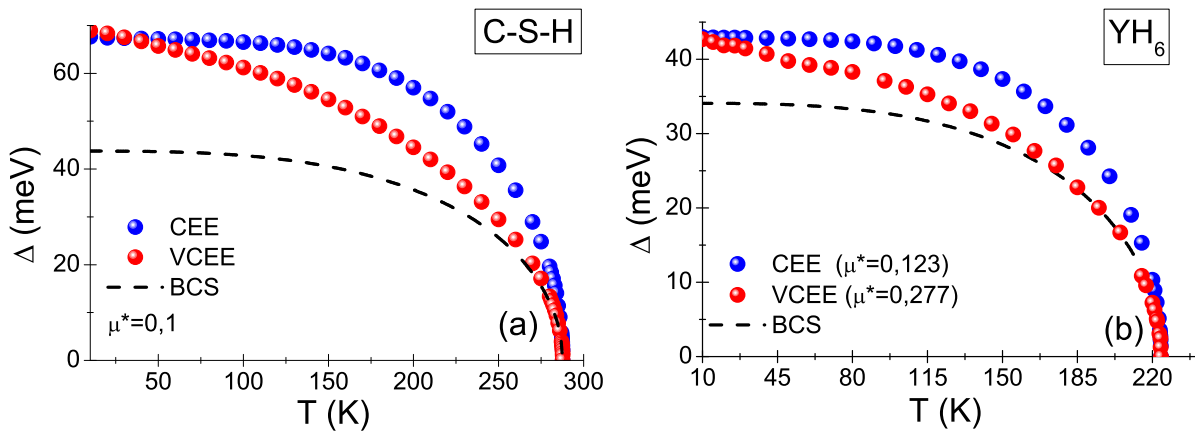
Przedstawiona analiza właściwości C-S-H jest zgodna z wynikami teoretycznymi (opartymi na metodzie DFT) uzyskanymi dla układów $C_1S_{15}H_{48}$ oraz $C_1S_{17}H_{54}$ [163]. Należy mieć również na uwadze, że we wszystkich układach bogatych w wodór z wysokim T_C , realizuje się tylko scenariusz silnego sprzężenia elektron-fonon (Supł. V [154]). Przykładowo, jak pokazano w rozdziale 6 niniejszej rozprawy doktorskiej, dla LaH_{10} stała sprzężenia elektron-fonon jest rzędu 2-3 [83, 114]. Natomiast dla H_3S wartość $\lambda \sim 2$ [74, 144]. Niedawno ogłoszono dane eksperymentalne dla kolejnego wysokotemperaturowego nadprzewodnika - układu YH_6 z $T_C = 224$ K przy 166 GPa [161]. Okazuje się, że szacunkowa

wartość stałej sprzężenia elektron-fonon dla YH_6 , także jest wysoka ($\lambda = 1,71$) [161]. W celach porównawczych przeprowadzono obliczenia w oparciu o klasyczne równania Eliashberga (CEE) i równania Eliashberga z poprawkami wierzchołkowymi (VCEE), a następnie sporządzono szczegółowy opis właściwości YH_6 (Supl. VII [154]).

W oparciu o przeprowadzone obliczenia i wzór (7.5) oszacowano również wartości parametru Ginzburga-Landaua dla wybranych nadprzewodników wysokotemperaturowych, uzyskując odpowiednio:

- $[\kappa]_{\text{LaH}_{10}} = 1,60$ ($T_C = 260$ K; $p = 190$ GPa),
- $[\kappa]_{\text{H}_3\text{S}} = 1,53$ ($T_C = 203$ K; $p = 155$ GPa),
- $[\kappa]_{\text{YH}_6} = 1,34$ ($T_C = 224$ K; $p = 166$ GPa).

Wartości te dobrze korelują z $\kappa = 1,73$ ($T_C = 287,7$ K; $p = 267$ GPa) otrzymanym dla układu C-S-H.



Rysunek 7.1: Temperaturowa zależność parametru porządku dla (a) C-S-H oraz (b) YH_6 . Wyniki uzyskano w oparciu o klasyczne równania Eliashberga (CEE) oraz równania Eliashberga z poprawkami wierzchołkowymi (VCEE). Kolorowe kule przedstawiają wyniki obliczeń numerycznych. Linie przerywane to prognozy BCS.

Istotnym jest, że w nadprzewodnikach wysokotemperaturowych bogatych w wodór temperaturowa zależność parametru porządku określona w formalizmie CEE wyraźnie różni się od przewidywań teorii BCS. Przykładowo można porównać ze sobą krzywe wyznaczone dla układów C-S-H oraz YH_6 (rysunek 7.1), czy LaH_{10} (rysunek 6.3). Dla obszaru pośrednich wartości temperatury istotne znaczenia mają poprawki wierzchołkowe do oddziaływania elektron-fonon, które zauważalnie obniżają wartości funkcji $\Delta(T)$ (rysunek 7.1 oraz rysunek 6.6). Niskotemperaturowa wartość parametru porządku $\Delta(0)$ dla C-S-H (przypadek silnego sprzężenia) mieści się w przedziale od 67,64 meV do 68,94 meV (tabela 7.1). Oznacza to, że bezwymiarowy stosunek $R_\Delta = 2\Delta(0)/k_B T_C$ wynosi od 5,46 do 5,56. Wpływ poprawek wierzchołkowych na masę efektywną elektronu w temperaturze

krytycznej jest istotny (m_e^* zmniejsza się z 4,26 m_e do 2,69 m_e). Bezwymiarowe parametry $R_H = T_C C^N(T_C) / H_C^2(0)$ oraz $R_C = \Delta C(T_C) / C^N(T_C)$ są równe odpowiednio 0,177 i 2,37. Biorąc powyższe pod uwagę stwierdzono, że układ C-S-H należy do rodziny nadprzewodników o dużej wartości stałej sprzężenia elektron-fonon.

W artykule [164] zwrócono uwagę, że dla wysokich wartości stałej sprzężenia elektron-fonon ($\lambda > 2$) formalizm Eliashberga może nie mieć zastosowania ze względu na tworzenie się polaronów. Jednak standardowe równania Eliashberga nie uwzględniają wszystkich mechanizmów, które mogą przyczynić się do zmniejszenia stałej sprzężenia. W szczególności pomijają efekty anharmoniczne, które powinny być uwzględniane w funkcji Eliashberga oraz w samej postaci równań [68]. Istotną rolę odgrywają również efekty wielociałowe, obniżające wartość λ , podczas gdy postać funkcji $\Delta(T)$ nie zmienia się (Supl. VIII [154]). Oznacza to, że stosowanie formalizmu Eliashberga jest z dużym prawdopodobieństwem wystarczające do prawidłowego określenia właściwości nadprzewodników wysokotemperaturowych bogatych w wodór.

7.4 Podsumowanie

Rozdział rozpoczęto od krótkiego wprowadzenia dotyczącego C-S-H oraz zaprezentowania rozumowania przeprowadzonego przez Hirscha i Marsiglio. Następnie podjęto próbę weryfikacji przyjętej argumentacji oraz przedstawiono istotne rezultaty obliczeń.

