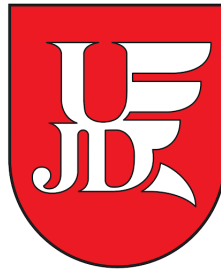


Uniwersytet Humanistyczno-Przyrodniczy  
im. Jana Długosza w Częstochowie

Wydział Nauk Ścisłych, Przyrodniczych i Technicznych

Katedra Fizyki Teoretycznej



ROZPRAWA DOKTORSKA

Izabela Anna Wrona

**Opis teoretyczny kondensatu  
nadprzewodzącego o niestandardowych  
właściwościach termodynamicznych**

Promotor:

**Dr hab. Radosław Szczęśniak**

Promotor pomocniczy:

**Dr inż. Ewa Drzazga-Szczęśniak**

Częstochowa 2021

*Pragnę serdecznie podziękować:*

*Panu dr hab. Radosławowi Szczęśniakowi  
oraz Pani dr inż. Ewie Drzazdze-Szczęśniak  
za poświęcony czas, przekazaną wiedzę i cenne uwagi.*

*Panu dr inż. Marcinowi Jarosikowi,  
Pani mgr inż. Małgorzacie Kostrzewie,  
Pani mgr inż. Kamili Kosk-Joniec  
oraz Pani mgr Kamili Krok  
za owocne dyskusje naukowe i wszelką okazaną pomoc.*

*Rodzinie i przyjaciołom  
za motywację i wsparcie w dążeniu do celu.*

# Dorobek naukowy autora rozprawy

## Publikacje, na których opiera się rozprawa doktorska:

1. D. Szczęśniak, I. A. Wrona, E. A. Drzazga, A. Kaczmarek, K. A. Szewczyk,  
**On the critical temperature discontinuity at the theoretical bcc-fcc phase transition in compressed selenium and tellurium superconductors**,  
Journal of Physics: Condensed Matter **29**, 445602 (2017).  
Impact Factor: 2.707  
Punktacja MNISW: 70  
Cytacje: 4
2. A. G. Kvashnin, D. Semenov, I. Kruglov, I. A. Wrona, A. R. Oganov,  
**High-Temperature Superconductivity in a Th–H System under Pressure Conditions**,  
ACS Applied Materials & Interfaces **10**, 43809-43816 (2018).  
Impact Factor: 8.758  
Punktacja MNISW: 200  
Cytacje: 39
3. E. A. Drzazga, I. A. Wrona, R. Szczęśniak,  
**Revealing the anisotropy effects on the critical magnetic field in CaC<sub>6</sub> superconductor**,  
Modern Physics Letters B **33**, 1950089 (2019).  
Impact Factor: 0.731  
Punktacja MNISW: 40  
Cytacje: 0
4. I. A. Kruglov, D. V. Semenov, H. Song, R. Szczęśniak, I. A. Wrona, R. Akashi, M. M. Davari Esfahani, D. Duan, T. Cui, A. G. Kvashnin, A. R. Oganov,  
**Superconductivity of LaH<sub>10</sub> and LaH<sub>16</sub> polyhydrides**,  
Physical Review B **101**, 024508 (2020).  
Impact Factor: 3.575  
Punktacja MNISW: 140  
Cytacje: 28

**Dorobek poboczny:**

1. M. W. Jarosik, I. A. Wrona, A. M. Duda,  
**High-pressure superconductivity in yttrium: The strong-coupling approach**,  
Solid State Communications **219**, 1-6 (2015).
2. M. W. Jarosik, R. Szczęśniak, 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).
3. M. Kostrzewa, R. Szczęśniak, J. A. Kalaga, I. A. Wrona,  
**Anomalously high value of Coulomb pseudopotential for the  $\text{H}_5\text{S}_2$  superconductor**,  
Scientific Reports **8**, 11957 (2018).
4. I. A. Wrona, M. W. Jarosik, R. Szczęśniak, K. A. Szewczyk, M. K. Stala, W. Leoński,  
**Interaction of the hydrogen molecule with the environment: stability of the system and the PT symmetry breaking**,  
Scientific Reports **10**, 215 (2020).
5. K. P. Kosk-Joniec, I. A. Wrona, M. Kostrzewa, R. Szczęśniak  
**High-Temperature Superconductor  $\text{PbH}_4(\text{H}_2)_2$  under the Pressure of 200 GPa**,  
Acta Physica Polonica A **138**, 181-184 (2020).
6. A. P. Durajski, M. W. Jarosik, K. P. Kosk-Joniec, I. A. Wrona, M. Kostrzewa, K. A. Szewczyk, R. Szczęśniak  
**Phonon-induced superconducting state: from metallic hydrogen to  $\text{LaH}_{10}$** ,  
Acta Physica Polonica A **138**, 715-727 (2020).

**Rozdziały w monografiach:**

1. D. Szczęśniak, E. A. Drzazga, A. Duda, I. Wrona, R. Szczęśniak,  
**Scanning Electron Microscope Analysis of the Hydroxyapatite-Iron Oxide Bioceramic**,  
[w:] Selected Issues in Solid State Physics, wyd. Naświetlarnia B1+ Publisher, Częstochowa 2013.



2. P. W. Pach, A. P. Durajski, I. Wrona, E. A. Drzazga, R. Szczęśniak,  
**Górne pole krytyczne oraz własności nadprzewodzące fulerenów  $K_3C_{60}$  i  $Rb_3C_{60}$ ,**  
[w:] Fizyka 2013. Fizyczne podstawy właściwości wybranych materiałów krystalicznych, amorficznych i molekularnych, Wydawnictwo Wydziału Inżynierii Procesowej, Materiałowej i Fizyki Stosowanej Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2013.
3. I. A. Wrona, M. Jarosik  
**Porównanie wybranych właściwości diod elektroluminescencyjnych,**  
[w:] Wybrane zagadnienia inżynierii produkcji w zastosowaniach medycznych, wydawca: Fundacja na rzecz promocji nauki i rozwoju TYGIEL, Lublin 2015.
4. I. A. Wrona, A. Wójcik  
**Praktyczne zastosowania materiałów w stanie nadprzewodzącym,**  
[w:] Wybrane zagadnienia z biologii molekularnej oraz inżynierii materiałowej, Wydawnictwo Naukowe TYGIEL, Lublin 2016.
5. I. A. Wrona,  
**Skorelowane klastry elektronowe w teorii ciała stałego,**  
[w:] Aktualne zagadnienia inżynierii chemicznej i materiałowej. Wydawnictwo Naukowe TYGIEL sp. z o.o., Lublin 2018.
6. I. A. Wrona,  
**Zastosowanie hamiltonianów niezmienniczych względem symetrii PT,**  
[w:] Nowoczesne technologie XXI w. - przegląd, trendy i badania. Tom 2. Wydawnictwo Naukowe TYGIEL sp. z o.o., Lublin 2019.

### Udział w konferencjach naukowych:

1. 05.06.2013, Częstochowa, XXXVII Studencka Sesja Naukowa "Determinanty Innowacyjności w Inżynierii Produkcji i Inżynierii Materiałowej", referat
2. 29.05.2014, Częstochowa, XXXVIII Studencka Sesja Naukowa "Innowacje w Procesach Produkcyjnych, Technologicznych i Bezpieczeństwie", referat
3. 21-22.03.2015, Lublin, VII Interdyscyplinarna konferencja Naukowa Tygiel "Interdyscyplinarność kluczem do rozwoju", poster
4. 28.05.2015, Częstochowa, XXXIX Studencka Konferencja Naukowa "Innowacje w Inżynierii Produkcji, Technologii Materiałów i Bezpieczeństwie", referat
5. 19.05.2016, Częstochowa, XXXX Studencka Konferencja Naukowa "Innowacje w Inżynierii Produkcji, Technologii Materiałów i Bezpieczeństwie", referat

6. 12-13.03.2016, Lublin, VIII Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa Tygiel "Interdyscyplinarność kluczem do rozwoju", referat
7. 17-18.03.2018, Lublin, X Interdyscyplinarna konferencja Naukowa Tygiel, referat
8. 14.12.2018, Częstochowa, XXIII Minisymposium Fizyki Statystycznej, referat
9. 02.03.2019, Kraków, National Scientific Conference for PHD Students, referat
10. 23-24.03.2019, Lublin, XI Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa TYGIEL 2019, referat
11. 21-25.07.2019, Hartford, Stany Zjednoczone, Cryogenic Engineering Conference (CEC) and International Cryogenic Materials Conference (ICMC), poster
12. 06-11.10.2019, Bronisławów, XIXth National Conference on Superconductivity, poster
13. 16.12.2019, Zielona Góra, XXIV Minisymposium Fizyki Statystycznej, referat