Przeprowadzona analiza wykazała, że stan nadprzewodzący w układzie C-S-H może być indukowany przez silne oddziaływanie elektron-fonon, tak jak ma to miejsce w przypadku nadprzewodników LaH₁₀, H₃S oraz YH₆. W przypadku wyżej wymienionych układów krzywe $\Delta(T)$ uzyskane w oparciu o równania Eliashberga pokrywają się z przewidywaniami modelu BCS jedynie w przedziałach temperatur zbliżonych do temperatury krytycznej. Przy niższych temperaturach wartości funkcji są znacząco wyższe. Dla C-S-H formalizm Eliashberga przewiduje, że wartość parametru Ginzburga-Landaua jest niska ($\kappa = 1,73$). Niskie wartości κ otrzymano również dla innych nadprzewodników wysokotemperaturowych: $[\kappa]_{\text{LaH}_{10}} = 1,60$, $[\kappa]_{\text{H}_3\text{S}} = 1,53$ oraz $[\kappa]_{\text{YH}_6} = 1,34$. Oznacza to, że wyniki eksperymentalne uzyskane dla związków bogatych w wodór nie są sprzeczne z teorią stanu nadprzewodzącego indukowanego przez oddziaływanie elektron-fonon. Przy czym konieczność przyjęcia niespotykanej wysokiej wartości stosunku $\omega_{\text{ln}}/k_B = 7150$ K, wyklucza realizację scenariusza pośredniego (lub słabego) sprzężenia elektron-fonon w układzie C-S-H. W rozdziale przedstawiono wyniki, na podstawie których można stwierdzić, że wnioski Hirscha i Marsiglio wynikające z faktu przeprowadzenia obliczeń przy wykorzystaniu wzorów słabego sprzężenia elektron-fonon są niewłaściwe. Nawiązując do formalizmu DFT-Eliashberga, należy podkreślić, że jest to podejście, które pozwala na prawidłowe przewidywanie właściwości stanu nadprzewodzącego jeszcze przed wykonaniem pomiarów eksperymentalnych.

Podsumowanie wyników zawartych w rozprawie doktorskiej

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej była analiza stanu nadprzewodzącego indukującego się w metalicznym wodorze oraz innych układach wodorowanych takich jak: H_2S , H_5S_2 , H_4S_3 , LaH_{10} oraz C-S-H.

Przegląd literatury przedmiotu (któremu poświęcony jest rozdział pierwszy) oraz przedstawiony w rozdziale drugim formalizm umożliwiający wyznaczenie właściwości fizycznych molekuly wodoru poddanej działaniu siły zewnętrznej, pozwoliły wypracować priorytety badań przedstawionych w niniejszej rozprawie. W szczególności treści zaprezentowane w rozdziale drugim stały się bazą do pełnego zrozumienia rezultatów uzyskanych dla modelu dwóch skompresowanych płaszczyzn wodorowych opisanych w dysertacji.

Ostatni podrozdział każdego z rozdziałów 3 do 7 stanowi konkluzję otrzymanych wyników. Właściwości termodynamiczne stanu nadprzewodzącego określono w ramach formalizmu Eliashberga. Przeprowadzone badania doprowadziły do następujących wniosków:

Rozdział trzeci w odniesieniu do metalicznego wodoru:

1. Nawęzłowe (U) i międzywęzłowe (K) korelacje elektronowe odgrywają znaczącą rolę, nieuwzględnienie ich w rozważaniach skutkuje przeszacowaniem wartości T_C .
2. Pominięcie w analizie nieklasycznych funkcji sprzężenia elektron-fonon (g_{U_0} oraz g_{K_0}) prowadzi do zaniżenia wartości temperatury krytycznej w analizowanym układzie (podejście harmoniczne).
3. W badanym układzie potencjalnie może indukować się stan nadprzewodzący: o maksymalnej wartości temperatury krytycznej wynoszącej ~ 200 K ($F = 3 \text{ Ry}/a_0$ do $F = 20 \text{ Ry}/a_0$) w przybliżeniu harmonicznym oraz 84 K ($F = 3 \text{ Ry}/a_0$) w bardziej dokładnym podejściu anharmonicznym.
4. W analizowanym zakresie wartości siły F (od $F = 3 \text{ Ry}/a_0$ do $F = 50 \text{ Ry}/a_0$) stała sprzężenia elektron-fonon przyjmuje niewysokie wartości. Dla większych kompresji wartości λ sytuują się w granicy słabego sprzężenia elektron-fonon.

5. Deparujące korelacje elektronowe przyjmują stosunkowo niskie wartości, ich prawidłowo dobrana wartość istotnie obniża wartość temperatury krytycznej uzyskanej dla $\mu^* = 0,1$.
6. Obliczone parametry termodynamiczne stanu nadprzewodzącego w wodorze przyjmują wartości nieznacznie odbiegające od wartości przewidywanych przez średniopolową teorię BCS, pomimo wysokiego T_C .
7. W wyniku przeprowadzonej krytycznej analizy zagadnienia stwierdzono, że indukcja stanu nadprzewodzącego w metalicznym wodorze o wartości T_C porównywalnej do temperatury pokojowej nie jest możliwa.

Rozdział czwarty w odniesieniu do heksaborku itru:

1. Układ YB_6 dobrano jako przykładowy w oparciu, o który przeprowadzono analizę parametrów fazy nadprzewodzącej. Celem przedmiotowych rozważań było zaprezentowanie klasycznego elektronowo-fononowego formalizmu Eliashberga, który stosowano w badaniach przedstawionych w kolejnych rozdziałach 5, 6, 7. Niżej przedłożono wnioski dla YB_6 , niemniej jednak dla potrzeb dysertacji największe znaczenie ma sama metoda analizy w oparciu o równania Eliashberga.
2. Stan nadprzewodzący indukujący się w YB_6 charakteryzuje się stosunkowo niską wartością temperatury krytycznej: $T_C(\mu^*) \in \{9,5; 7,9\}$ K w zależności od wybranej wartości pseudopotencjału kulombowskiego ($\mu^* \in \{0,1; 0,2\}$), częstość odcięcia $\omega_c = 5\Omega_{\max}$.
3. Z uwagi na znaczne efekty silno-sprężeniowe oraz efekty retardacyjne własności termodynamiczne odbiegają od przewidywań modelu BCS.
4. Odchylenia parametrów termodynamicznych od wyników teorii BCS wykazano obliczając bezwymiarowe stosunki: $R_\Delta(\mu^*) \in \{4,48; 4,35\}$, $R_C(\mu^*) \in \{2,62; 2,55\}$ i $R_H(\mu^*) \in \{0,146; 0,157\}$ oraz $r(\mu^*) \in \{0,12; 0,1\}$ dla $\mu^* \in \{0,1; 0,2\}$. Teoria BCS przewiduje: $R_\Delta = 3,53$, $R_C = 1,43$, $R_H = 0,168$ oraz $r = 0$.

Rozdział piąty w odniesieniu do:

- H_5S_2 :

1. Analizę przeprowadzono w oparciu o rozwiązania równań Eliashberga: schemat CEE (nie uwzględniający poprawek wierzchołkowych) oraz schemat VCEE (uwzględniający poprawki wierzchołkowe najniższego rzędu do oddziaływania elektron-fonon). Przyjęto $T_C = 36$ K ($p = 112$ GPa). W obu przypadkach obliczenia wykazały anomalnie wysokie wartości pseudopotencjału kulombowskiego: $[\mu^*(\omega_c^{(1)})]_{CEE} = 0,402$ oraz $[\mu^*(\omega_c^{(1)})]_{VCEE} = 0,589$ dla $\omega_c^{(1)} = 3\omega_D$.

Zwiększenie częstości odcięcia do $\omega_c^{(2)} = 10\omega_D$ wywołało wzrost wartości μ^* (np. $[\mu^*(\omega_c^{(1)})]_{VCEE} = 1,241$).

2. Parametru μ^* nie można wiązać jedynie z deparującymi korelacjami kulombowskimi. Powinno się go traktować jako efektywny parametr dopasowania modelu do danych eksperymentalnych.
3. Mało prawdopodobnym wydaje się, by niskotemperaturowy stan nadprzewodzący wysokociśnieniowego układu siarka-wodór indukował się w strukturze związku H_5S_2 .
4. Poprawki wierzchołkowe znacznie zmieniają termodynamikę stanu nadprzewodzącego w zakresie niskich temperatur, natomiast stają się mało istotne w pobliżu T_C .
5. Wyliczono wartości R_Δ w schemacie CEE (3,77) i w schemacie VCEE (4,85). Dla obu schematów $R_C = 1,693$ oraz $r = 0,0401$. Rezultaty te potwierdzają, że stan nadprzewodzący indukujący się w H_5S_2 nie jest typu BCS.

- H_2S :

1. Odtworzenie eksperymentalnej zależności temperatury krytycznej od ciśnienia nie wymaga anomalnie wysokiej wartości pseudopotencjału kulombowskiego. Sugeruje to, że doświadczalnie zaobserwowano stan nadprzewodzący w układzie H_2S , który jest kinetycznie chroniony w próbkach przygotowanych w niskiej temperaturze.
2. Wartości bezwymiarowych stosunków R_Δ i R_C są zbliżone do obliczonych w schemacie CEE dla H_5S_2 . W szczególności: $R_\Delta = 3,67$ oraz $R_C = 1,63$, $r = 0,0362$ - stan nadprzewodzący indukujący się w H_2S nie jest typu BCS.

- H_4S_3 :

1. Stan nadprzewodzący charakteryzuje się bardzo niską wartością temperatury krytycznej $T_C = 2,2$ K dla $\mu^* = 0,13$ ($p = 140$ GPa).
2. Uzyskano: $R_\Delta = 3,53$, $R_C = 1,43$, $r = 0,0014$ - stan nadprzewodzący indukujący się w układzie H_4S_3 jest typu BCS.
3. Stan nadprzewodzący H_4S_3 nie może być utożsamiany z obserwowaną eksperymentalnie niskotemperaturową fazą nadprzewodzącą wysokociśnieniowego układu siarka-wodór.

Rozdział szósty w odniesieniu do:

- LaH₁₀:

1. Stan nadprzewodzący charakteryzuje się silnym sprzężeniem elektron-fonon. Uzyskano odpowiednio dla ciśnienia $p_a = 150$ GPa, $T_C^a = 215$ K oraz dla $p_b = 190$ GPa, $T_C^b = 260$ K w schemacie CEE: $\lambda_a = 2,187$ i $\lambda_b = 2,818$, w schemacie VCEE: $\lambda_b = 2,77$.
2. Poprawki wierzchołkowe wyraźnie zaniżają wartości funkcji $\Delta(T)$ w przedziale temperatur od około 50 K do około 250 K. Poza wskazanym zakresem ich znaczenie jest pomijalne.
3. Uzyskano: w schemacie CEE: $R_\Delta^a = 4,91$ oraz $R_\Delta^b = 5,25$, $R_C^a = 3,51$ i $R_C^b = 3,75$, $R_H^a = 0,117$ i $R_H^b = 0,113$ oraz w schemacie VCEE $R_\Delta^b = 5,33$.
4. Stan nadprzewodzący indukujący się w LaH₁₀ nie jest typu BCS.

- La _{δ} X_{1- δ} H₁₀:

1. Odpowiednie domieszkowanie układu może prowadzić do indukcji stanu nadprzewodzącego w temperaturze pokojowej.
2. Właściwe dobranie dodatkowego pierwiastka do układu o budowie typu LaXH wpływa korzystnie na wzrost wartości temperatury krytycznej (górne oszacowania T_C : 288 K i 315 K, odpowiednio dla ciśnień 150 GPa i 190 GPa). Ma to ogromne znaczenie praktyczne.
3. Obliczenia numeryczne przewidują możliwy wzrost temperatury krytycznej dla LaScH w stosunku do wartości T_C dla LaH₁₀ o około 52 K (150 GPa) lub 34 K (190 GPa). W przypadku LaYH odpowiednio: T_C większą o 32 K dla 150 GPa oraz T_C większą o 14 K dla 190 GPa.
4. Wyniki obliczeń zamieszczone w niniejszym opracowaniu mogą być inspiracją do dalszych badań DFT oraz mogą one stanowić dobrą bazę do przeprowadzenia odpowiednich pomiarów eksperymentalnych.
5. Istnieje potrzeba przeprowadzenia dalszych obliczeń uwzględniających anharmoniczność układu fononowego oraz nieliniowych interakcji elektron-fonon.

Rozdział siódmy w odniesieniu do układu C-S-H:

1. Maksymalną wartość $T_C = 287,7 \pm 1,2$ K zaobserwowano przy 267 ± 10 GPa.
2. Stan nadprzewodzący w układzie C-S-H może być indukowany przez silne oddziaływanie elektron-fonon, tak jak w przypadku nadprzewodników LaH₁₀, H₃S oraz YH₆.
3. Wysoka wartość $\omega_{\text{ln}}/k_B = 7150$ K, wyklucza realizację scenariusza pośredniego (lub słabego) sprzężenia elektron-fonon w C-S-H.

4. Wartości bezwymiarowych stosunków R_Δ , R_C oraz R_H znacznie odbiegają od przewidywań średniopolewego modelu BCS.
5. Poprawki wierzchołkowe do oddziaływania elektron-fonon zauważalnie obniżają wartości funkcji $\Delta(T)$ w zakresie od ~ 50 K do ~ 275 K.
6. Formalizm Eliashberga sugeruje niską wartość parametru Ginzburga-Landaua: $[\kappa]_{\text{C-S-H}} = 1,73$. Podobnie jak dla innych nadprzewodników wysokotemperaturowych zawierających wodór: $[\kappa]_{\text{LaH}_{10}} = 1,60$, $[\kappa]_{\text{H}_3\text{S}} = 1,53$, $[\kappa]_{\text{YH}_6} = 1,34$.
7. Wyniki eksperymentalne otrzymane dla układów bogatych w wodór nie są sprzeczne z teorią stanu nadprzewodzącego indukowanego przez oddziaływanie elektron-fonon.
8. Wnioski Hirscha i Marsiglio wynikające z faktu przeprowadzenia obliczeń przy wykorzystaniu wzorów słabego sprzężenia elektron-fonon są niewłaściwe.

Konkludując uzyskane wyniki w ramach rozprawy doktorskiej można stwierdzić, że oddziaływanie elektron-fonon w związkach wysokociśnieniowych zawierających wodór może indukować stan nadprzewodzący w temperaturze pokojowej. Moim zdaniem w następnym etapie badań należy skoncentrować się na opracowaniu sposobu obniżenia wartości ciśnienia zewnętrznego. Potencjalnie umożliwiłoby to uzyskanie materiałów nadprzewodzących zdolnych do wykorzystania przemysłowego.

Bibliografia

- [1] H. K. Onnes. The resistance of pure mercury at helium temperatures. *Communications Physical Laboratory of the University of Leiden* **12**, 120 (1911).
- [2] 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).
- [3] N. W. Ashcroft. Hydrogen dominant metallic alloys: high temperature superconductors? *Physical Review Letters* **92**, 187002 (2004).
- [4] A. P. Drozdov, M. I. Eremets, I. A. Troyan. Conventional superconductivity at 190 K at high pressures. *arXiv:1412.0460* (2014).
- [5] A. P. Drozdov, M. I. Eremets, 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).
- [6] N. W. Ashcroft. Metallic hydrogen: a high-temperature superconductor? *Physical Review Letters* **21**, 1748 (1968).
- [7] A. P. Drozdov, V. S. Minkov, S. P. Besedin, P. P. Kong, M. A. Kuzovnikov, D. A. Knyazev, M. I. Eremets. Superconductivity at 215 K in lanthanum hydride at high pressures. *arXiv:1808.07039* (2018).
- [8] A. P. Drozdov, et al. Superconductivity at 250 K in lanthanum hydride under high pressures. *Nature* **569**, 528 (2019).
- [9] M. Somayazulu, M. Ahart, A. K. Mishra, Z. M. Geballe, M. Baldini, Y. Meng, V. V. Struzhkin, R. J. Hemley. Evidence for Superconductivity above 260 K in Lanthanum Superhydride at Megabar Pressures. *Physical Review Letters* **122**, 027001 (2019).
- [10] E. Snider, N. Dasenbrock-Gammon, R. McBride, M. Debessai, H. Vindana, K. Venkatasamy, K. V. Lawler, A. Salamat, R. P. Dias. Room-temperature superconductivity in a carbonaceous sulfur hydride. *Nature* **586**, 373 (2020).
- [11] T. W. Barbee, A. Garcia, M. L. Cohen. First-principles prediction of high-temperature superconductivity in metallic hydrogen. *Nature* **340**, 369 (1989).
- [12] 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).