#### **Najważniejsze nagrody otrzymane przez autora rozprawy:**

1. Stypendium ministra nauki i szkolnictwa wyższego za wybitne osiągnięcia na rok akademicki 2014/2015
2. Stypendium ministra nauki i szkolnictwa wyższego za wybitne osiągnięcia na rok akademicki 2015/2016
3. I miejsce na XXXVII Studenckiej Sesji Naukowej „Determinanty Innowacyjności w Inżynierii Produkcji i Inżynierii Materiałowej” za referat „Opis stanu nadprzewodzącego metalicznego wodoru pod ciśnieniem 2000 GPa: formalizm Eliashberga w reprezentacji mieszanej”, 05.06.2013 r.
4. Medal Politechniki Częstochowskiej „ZA NAUKĘ, ZA PRACĘ” nadany 1 października 2015 r.
5. III miejsce na XXXX Studenckiej Konferencji Naukowej „Innowacje w Inżynierii Produkcji, Technologii Materiałów i Bezpieczeństwie” za referat „Porównanie właściwości elektrycznych różnych rodzajów diod elektroluminescencyjnych”, 19.05.2016 r.

# Spis treści

<b>Wstęp</b>	<b>8</b>
<b>1 Stan nadprzewodzący w wybranych układach fizycznych</b>	<b>10</b>
1.1 Układy wysokociśnieniowe . . . . .	10
1.2 Układy, w których występuje sprzężenie spin-orbita . . . . .	12
<b>2 Klasyczny formalizm Eliashberga</b>	<b>14</b>
2.1 Przybliżenie izotropowe omówione na przykładzie stanu nadprzewodzącego selenu i telluru . . . . .	14
2.2 Podejście wielopasmowe omówione na przykładzie sześciopasmowego związku <b>CaC<sub>6</sub></b> . . . . .	26
<b>3 Wysokociśnieniowy stan nadprzewodzący w związkach bogatych w wodor</b>	<b>31</b>
3.1 Związki typu <b>Th<sub>x</sub>H<sub>y</sub></b> . . . . .	31
3.1.1 Wyznaczenie struktur stabilnych termodynamicznie . . . . .	32
3.1.2 Parametry stanu nadprzewodzącego związku <b>ThH<sub>10</sub></b> . . . . .	38
3.2 Związki <b>La<sub>x</sub>H<sub>y</sub></b> . . . . .	45
3.2.1 <b>LaH<sub>10</sub></b> . . . . .	51
3.2.2 <b>LaH<sub>16</sub></b> . . . . .	56
<b>4 Stan nadprzewodzący na sieci kwadratowej i trójkątnej w obecności oddziaływania spin-orbita</b>	<b>62</b>
4.1 Sprzężenie spin-orbita a formalizm Eliashberga . . . . .	62
4.2 Modelowanie sieci kwadratowej i efektywnej sieci trójkątnej . . . . .	64
4.3 Analityczna postać funkcji Eliashberga . . . . .	65
4.4 Wpływ sprzężenia spin-orbita na właściwości termodynamiczne fazy nadprzewodzącej . . . . .	71
4.4.1 Podejście analityczne . . . . .	71
4.4.2 Równania Eliashberga dla pasma elektronowego o skończonej szerokości uwzględniające pełną postać elektronowej gęstości stanów . . . . .	74

4.5 Pełny formalizm równań Eliashberga . . . . .	78
<b>Podsumowanie</b>	<b>88</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>91</b>

# Wstęp i cel pracy

Pierwszy mikroskopowy model stanu nadprzewodzącego został sformułowany w roku 1957 przez Johna Bardeena, Leona Coopera i Johna Schrieffera (model BCS) [1, 2]. Model ten pozwala poprawnie opisać właściwości termodynamiczne fazy nadprzewodzącej w granicy słabego sprzężenia elektron-fonon:  $\lambda \leq 0,3$ , gdzie  $\lambda$  oznacza stałą sprzężenia elektron-fonon. Dla wyższych wartości  $\lambda$  model BCS został uogólniony przez Gerasima Eliashberga w 1960 roku [3]. Klasyczna teoria Eliashberga pozwala opisać właściwości fononowo-indukowanego stanu nadprzewodzącego na poziomie ilościowym. Okazuje się, że jest to teoria wystarczająco dobra, by dokładnie wyznaczyć parametry termodynamiczne kondensatu nadprzewodzącego w układach  $\text{H}_3\text{S}$  i  $\text{LaH}_{10}$  charakteryzujących się rekordowo wysokimi wartościami temperatury krytycznej ( $[T_C]_{\text{H}_3\text{S}} = 203 \text{ K}$  [4] oraz  $[T_C]_{\text{LaH}_{10}} = 215 - 260 \text{ K}$  [5]).