-
- [13] 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).
- [14] Y. Yan, J. Gong, Y. Liu. Ab initio studies of superconductivity in monatomic metallic hydrogen under high pressure. *Physics Letters A* **375**, 1264 (2011).
- [15] J. M. McMahon, M. A. Morales, C. Pierleoni, D. M. Ceperley. The properties of hydrogen and helium under extreme conditions. *Reviews of Modern Physics* **84**, 1607 (2012).
- [16] C. Narayana, H. Luo, J. Orloff, A. L. Ruoff. Solid hydrogen at 342 GPa: no evidence for an alkali metal. *Nature* **393**, 46 (1998).
- [17] P. Loubeyre, F. Occelli, R. Letoullec. Optical studies of solid hydrogen to 320 GPa and evidence for black hydrogen. *Nature* **416**, 613 (2002).
- [18] R. Szcześniak, M. W. Jarosik. Strong-coupling description of the high-temperature superconductivity in the molecular hydrogen. *Acta Physica Polonica A* **121**, 841 (2012).
- [19] M. I. Eremets, I. A. Trojan. Conductive dense hydrogen. *Nature Materials* **10**, 927 (2011).
- [20] H. K. Mao, R. J. Hemley. Ultrahigh-pressure transitions in solid hydrogen. *American Physical Society* **66**, 671 (1994).
- [21] Y. Akahama, H. Kawamura, H. Niaro, Y. Ohishi, K. Takemura. Raman scattering and x-ray diffraction experiments for phase III of solid hydrogen. *Journal of Physics: Conference Series* **215**, 012056 (2000).
- [22] 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).
- [23] 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).
- [24] J. M. McMahon, D. M. Ceperley. High-temperature superconductivity in atomic metallic hydrogen. *Physical Review B* **84**, 144515 (2011).
- [25] R. Szcześniak, M. W. Jarosik. Specific heat and thermodynamic critical field for the molecular metallic hydrogen. *Physica B* **406**, 3493 (2011).
- [26] 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).
- [27] 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).
- [28] R. Szcześniak, E. A. Drzazga. Multigap superconducting state in molecular metallic hydrogen. *Solid State Sciences* **19**, 167 (2013).
- [29] A. P. Durajski, R. Szcześniak, A. M. Duda. High temperature superconducting properties of atomic hydrogen at 802 GPa. *Solid State Communications* **195**, 55 (2014).
- [30] R. Szcześniak, A. M. Duda, E. A. Drzazga. Final state of thermal evolution of Jupiter-type planet. *Physica C* **501**, 7 (2014).
- [31] E. Wigner, H. B. Huntington. On the possibility of a metallic modification of hydrogen. *The Journal of Chemical Physics* **3**, 764 (1935).
- [32] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer. Microscopic theory of superconductivity. *Physical Review* **106**, 162 (1957).
- [33] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer. Theory of superconductivity. *Physical Review* **108**, 1175 (1957).
- [34] R. Parr, W. Yang. *Density-functional theory of atoms and molecules* (Oxford University Press, New York, Oxford, 1989).
- [35] L. Piela. *Idee chemii kwantowej* (Wydawnictwo Naukowe PWN, 2003).
- [36] M. Stadele, R. M. Martin. Metallization of molecular hydrogen: predictions from exact-exchange calculations. *Physical Review Letters* **84**, 6070 (2000).
- [37] H. J. Choi, M. L. Cohen, S. G. Louie. Anisotropic Eliashberg theory of MgB₂: T_C, isotope effects, superconducting energy gaps, quasiparticles, and specific heat. *Physica C* **385**, 66 (2003).
- [38] E. J. Nicol, J. P. Carbotte. Properties of the superconducting state in a two-band model. *Physical Review B* **71**, 054501 (2005).
- [39] O. V. Dolgov, A. A. Golubov. Strong electron-phonon interaction in multiband superconductors. *Physical Review B* **77**, 214526 (2008).
- [40] R. Szcześniak, M. W. Jarosik. Properties of the superconducting state in molecular metallic hydrogen under pressure at 347 GPa. *Physica B* **406**, 2235 (2011).
- [41] V. Natoli, R. M. Martin, D. M. Ceperley. Crystal structure of atomic hydrogen. *Physical Review Letters* **70**, 1952 (1993).
- [42] K. A. Johnson, N. W. Ashcroft. Structure and bandgap closure in dense hydrogen. *Nature* **403**, 632 (2000).
- [43] C. J. Pickard, R. J. Needs. Structure of phase III of solid hydrogen. *Nature Physics* **3**, 473 (2007).
- [44] E. G. Maksimov, D. Y. Savrasov. Lattice stability and superconductivity of the

- metallic hydrogen at high pressure. *Solid State Communications* **119**, 569 (2001).
- [45] A. M. Duda. *Nadprzewodnictwo o wysokich wartościach temperatury krytycznej w ramach formalizmu Eliashberga*. Rozprawa doktorska, Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie (2016).
- [46] W. L. McMillan. Transition temperature of strong-coupled superconductors. *Physical Review* **167**, 331 (1968).
- [47] L. G. Caron. Low-temperature thermostatics of face-centered-cubic metallic hydrogen. *Physical Review B* **9**, 5025 (1974).
- [48] B. Militzer, F. Soubiran, S. M. Wahl, W. Hubbard. Understanding Jupiter's interior. *Journal of Geophysical Research: Planets* **121**, 1552 (2016).
- [49] G. M. Eliashberg. Interactions between electrons and lattice vibrations in a superconductor. *Soviet Physics JETP-USSR* **11**, 966 (1960).
- [50] L. L. N. Laboratory. Aparatura w Livermore Lawrence National Laboratory. URL <http://archiwum.wiz.pl/images/duze/1997/01/97011401.JPG>.
- [51] S. T. Weir, A. C. Mitchell, W. J. Nellis. Metallization of fluid molecular hydrogen at 140 GPa (1.4 Mbar). *Physical Review Letters* **76**, 1860 (1996).
- [52] W. B. Hubbard, M. Lampe. Thermal conduction by electrons in stellar matter. *Astrophysical Journal Supplement Series* **18**, 297 (1969).
- [53] D. J. Stevenson, E. E. Salpeter. The phase diagram and transport properties for hydrogen-helium fluid planets. *Astrophysical Journal Supplement Series* **35**, 221 (1977).
- [54] W. J. Nellis, A. L. Ruoff, I. F. Silvera. Has metallic hydrogen been made in a diamond anvil cell? *pre-print: arXiv:1201.0407* (2012).
- [55] R. P. Dias, I. F. Silvera. Observation of the Wigner-Huntington transition to metallic hydrogen. *Science* **355**, 715 (2017).
- [56] D. Castelvichi. Hydrogen yet to prove it's metal. *Nature* **542**, 17 (2017).
- [57] X.-D. Liu, P. Dalladay-Simpson, R. T. Howie, B. Li, E. Gregoryanz. Comment on *Observation of the Wigner-Huntington transition to metallic hydrogen*. *Science* **357**, eaan2286 (2017).
- [58] Y. Li, J. Hao, H. Liu, Y. Li, Y. Ma. The metallization and superconductivity of dense hydrogen sulfide. *The Journal of Chemical Physics* **140**, 174712 (2014).
- [59] A. P. Durajski, R. Szcześniak, Y. Li. Non-BCS thermodynamic properties of H₂S superconductor. *Physica C* **515**, 1 (2015).
- [60] S. Endo, A. Honda, S. Sasaki, H. Shimizu, O. Shimomura, T. Kikegawa. High-pressure phase of solid hydrogen sulfide. *Physical Review B* **54**, R717(R) (1996).
- [61] H. Fujihisa, H. Yamawaki, M. Sakashita, K. Aoki, S. Sasaki, H. Shimizu. Structures