Klasyczna teoria Eliashberga ulega załamaniu, gdy w badanym układzie fizycznym oprócz oddziaływania elektron-fonon występuje dodatkowe oddziaływanie (np. sprzężenie spin-orbita). Podejście Eliashberga można jednak odpowiednio uogólnić, dostosowując równania termodynamiczne do specyfiki badanego problemu.

Celem rozprawy doktorskiej jest przeanalizowanie właściwości wybranych układów nadprzewodzących, rozpoczynając od typowych a kończąc na takich, które wymagają nowatorskiego podejścia. Rozważania rozpoczęto od standardowych nadprzewodników wysokociśnieniowych, które posiadają pośrednią wartość stałej sprzężenia elektron-fonon i charakteryzują się niską temperaturą krytyczną - przy wspomnianej analizie można posłużyć się klasycznymi równaniami Eliashberga. Następnie przedstawiono podejście wielopasmowe, które pozwala badać właściwości bardziej niestandardowych układów o istotnej anizotropii oddziaływania elektron-fonon. W ramach pracy dokładnie prześledzono kolejne etapy poszukiwania potencjalnych nadprzewodników wysokotemperaturowych bogatych w wodór o bardzo wysokiej wartości stałej sprzężenia elektron-fonon. W ostatniej części pracy przedstawiono propozycję udoskonalenia formalizmu Eliashberga tak, aby nadawał się on do analizy najbardziej niestandardowych spośród omawianych nadprzewodników, a mianowicie takich, w których istotną rolę odgrywają dodatkowe nietrywialne oddziaływania np. sprzężenie spin-orbita.

Rozprawa doktorska została podzielona na cztery zasadnicze rozdziały.

Rozdział pierwszy zawiera staranny przegląd literatury dotyczącej wyników eksperymentalnych i teoretycznych odnoszących się do zagadnienia indukcji stanu nadprzewodzącego w układach wysokociśnieniowych, bogatych w wodór oraz układach o istotnym oddziaływaniu spin-orbita.

W rozdziale drugim omówiono klasyczny izotropowy formalizm Eliashberga na przykładzie stanu nadprzewodzącego indukującego się w selenie i tellurze (podejście jednopasmowe) oraz w związku  $\text{CaC}_6$  (efektywne podejście wielopasmowe).

Rozdział trzeci poświęcony został szczegółowej analizie dwóch grup związków bogatych w wodór -  $\text{Th}_x\text{H}_y$  oraz  $\text{La}_x\text{H}_y$  - poddanych działaniu wysokiego ciśnienia. W tej części pracy omówione zostały stabilne struktury jakie tworzą się we wspomnianych układach wraz z analizą właściwości nadprzewodzących najciekawszych przypadków.

Czwarty rozdział skupia się na uwzględnieniu sprzężenia spin-orbita w analizie stanu nadprzewodzącego indukującego się na sieci kwadratowej oraz trójkątnej. Zaprezentowane podejście rozpoczyna się od analitycznego wyznaczenia funkcji Eliashberga zmodyfikowanej poprzez oddziaływanie typu Rashby. Następnie najciekawsze przypadki przeanalizowane są przy użyciu klasycznego formalizmu Eliashberga, natomiast ostatnia sekcja tego rozdziału poświęcona została wyprowadzeniu uogólnionego formalizmu uwzględniającego sprzężenie spin-orbita w postaci samych równań.

Rozprawę doktorską kończy podsumowanie, w którym wymieniono najważniejsze wnioski uzyskane w ramach przeprowadzonych badań. Ponadto praca doktorska zawiera 155 pozycji literaturowych oraz spis tabel i rysunków.

# Rozdział 1

## Stan nadprzewodzący w wybranych układach fizycznych

*W rozdziale wymieniono przelomowe tezy, które doprowadziły do odkrycia wielu wysokotemperaturowych nadprzewodników. W szczególności zwrócono uwagę na znaczenie wysokiej zawartości wodoru oraz ciśnienie, mając na uwadze układy, które zostały wybrane do badań w ramach pracy doktorskiej. Ponadto zamieszczono przegląd materiałów o istotnym sprzężeniu spin-orbita.*

### 1.1 Układy wysokociśnieniowe

Wieloletnie badania dowodzą, że istotnym czynnikiem wpływającym na właściwości nadprzewodzące materiałów jest ciśnienie jakiego są one poddawane. Okazuje się, że w wielu przypadkach zwiększenie zewnętrznego ciśnienia (do wartości rzędu kilkudziesięciu, a nawet kilkuset GPa) skutkuje indukowaniem się stanu nadprzewodzącego w związkach, w których dotychczas takich własności nie obserwowano lub też zmianą parametrów (np. temperatury krytycznej). Poddanie układu działaniu wysokiego ciśnienia wpływa w istotny sposób na strukturę krystalograficzną. Atomy dążą do konfiguracji najbardziej korzystnej energetycznie, a wraz ze zmianą struktury, modyfikacji ulegają własności elektronowe i fononowe układu.

Zgodnie z tezą Ashcrofta z 1968 roku [6] oraz późniejszymi przewidywaniami teoretycznymi [7, 8, 9], wodór poddany działaniu ekstremalnie wysokiego ciśnienia powinien przejść w stan metaliczny oraz stać się wysokotemperaturowym nadprzewodnikiem. Jedyne eksperymenty, które miały potwierdzać metalizację wodoru pod ciśnieniem 500 GPa [10] spotkał się z krytyką środowiska naukowego, przez co nie można uznać go za w pełni wiarygodny [11, 12]. W ostatnich latach tematyka ta jest jednak nadal chętnie poruszana w rozważaniach teoretycznych [13, 14, 15, 16, 17].

Obiecujące wyniki udaje się uzyskać łącząc wodór z innymi pierwiastkami, w szcze-

gólności charakteryzującymi się wysoką liczbą masową. Takie zestawienie skutkuje często wzrostem temperatury krytycznej przy jednoczesnym obniżeniu ciśnienia wymaganego do przejścia fazowego. Hipotezę o wspomnianej zależności wysunął Ashcroft, nazywając zjawisko prekompresją chemiczną [18]. Koncepcja ta była inspiracją dla wielu badań teoretycznych skutkujących odkryciem wysokotemperaturowych układów nadprzewodzących takich jak Ca-H [19, 20], S-H [21, 22], Y-H [23], La-H [23, 24, 25], Sc-H [26, 27, 28], Th-H [29] czy Ac-H [30]. Co szczególnie istotne, stabilne struktury dla tych układów tworzą się w ciśnieniach możliwych do uzyskania w warunkach laboratoryjnych, w przeciwieństwie do czystego wodoru, dlatego niektóre z nich przebadano eksperymentalnie uzyskując stosunkowo dobrą zgodność uzyskanych wyników z przewidywaniami teoretycznymi [31, 32, 4, 33].

Pierwsze obiecujące wyniki teoretyczne, potwierdzające tezę Ashcrofta [18] pojawiły się w 2012 roku, kiedy przy użyciu formalizmu Eliashberga wyznaczono temperaturę krytyczną związku CaH<sub>6</sub> ( $T_C = 235$  K, 150 GPa) [19]. Z drugiej strony, pierwszym eksperymentem (potwierdzającym wcześniejsze przewidywania teoretyczne [21]) było wyznaczenie temperatury krytycznej wodoru siarki. Badania nad siarką w kontekście nadprzewodnictwa sięgają 1997 roku, kiedy Struzhkin ze współpracownikami przeprowadzili eksperyment stwierdzający zanik jej oporu elektrycznego w temperaturze 10-17 K w ciśnieniu z zakresu 93-157 GPa, ustanawiając tym samym rekord temperatury krytycznej dla czystego pierwiastka [34]. Badania teoretyczne z 2014 roku [35] zasugerowały indukowanie się stanu nadprzewodzącego o dużo wyższej  $T_C$  w wodoru siarki H<sub>2</sub>S pod ciśnieniem 160 GPa ( $T_C = 80$  K). Eksperymentalna weryfikacja wyniku Li i in. [35] przez zespół Drozdova [4] wskazała na niemal dwukrotnie wyższą wartość temperatury krytycznej H<sub>2</sub>S niż przewidywana ( $T_C = 150$  K). W tym samym eksperymencie [4] przebadano właściwości nadprzewodzące H<sub>3</sub>S potwierdzając wcześniejsze doniesienia teoretyczne [21] o rekordowej na ówczesny moment temperaturze krytycznej wynoszącej 203 K. Odkrycie to wywołało wzrost zainteresowania zagadnieniem, co poskutkowało wieloma nowymi badaniami nad nadprzewodnictwem w układach bogatych w wodór.