- of H₂S: Phases I' and IV under high pressure. *Physical Review B* **57**, 2651 (1998).
- [62] R. Rousseau, M. Boero, M. Bernasconi, M. Parrinello, K. Terakura. Ab initio Simulation of Phase Transitions and Dissociation of H₂S at High Pressure. *Physical Review Letters* **85**, 1254 (2000).
- [63] M. Sakashita, H. Fujihisa, H. Yamawaki, K. Aoki. Molecular Dissociation in Deuterium Sulfide under High Pressure: Infrared and Raman Study. *Journal of Physical Chemistry A* **104**, 8838 (2000).
- [64] H. Fujihisa, H. Yamawaki, M. Sakashita, A. Nakayama, T. Yamada, K. Aoki. Molecular dissociation and two low-temperature high-pressure phases of H₂S. *Physical Review B* **69**, 214102 (2004).
- [65] M. Sakashita, H. Yamawaki, H. Fujihisa, K. Aoki, S. Sasaki, H. Shimizu. Pressure-Induced Molecular Dissociation and Metallization in Hydrogen-Bonded H₂S Solid. *Physical Review Letters* **79**, 1082 (1997).
- [66] T. Kume, Y. Fukaya, S. Sasaki, H. Shimizu. High pressure ultraviolet-visible-near infrared study of colored solid hydrogen sulfide. *Review of Scientific Instruments* **73**, 2355 (2002).
- [67] T. Ishikawa, A. Nakanishi, K. Shimizu, H. Katayama-Yoshida, T. Oda, N. Suzuki. Superconducting H₅S₂ phase in sulfur-hydrogen system under highpressure. *Scientific Reports* **6**, 23160 (2016).
- [68] I. Errea, M. Calandra, C. J. Pickard, J. N. Richard, J. Needs, Y. Li, H. Liu, Y. Zhang, Y. Ma, F. Mauri. High-Pressure Hydrogen Sulfide from First Principles: A Strongly Anharmonic Phonon-Mediated Superconductor. *Physical Review Letters* **114**, 157004 (2015).
- [69] I. Errea, M. Calandra, C. J. Pickard, J. R. Nelson, R. J. Needs, Y. Li, H. Liu, Y. Zhang, Y. Ma, F. Mauri. Quantum hydrogen-bond symmetrization in the superconducting hydrogen sulfide system. *Nature* **532**, 81 (2016).
- [70] Y. Li, et al. Dissociation products and structures of solid H₂S at strong compression. *Physical Review B* **93**, 020103(R) (2016).
- [71] D. Duan, X. Huang, F. Tian, D. Li, H. Yu, Y. Liu, Y. Ma, B. Liu, T. Cui. Pressure-induced decomposition of solid hydrogen sulfide. *Physical Review B* **91**, 180502(R) (2015).
- [72] N. Bernstein, C. S. Hellberg, M. D. Johannes, I. I. Mazin, M. J. Mehl. What superconducts in sulfur hydrides under pressure and why. *Physical Review B* **91**, 060511(R) (2015).
- [73] M. Einaga, M. Sakata, T. Ishikawa, K. Shimizu, M. I. Eremets, A. P. Drozdov, I. A. Troyan, N. Hirao, Y. Ohishi. Crystal structure of the superconducting phase of sulfur hydride. *Nature Physics* **12**, 835 (2016).

-
- [74] 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 $(\text{H}_2\text{S})_2\text{H}_2$ with high- T_C superconductivity. *Scientific Reports* **4**, 6968 (2014).
- [75] A. P. Durajski. Quantitative analysis of nonadiabatic effects in dense H_3S and PH_3 superconductors. *Scientific Reports* **6**, 38570 (2016).
- [76] W. Sano, T. Koretsune, T. Tadano, R. Akashi, R. Arita. Effect of van Hove singularities on high- T_C superconductivity in H_3S . *Physical Review B* **93**, 094525 (2016).
- [77] F. Wei, W. Jiang-Long, Z. Liang-Jian, Z. Zhi. Non-adiabatic effects of superconductor silane under high pressure. *Chinese Physics Letter* **27**, 087402 (2010).
- [78] A. P. Durajski, R. Szczyński. First-principles study of superconducting hydrogen sulfide at pressure up to 500 GPa. *Scientific Reports* **7**, 4473 (2017).
- [79] R. Szczyński, A. P. Durajski. Unusual sulfur isotope effect and extremely high critical temperature in H_3S superconductor. *Scientific Reports* **8**, 6037 (2018).
- [80] F. Peng, Y. Sun, C. J. Pickard, R. J. Needs, Q. Wu, Y. Ma. Hydrogen Clathrate Structures in Rare Earth Hydrides at High Pressures: Possible Route to Room-Temperature Superconductivity. *Physical Review Letters* **119**, 07001 (2017).
- [81] Y. Fu, X. Du, L. Zhang, F. Peng, M. Zhang, C. J. Pickard, R. J. Needs, D. J. Singh, W. Zheng, Y. Ma. High-Pressure Phase Stability and Superconductivity of Pnictogen Hydrides and Chemical Trends for Compressed Hydrides. *Chemistry of Materials* **28**, 1746 (2016).
- [82] Y. Xie, Q. Li, A. R. Oganov, H. Wang. Superconductivity of lithium-doped hydrogen under high pressure. *Acta Crystallographica Section C Structural Chemistry* **70**, 104 (2014).
- [83] I. A. Kruglov, D. V. Semenov, H. Song, R. Szczyński, I. A. Wrona, R. Akashi, M. M. D. Esfahani, D. Duan, T. Cui, A. G. Kvashnin, A. R. Oganov. Superconductivity of LaH_{10} and LaH_{16} : new twists of the story. *Physical Review B* **101**, 024508 (2020).
- [84] L. Schlapbach, A. Züttel. Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature* **414**, 353 (2001).
- [85] L. Sobczyk, A. Kisza. *Chemia fizyczna dla przyrodników* (Warszawa, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, 1977).
- [86] M. Born, R. Oppenheimer. On the quantum theory of molecules. *Annalen der Physik* **389**, 457 (1927).
- [87] M. Born, V. A. Fock. Beweis des Adiabatenatzes. *Zeitschrift für Physik A* **51**, 165 (1928).
- [88] J. Spałek, R. Podsiadły, W. Wójcik, A. Rycerz. Optimization of single-particle basis for exactly soluble models of correlated electrons. *Physical Review B* **61**, 15676