Właściwości nadprzewodzące wodoroków siarki zostały przebadane w sposób teoretyczny dla szerokiego zakresu ciśnień, jednak nie udało się przekroczyć  $T_C = 203$  K [35, 21, 36, 37, 38, 39, 40]. Obiecujące wyniki uzyskano natomiast dodając do siarki i wodoru również węgiel. Przeanalizowany teoretycznie układ o stechiometrii CSH<sub>7</sub> może przechodzić w stan nadprzewodzący w temperaturze niemal 200 K [41], z kolei najnowszym rekordzistą jest układ C-S-H o nieznanej stechiometrii, który zgodnie z wynikami eksperymentalnymi osiąga  $T_C = 287,7$  K [42].

Związki LaH<sub>10</sub> ( $T_C = 254 - 274$  K, 250-300 GPa), YH<sub>10</sub> ( $T_C = 326$  K, 250 GPa) oraz YH<sub>6</sub> ( $T_C = 264$  K, 120 GPa) wskazano jako potencjalne nadprzewodniki wysokotemperaturowe bazując na wynikach rozważań teoretycznych (YH<sub>6</sub> w 2015 roku [43], natomiast LaH<sub>10</sub> i YH<sub>10</sub> dwa lata później [23]). Mimo, że zgodnie z obliczeniami YH<sub>10</sub> charakte-



ryzuje się najwyższą temperaturą krytyczną wśród wymienionych nadprzewodników, jak dotąd nie został przeprowadzony eksperyment potwierdzający ten rezultat. W przypadku  $\text{LaH}_{10}$  w 2019 roku eksperymentalnie wykazano, że nadprzewodnik ten osiąga  $T_C = 260$  K w ciśnieniu 190 GPa [31], co dość dobrze pokrywa się z wcześniejszymi przewidywaniami. Odmienne prezentują się wyniki uzyskane dla  $\text{YH}_6$  - najnowsze badania eksperymentalne pokazują, że obliczenia teoretyczne istotnie przeszacowały wartość temperatury krytycznej (o około 40 K) [44].

Jak się okazuje, na chwilę obecną wszystkie nadprzewodniki o temperaturze krytycznej przekraczającej 200 K są układami bogatymi w wodór, których stechiometria łamie reguły chemii klasycznej, ale jest możliwa do uzyskania w wysokich ciśnieniach. Jest to powiązane z silnym sprzężeniem elektron-fonon mającym źródło w fononach o wysokiej częstotliwości pochodzących od atomów wodoru [6, 45, 46]. Ponadto kluczową rolę wydaje się pełnić właśnie duża zawartość wodoru, a nie rodzaj przyłączonego pierwiastka. Należy podkreślić, że wysoka wartość sprzężenia elektron-fonon w tej grupie nadprzewodników sprawia, iż mogą one być poprawnie analizowane wyłącznie w ramach formalizmu równań Eliashberga uwzględniającego efekty silnosprężeniowe.

## 1.2 Układy, w których występuje sprzężenie spin-orbita

Standardowo w większości związków obserwuje się degenerację spinową, która związana jest z istnieniem w układzie symetrii względem inwersji przestrzennej (zmiana wektora falowego) oraz odwrócenia czasu (zmiana wektora falowego oraz spinu). Okazuje się jednak, że w pewnych nadprzewodnikach istnieje niestandardowe oddziaływanie między orbitalnym i spinowym momentem magnetycznym, nazywane sprzężeniem spin-orbita, które prowadzi do różnicowania energii elektronów o przeciwnych spinach.

W heterostrukturach półprzewodnikowych, takich jak GaAs czy studnie kwantowe InAs, rozszczepienie energii na powierzchni Fermiego ( $\Delta_{SO}$ ) wynikające z obecności sprzężenia spin-orbita wynosi zaledwie kilka meV, jednak w przypadku cięższych pierwiastków (np. HgTe) może sięgać kilkunastu czy nawet kilkudziesięciu meV [47, 48]. Silne rozszczepienie zaobserwowano w cienkich warstwach metalicznych [49] i półprzewodnikowych [50, 51], gdzie  $\Delta_{SO}$  może przekraczać 100 meV (Au(111) [49]). Równie silne efekty oddziaływania spin-orbita występują w stopach powierzchniowych (Li/W(110) [52], Pb/Ag(111) [53, 54] i Bi/Ag(111) [55]), czy nawet jednowymiarowych strukturach takich jak łańcuchy Au na powierzchniach krzemowych [56].

Pojawiające się w literaturze opracowania na temat stanu nadprzewodzącego w obecności sprzężenia spin-orbita dotyczą między innymi silnie skorelowanych ciężkofermionowych układów o złamanej symetrii inwersji takich jak  $\text{CePt}_3\text{Si}$  [57], UIr [58] czy  $\text{CeRuSi}_3$

[59]. We wspomnianej grupie związków niekonwencjonalny stan nadprzewodzący jest zdominowany przez nadprzewodnictwo typu trypletowego, a więc rzeczywiste konsekwencje złamania symetrii inwersji są trudne do określenia. Analizę można z pewnością przeprowadzić znacznie dokładniej w przypadku słabiej skorelowanych niecentrosymetrycznych nadprzewodników. W tej grupie związków należy rozróżnić dwa przypadki, mianowicie nadprzewodniki o niewielkiej energii rozszczepienia pasma elektronowego oraz takie, gdzie energia ta ma wartość kilkudziesięciu milielektronowoltów. Przykładami niecentrosymetrycznych nadprzewodników, w których odnotowano istnienie oddziaływania spin-orbita są  $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$  [60],  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  [61],  $\text{LaPt}_3\text{Si}$  [62],  $\text{LaPtSi}_3$  [63],  $\text{LaIrSi}_3$  [64],  $\text{CaIrSi}_3$  [65] oraz  $\text{Re}_6\text{Zr}$  [66],  $\text{Th}_7\text{Fe}_3$  [67] i  $\text{Th}_7\text{Co}_3$  [68], gdzie energia rozszczepienia pasma elektronowego sięga 100 meV. Zainteresowaniem cieszą się również nadprzewodniki dwuwymiarowe [69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76] oraz cienkie warstwy utworzone z ołowiu czy glinu na podłożu krzemowym [77, 78, 79, 80].

Szczególną uwagę należy zwrócić właśnie na nadprzewodniki dwuwymiarowe. Taki nadprzewodnik musi być umieszczony na podłożu, czego konsekwencją jest złamanie symetrii inwersji układu, a więc pojawienie się sprzężenia spin-orbita typu Rashby. Oznacza to, że ten typ oddziaływania bezwzględnie powinien zostać uwzględniony w analizie nadprzewodnictwa w układach dwuwymiarowych, jeżeli ma ona odzwierciedlać fizykę rzeczywistych układów [81, 78, 74, 75, 80, 79]. Ponadto, w przypadku tego typu nadprzewodników energia rozszczepienia związana z oddziaływaniem Rashby często ma wartość porównywalną z przerwą energetyczną [54, 55, 79], a więc jej wpływ na właściwości nadprzewodzące jest kluczowy.

# Rozdział 2

## Klasyczny formalizm Eliashberga

*W rozdziale zaprezentowano równania Eliashberga w klasycznej postaci izotropowej, które doskonale sprawdzają się podczas analizy układów o silnym sprzężeniu elektronów z drganiami sieci krystalicznej oraz podejście wielopasmowe uwzględniające anizotropię oddziaływania elektron-fonon. Korzystając ze wspomnianych modeli teoretycznych przeanalizowano właściwości nadprzewodzące selenu i telluru [82] oraz grafitu interkalowanego wapniem [83].*

### 2.1 Przybliżenie izotropowe omówione na przykładzie stanu nadprzewodzącego selenu i telluru

Dla układów, w których stała sprzężenia elektron-fonon ( $\lambda$ ) przekracza granicę 0,3 ilościowy opis stanu nadprzewodzącego w ramach przybliżenia średniego pola staje się niemożliwy - wyniki teoretyczne okazują się nie zgadzać z wynikami uzyskiwanymi doświadczalnie. Analizę należy wówczas przeprowadzać w ramach formalizmu równań Eliashberga [3], który stanowi naturalne uogólnienie modelu BCS [1, 2].