- (2000).
- [89] A. P. Kądziaława, A. Bielas, M. Acquarone, A. Biborski, M. M. Maśka, J. Spałek. H₂ and (H₂)₂ molecules with an ab initio optimization of wave functions in correlated state: electron-proton couplings and intermolecular microscopic parameters. *New Journal of Physics* **16**, 123022 (2014).
- [90] W. Kołos, L. Wolniewicz. Accurate Adiabatic Treatment of the Ground State of the Hydrogen Molecule. *The Journal of Chemical Physics* **41**, 3663 (1964).
- [91] W. Kołos, L. Wolniewicz. Improved Theoretical Ground State Energy of the Hydrogen Molecule. *The Journal of Chemical Physics* **49**, 404 (1968).
- [92] M. Kostrzewa, A. P. Durajski, J. K. Kalaga, R. Szczęśniak. Thermodynamic properties of the superconducting state in metallic hydrogen: electronic correlations, non-conventional electron-phonon couplings and the anharmonic effects. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* (2020). URL <https://doi.org/10.1007/s10948-020-05781-y>.
- [93] R. Szczęśniak, M. W. Jarosik. The superconducting state in metallic hydrogen under pressure at 2000 GPa. *Solid State Communications* **149**, 2053 (2009).
- [94] K. Elk, W. Gasser. *Die Methode der Greenschen Funktionen in der Festkörperphysik* (Akademie - Verlag, 1979).
- [95] H. Fröhlich. Interaction of electrons with lattice vibrations. *Proceedings of the Royal Society of London A* **215**, 291 (1952).
- [96] Y. Nambu. Quasi-Particles and Gauge Invariance in the Theory of Superconductivity. *Physical Review* **117**, 648 (1960).
- [97] G. Iadonisi, J. R. Schrieffer, M. L. Chiofalo. *Models and Phenomenology for Conventional and High-temperature Superconductivity* (IOS Press, 1998).
- [98] M. Abramowitz, I. A. Stegun (eds.). *Handbook of mathematical functions with formulas, graphs, and mathematical tables* (New York: Dover Publications, 1970).
- [99] B. Gleichgewicht. *Algebra* (Oficyna Wydawnicza GiS, Wrocław, 2004).
- [100] W. Pauli. Zur Quantenmechanik des magnetischen Elektrons. *Zeitschrift für Physik* **43**, 601 (1927).
- [101] A. L. Fetter, J. D. Walecka. *Quantum Theory of Many-Particle Systems* (McGraw-Hill Book Company, 1971).
- [102] J. P. Carbotte. Properties of boson-exchange superconductors. *Reviews of Modern Physics* **62**, 1027 (1990).
- [103] P. Morel, P. W. Anderson. Calculation of the superconducting state parameters with retarded electron-phonon interaction. *Physical Review* **125**, 1263 (1962).
- [104] P. B. Allen, R. C. Dynes. Transition temperature of strong-coupled superconductors

- reanalyzed. *Physical Review B* **12**, 905 (1975).
- [105] B. Mitrovic, H. G. Zarate, J. P. Carbotte. The ratio $\frac{2\Delta_0}{k_B T_C}$ within Eliashberg theory. *Physical Review B* **29**, 184 (1984).
- [106] F. Marsiglio, J. P. Carbotte. Strong-coupling corrections to Bardeen-Cooper-Schrieffer ratios. *Physical Review B* **33**, 6141 (1986).
- [107] P. Giannozzi, et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter* **21**, 395502 (2009).
- [108] P. Giannozzi, et al. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *Journal of Physics: Condensed Matter* **29**, 465901 (2017).
- [109] I. F. Silvera, R. P. Dias. Response to Comment on *Observation of the Wigner-Huntington transition to metallic hydrogen*. *Science* **357**, eaan1215 (2017).
- [110] 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).
- [111] R. Szcześniak, M. W. Jarosik, D. Szcześniak. Pressure-induced superconductivity in the fcc phase of lithium: strong-coupling approach. *Physica B* **405**, 4897 (2010).
- [112] 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).
- [113] B. Wiendlocha, R. Szcześniak, A. P. Durajski, M. Muras. Pressure effects on the unconventional superconductivity of noncentrosymmetric LaNiC₂. *Physical Review B* **94**, 134517 (2016).
- [114] M. Kostrzewa, K. M. Szcześniak, A. P. Durajski, R. Szcześniak. From LaH₁₀ to room-temperature superconductors. *Scientific Reports* **10**, 1592 (2020).
- [115] A. M. Bujak, K. A. Szewczyk, M. Kostrzewa, K. M. Szcześniak, M. A. Sowińska. Influence of strong-coupling and retardation effects on superconducting state in YB₆ compound. *Physica B: Condensed Matter* **546**, 44 (2018).
- [116] 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).
- [117] J. P. Carbotte, F. Marsiglio. Electron-Phonon Superconductivity. W *The Physics of Superconductors* (eds. K. H. Bennemann & J. B. Ketterson) (Springer Berlin Heidelberg, 2003).
- [118] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu. Superconductivity at 39 K in magnesium diboride. *Nature* **410**, 63 (2001).
- [119] B. T. Matthias, T. H. Geballe, K. Andres, E. Corenzwit, G. W. Hull, J. P. Maita. Superconductivity and Antiferromagnetism in Boron-Rich Lattices. *Science* **159**, 530 (1968).

-
- [120] C. Buzea, T. Yamashita. Review of the superconducting properties of MgB_2 . *Superconductor Science and Technology* **14**, R115 (2001).
- [121] P. Szabó, J. Girovský, Z. Pribulová, J. Kačmarčík, T. Mori, P. Samuely. Point-contact spectroscopy of the phononic mechanism of superconductivity in YB_6 . *Superconductor Science and Technology* **26**, 045019 (2013).
- [122] S. Gabáni, I. Takáčová, G. Pristáš, E. Gažo, K. Flachbart, T. Mori, D. Braithwaite, M. Míšek, K. V. Kamenev, M. Hanfland, P. Samuely. High-pressure effect on the superconductivity of YB_6 . *Physical Review B* **90**, 045136 (2014).
- [123] R. Lortz, Y. Wang, U. Tutsch, S. Abe, C. Meingast, P. Popovich, W. Knafo, N. Shitsevalova, Y. B. Paderno, A. Junod. Superconductivity mediated by a soft phonon mode: Specific heat, resistivity, thermal expansion and magnetization of YB_6 . *Physical Review B* **73**, 024512 (2006).
- [124] R. Kadono, S. Kuroiwa, J. Akimitsu, A. Koda, K. Ohishi, W. Higemoto, S. Otani. Microscopic properties of vortex states in YB_6 probed by muon spin rotation. *Physical Review B* **76**, 094501 (2007).
- [125] H. Bergman, G. Czack, H. Hein, S. Ruprecht, U. Vetter (eds.). *Compounds with Boron: System Number 39* (Vol. C11a of Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. Sc, Y, La-Lu Rare Earth Elements, Springer-Verlag, Berlin, 1990).
- [126] Z. Fisk, P. H. Schmidt, L. D. Longinotti. Growth of YB_6 single crystals. *Materials Research Bulletin* **11**, 1019 (1976).
- [127] J. Teyssier, A. Kuzmenko, D. van der Marel, R. Lortz, A. Junod, V. Filippov, N. Shitsevalova. Electronic and optical properties of ZrB_{12} and YB_6 . Discussion on electron-phonon coupling. *Physica Status Solidi C* **3**, 3114 (2006).
- [128] B. Jäger, S. Paluch, W. Wolf, P. Herzig, O. J. Zogal, N. Shitsevalova, Y. Paderno. Characterization of the electronic properties of YB_4 and YB_6 using ^{11}B NMR and first-principles calculations. *Journal of Alloys and Compounds* **383**, 232 (2004).
- [129] Y. Xu, L. Zhang, T. Cui, Y. Li, Y. Xie, W. Yu, Y. Ma, G. Zou. First-principles study of the lattice dynamics, thermodynamic properties and electron-phonon coupling of YB_6 . *Physical Review B* **76**, 214103 (2007).
- [130] R. Khasanov, P. S. Häfliger, N. Shitsevalova, A. Dukhnenko, R. Brütsch, H. Keller. Effect of Pressure on the Ginzburg-Landau Parameter $\kappa = \lambda/\xi$ in YB_6 . *Physical Review Letters* **97**, 157002 (2006).
- [131] R. Lortz, Y. Wang, S. Abe, C. Meingast, Y. B. Paderno, V. Filippov, A. Junod. Specific heat, magnetic susceptibility, resistivity and thermal expansion of the superconductor ZrB_{12} . *Physical Review B* **72**, 024547 (2005).
- [132] J. Geerk, R. Schneider, G. Linker, A. G. Zaitsev, R. Heid, K.-P. Bohnen, H. v. Löhneysen. Observation of Interband Pairing Interaction in a Two-Band Superconduc-

- tor: MgB₂. *Physical Review Letters* **94**, 227005 (2005).
- [133] G. Schell, H. Winter, H. Rietschel, F. Gompf. Electronic structure and superconductivity in metal hexaborides. *Physical Review B* **25**, 1589 (1982).
- [134] P. Hohenberg, W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review* **136**, B864 (1964).
- [135] H. Eschrig. *Theory of Superconductivity: A Primer* (Citeseer, 2001).
- [136] R. Dynes. McMillan's equation and the T_C of superconductors. *Solid State Communications* **10**, 615 (1972).
- [137] C. L. Sammer, J. P. Carbotte. Strong-coupling μ^*/λ corrections for superconducting properties. *Physical Review B* **48**, 3375 (1993).
- [138] J. Bardeen, M. Stephen. Free-energy difference between normal and superconducting states. *Physical Review* **136**, A1485 (1964).
- [139] M. Kostrzewa, R. Szczyński, J. K. Kalaga, I. A. Wrona. Anomalously high value of Coulomb pseudopotential for the H₅S₂ superconductor. *Scientific Reports* **8**, 11957 (2018).
- [140] J. K. Freericks, E. J. Nicol, A. Y. Liu, A. A. Quong. Vertex-corrected tunneling inversion in electron-phonon mediated superconductors: Pb. *Physical Review B* **55**, 11651 (1997).
- [141] R. Szczyński, A. P. Durajski. The high-pressure superconductivity in SiH₄: The strong-coupling approach. *Solid State Communications* **172**, 5 (2013).
- [142] *Korespondencja prywatna z T. Ishikawą* (2016).
- [143] A. M. Duda, R. Szczyński, M. A. Sowińska, I. A. Domagalska. Characteristics of the Eliashberg formalism on the example of high-pressure superconducting state in phosphor. *Acta Physica Polonica A* **130**, 649 (2016).
- [144] A. P. Durajski, R. Szczyński, L. Pietronero. High-temperature study of superconducting hydrogen and deuterium sulfide. *Annalen der Physik* **528**, 358 (2016).
- [145] M. I. Eremets, I. A. Trojan, S. A. Medvedev, J. S. Tse, Y. Yao. Superconductivity in hydrogen dominant materials: silane. *Science* **319**, 1506 (2008).
- [146] O. Degtyareva, J. E. Proctor, C. L. Guillaume, E. Gregoryanz, M. Hanfland. Formation of transition metal hydrides at high pressures. *Solid State Communications*, **149**, 1583 (2009).
- [147] R. Szczyński, A. P. Durajski. The thermodynamic properties of the high-pressure superconducting state in the hydrogen-rich compounds. *Solid State Sciences* **25**, 45 (2013).
- [148] V. Z. Kresin, H. Morawitz, S. A. Wolf. *Mechanisms of Conventional and High T_C Superconductivity* (Oxford University Press, 1993).

-
- [149] R. Szcześniak. Pairing mechanism for the high- T_C superconductivity: symmetries and thermodynamic properties. *PloS ONE* **7**, e31873 (2012).
- [150] R. Szcześniak, A. P. Durajski, A. M. Duda. Pseudogap in the Eliashberg approach based on electron-phonon and electron-electron-phonon interaction. *Annalen der Physik* **529**, 1600254 (2017).
- [151] K. Bennemann, J. Garland. Theory for Superconductivity in dBand Metals. *American Institute of Physics Conference Proceedings* **4**, 103 (1972).
- [152] 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).
- [153] A. C. Rose-Innes, E. H. Rhoderick. *Introduction to superconductivity* (Pergamon Press, 1992).
- [154] I. A. Wrona, M. Kozłowska, K. A. Krok, A. P. Durajski, R. Szcześniak. Carbonaceous sulfur hydride system, the strong-coupled room-temperature superconductor with low value of Ginzburg-Landau parameter. *arXiv:2105.05463v2* (2021).
- [155] V. C. Aguilera-Navarro, M. de Llano. Generalizing the BCS Universal Constants to High-Temperature Superconductivity. W *Symmetries in Physics* (eds. A. Frank & K. B. Wolf) (Springer, 1992).
- [156] L. Liu, C. Wang, S. Yi, K. W. Kim, J. Kim, J. Cho. Origin of High-Temperature Superconductivity in Compressed LaH_{10} . *arXiv:1811.08548v3* (2019).
- [157] W. Chen, D. V. Semenov, I. A. Troyan, A. G. Ivanova, X. Huang, A. R. Oganov, T. Cui. Superconductivity and Equation of State of Distorted fcc-Lanthanum above Megabar Pressures. *arXiv:1903.02194* (2019).
- [158] X. Liang, et al. First-principles study of crystal structures and superconductivity of ternary YSH_6 and LaSH_6 at high pressures. *Physical Review B* **100**, 184502 (2019).
- [159] H. Liu, I. I. Naumov, R. Hoffmann, N. W. Ashcroft, R. J. Hemley. Potential high- T_C superconducting lanthanum and yttrium hydrides at high pressure. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **114**, 6990 (2017).
- [160] C. Heil, S. di Cataldo, G. B. Bachelet, L. Boeri. Superconductivity in sodalite-like yttrium hydride clathrates. *Physical Review B* **99**, 220502(R) (2019).
- [161] I. A. Troyan, et al. Anomalous high-temperature superconductivity in YH_6 . *Advanced Materials* **33**, 2006832 (2021).
- [162] E. Snider, N. Dasenbrock-Gammon, R. McBride, X. Wang, N. Meyers, K. V. Lawler, E. Zurek, A. Salamat, R. P. Dias. Synthesis of Yttrium Superhydride Superconductor with a Transition Temperature up to 262 K by Catalytic Hydrogenation at High Pressures. *Physical Review Letters* **126**, 117003 (2021).
- [163] S. X. Hu, R. Paul, V. V. Karasiev, R. P. Dias. Carbon-Doped Sulfur Hydrides as

- Room-Temperature Superconductors at 270 GPa. *arXiv:2012.10259* (2020).
- [164] J. E. Hirsch, F. Marsiglio. Nonstandard superconductivity or no superconductivity in hydrides under high pressure. *arXiv:2012.12796v1* (2020).
- [165] M. Dogan, M. L. Cohen. Anomalous behavior in high-pressure carbonaceous sulfur hydride. *arXiv:2012.10771* (2020).
- [166] J. E. Hirsch, F. Marsiglio. Absence of high temperature superconductivity in hydrides under pressure. *arXiv:2010.10307v1* (2020).
- [167] P. C. Canfield, S. L. Budko, D. K. Finnemore. An overview of the basic physical properties of MgB₂. *Physica C* **385**, 1 (2003).
- [168] Y. Iye, T. Tamegai, H. Takeya, H. Takei. W *Superconducting Materials* (eds. S. Nakajima & H. Fukuyama) (Japanese Journal of Applied Physics, 1988).
- [169] D. Hazra, N. Tsavdaris, S. Jebari, A. Grimm, F. Blanchet, F. Mercier, E. Blanquet, C. Chapelier, M. Hofheinz. Superconducting properties of very high quality NbN thin films grown by high temperature chemical vapor deposition. *Superconductor Science and Technology* **29**, 10501 (2016).

Spis rysunków

1.1	Przewidywana zależność temperatury krytycznej stanu nadprzewodzącego wodoru od ciśnienia (metoda DFT oraz klasyczne równania Eliashberga [49]).	14
1.2	Od lewej - Arthur Mitchell, Samuel Weir i William Nellis przy aparaturze, za pomocą której otrzymali metaliczny wodór w Laboratorium im. Lawrence'a w Livermore w Kalifornii.	14
1.3	Przemiany wodoru przy ciśnieniach od 178 GPa do 298 GPa w temperaturze pokojowej - zmiany wizualne.	15
1.4	Fotografie wykonane podczas eksperymentu w kowadle diamentowym dla wodoru znajdującego się pod działaniem wysokiego ciśnienia.	16
1.5	Fotografie próbki wodoru na różnych etapach kompresji.	17
1.6	Eksperymentalny proces załadunku H ₂ S.	17
2.1	Energia molekuly wodoru w funkcji odległości międzyprotonowej.	26
2.2	Parametr wariacyjny w funkcji średniej odległości międzyprotonowej.	28
2.3	Entalpia, potencjał harmoniczny i potencjał Morse'a dla molekuly wodoru.	29
2.4	Funkcje sprzężenia elektron-fonon w zależności od odległości międzyprotonowej.	31
3.1	Zależność (a) stałej sprzężenia elektron-fonon λ , (b) logarytmicznej częstości fononowej ω_{\ln} (również częstości Debye'a ω_D), (c) częstości ω_2 oraz (d) pseudopotencjału kulombowskiego μ^* (w przybliżeniu harmonicznym (μ_H^*) oraz anharmonicznym Morse'a (μ_M^*)) od wartości siły F wywołującej kompresję układu.	43
3.2	Wpływ siły F na wartość temperatury krytycznej.	45
3.3	Zależności wartości bezwymiarowych stosunków termodynamicznych (a) R_Δ , (b) R_C , (c) R_H oraz (d) R_{H_2} od siły F .	46
4.1	Wpływ temperatury na wartości parametru porządku heksaborku itru. Wstawka (a): Parametr porządku na płaszczyźnie zespolonej dla wybranych wartości temperatury. Wstawka (b): Wartości temperatury krytycznej YB ₆ obliczone w ramach pełnego formalizmu Eliashberga [49, 102], a także przy pomocy wzorów McMillana i Allena-Dynesa [104, 136].	53

4.2	Wartości stosunku R_{Δ} w zależności od parametru r	54
4.3	Wpływ temperatury na stosunek masy efektywnej elektronu do masy pasmowej elektronu.	55
4.4	Zależność różnicy energii swobodnej (dolny panel) i termodynamicznego pola krytycznego (górny panel) od temperatury.	56
4.5	Ciepło właściwe stanu nadprzewodzącego i stanu normalnego w funkcji temperatury.	56
4.6	Wartości stosunku R_C w zależności od parametru r	57
4.7	Wartości stosunku R_H w zależności od parametru r	57
5.1	(a) Eksperymentalne wartości temperatury krytycznej w funkcji ciśnienia dla wybranych związków siarki zawierających wodór. (b) Zależność maksymalnej wartości parametru porządku ($\Delta_{n=1}$) od pseudopotencjału kulombowskiego (μ^*) dla H_5S_2 - wybrane wartości częstości odcięcia ($T = T_C$).	63
5.2	Funkcja Eliashberga dla H_5S_2 znajdującego się pod działaniem ciśnienia 112 GPa [142].	64
5.3	Wpływ temperatury na maksymalną wartość parametru porządku w schemacie VCEE i CEE dla H_5S_2 ($\omega_c = \omega_c^{(1)}$). Na wstawce stosunek m_e^*/m_e w funkcji temperatury.	67
5.4	Część rzeczywista (Re) i część urojona (Im) parametru porządku na osi rzeczywistej dla wybranych wartości temperatury dla H_5S_2 . Przykładowe rezultaty uzyskane w schemacie CEE.	69
5.5	Wartości stosunku $2\Delta(0)/k_B T_C$ w zależności od parametru $r = k_B T_C/\omega_{ln}$	70
5.6	(dolny panel) Różnica energii swobodnej pomiędzy stanem nadprzewodzącym i normalnym w funkcji temperatury oraz (górny panel) termodynamiczne pole krytyczne w funkcji temperatury. Wykresy otrzymano w ramach klasycznego formalizmu Eliashberga bez poprawek wierzchołkowych (dla obszaru temperatur, w którym rezultaty uzyskane przy pomocy modeli VCEE i CEE są identyczne ($T > 30$ K)).	71
5.7	Temperaturowa zależność (a) różnicy entropii oraz (b) ciepła właściwego w stanie nadprzewodzącym i normalnym (formalizm Eliashberga bez poprawek wierzchołkowych).	72
5.8	Wartości stosunku R_C w zależności od parametru r	73
6.1	Struktury pasmowe wzdłuż linii wysokiej symetrii Γ -L-X-W-K- Γ oraz DOS nadprzewodnika LaH_{10} dla ciśnienia 150 GPa (granatowe linie) i ciśnienia 190 GPa (czerwone linie) z energią Fermiego ustawioną na zero. Dodatkowo zaprezentowano zoptymalizowaną strukturę kryształu i strefę Brillouina dla sześcienniej struktury typu klatratowego ($Fm\bar{3}m$) ze specjalnymi ścieżkami k -punktowymi.	76

6.2	Zależność maksymalnej wartości parametru porządku od stałej sprzężenia elektron-fonon. Górny wykres dotyczy przypadku: $T_C^a = 215$ K ($p_a = 150$ GPa), natomiast dolny: $T_C^b = 260$ K ($p_b = 190$ GPa).	77
6.3	Zależność parametru porządku od temperatury. Na wstawkach: wpływ temperatury na wartość stosunku masy efektywnej elektronu do masy pasmowej elektronu.	77
6.4	(dolne panele) Różnica energii swobodnej pomiędzy stanem nadprzewodzącym a normalnym w funkcji temperatury. (górne panele) Termodynamiczne pole krytyczne. (wstawki) Ciepło właściwe w stanie nadprzewodzącym i normalnym.	78
6.5	Zależność maksymalnej wartości parametru porządku od stałej sprzężenia elektron-fonon w oparciu o równania Eliashberga z poprawkami wierzchołkowymi ($T = T_C$).	80
6.6	Parametr porządku w funkcji temperatury uzyskany przy zastosowaniu klasycznego formalizmu równań Eliashberga CEE oraz równań Eliashberga z poprawkami wierzchołkowymi VCEE.	80
6.7	Wpływ temperatury na masę efektywną elektronu dla nadprzewodnika LaH ₁₀	81
6.8	Część rzeczywista i urojona parametru porządku (a) oraz czynnika renormalizującego funkcję falową (b) na osi rzeczywistej ($T = T_0$) dla nadprzewodnika LaH ₁₀	81
6.9	Zależność temperatury krytycznej od λ^X oraz Ω_{\max}^X . Rysunek (a) prezentuje wyniki dla $\lambda^{\text{La}} + \lambda^{\text{H}} = 2,187$ oraz $\mu_a^* = 0,170$. Rysunek (b) przedstawia rezultaty dla $\lambda^{\text{La}} + \lambda^{\text{H}} = 2,818$ oraz $\mu_b^* = 0,276$. W obu przypadkach przyjęto $\Omega_{\max}^{\text{La}} = 40$ meV oraz $\Omega_{\max}^{\text{H}} = 290$ meV.	84
6.10	Przewidywany zakres temperatury krytycznej dla związków LaScH oraz LaYH.	85
7.1	Temperaturowa zależność parametru porządku dla (a) C-S-H oraz (b) YH ₆	94