Model Eliashberga bazuje na hamiltonianie Fröhlicha, który w notacji drugiej kwantyzacji przyjmuje postać:

$$H = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \bar{\epsilon}_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{q}} \omega_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^{\dagger} b_{\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}\sigma} g_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{q}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} \phi_{\mathbf{q}}, \quad (2.1)$$

gdzie:  $c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}$  i  $c_{\mathbf{k}\sigma}$  są kolejno operatorami kreacji i anihilacji stanu elektronowego o pędzie  $\mathbf{k}$  i spinie  $\sigma \in \{\uparrow, \downarrow\}$ , symbol  $\bar{\epsilon}_{\mathbf{k}}$  zdefiniowany jest wzorem  $\bar{\epsilon}_{\mathbf{k}} = \epsilon_{\mathbf{k}} - \mu$ , przy czym  $\epsilon_{\mathbf{k}}$  to energia pasmowa elektronu, natomiast  $\mu$  oznacza potencjał chemiczny. Funkcja  $\omega_{\mathbf{q}}$  determinuje wartości energii fononów,  $b_{\mathbf{q}}$  i  $b_{\mathbf{q}}^{\dagger}$  są operatorami anihilacji i kreacji fononu o pędzie  $\mathbf{q}$ . Dodatkowo  $\phi_{\mathbf{q}} = b_{-\mathbf{q}}^{\dagger} + b_{\mathbf{q}}$ . Funkcja  $g_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{q}}$  modeluje oddziaływanie gazu elektronowego

z drganiami sieci krystalicznej. Funkcje hamiltonianu ( $\bar{\epsilon}_{\mathbf{k}}$ ,  $\omega_{\mathbf{q}}$  oraz  $g_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}}$ ) stanowią więc parametry wejściowe teorii. Dla układów modelowych (np. sieci kwadratowej) można je wyznaczyć w postaci analitycznej korzystając ze standardowych metod mechaniki kwantowej, natomiast w przypadku układów rzeczywistych rozpatrywane funkcje oblicza się numerycznie, zazwyczaj korzystając z metody DFT [84, 85, 86].

Klasyczne równania Eliashberga uzyskuje się definiując macierzową funkcję Greena  $G_{\mathbf{k}}(i\omega_n)$  o wymiarze  $2 \times 2$ , gdzie na diagonalu znajdują się skalarne funkcje Greena stanu normalnego (powyżej temperatury krytycznej), natomiast na antydiagonali funkcje determinujące termodynamikę fazy nadprzewodzącej. Opierając się na metodach teorii termodynamicznych funkcji Greena [87, 88] można następnie uzyskać równanie Dysona dla funkcji  $G_{\mathbf{k}}(i\omega_n)$ . Zastosowanie procedury samouzgodnienia do  $G_{\mathbf{k}}(i\omega_n)$  rozłożonej w bazie macierzy Pauliego prowadzi do pełnych klasycznych równań Eliashberga [89, 88]. Szczegółowe wyprowadzenie równań Eliashberga zostało zaprezentowane w pracy [90].

W pierwszym kroku omówione zostaną izotropowe równania Eliashberga dla nadprzewodników o szerokich pasmach energetycznych (rzędu kilkunastu elektronowoltów). Na osi urojonej przyjmują one następującą postać [3]:

$$\phi_n = \frac{\pi}{\beta} \sum_{m=-M}^M \frac{\lambda(i\omega_n - i\omega_m) - \mu^* \theta(\omega_c - |\omega_m|)}{\sqrt{\omega_m^2 Z_m^2 + \phi_m^2}} \phi_m, \quad (2.2)$$

$$Z_n = 1 + \frac{1}{\omega_n} \frac{\pi}{\beta} \sum_{m=-M}^M \frac{\lambda(i\omega_n - i\omega_m)}{\sqrt{\omega_m^2 Z_m^2 + \phi_m^2}} \omega_m Z_m, \quad (2.3)$$

gdzie symbol  $\omega_n = (\pi/\beta)(2n - 1)$  oznacza  $n$ -tą fermionową częstość Matsubary,  $\beta = (k_B T)^{-1}$ ,  $k_B$  jest stałą Boltzmanna. Symbol  $\mu^*$  to pseudopotencjał kulombowski,  $\theta$  jest funkcją Heaviside'a. Wielkość  $\omega_c$  oznacza częstość odcięcia, której wartość zależy od częstości Debye'a ( $\omega_D$ ). Pierwsze równanie odnosi się do funkcji parametru porządku  $\phi_n \equiv \phi(i\omega_n)$ , natomiast drugie określa czynnik renormalizujący funkcję falową  $Z_n \equiv Z(i\omega_n)$ . Zrenormalizowaną wartość parametru porządku definiuje wzór  $\Delta_n = \phi_n / Z_n$ .

Jądro parujące oddziaływania elektron-fonon można zdefiniować w następujący sposób:

$$\lambda(i\omega_n - i\omega_m) = 2 \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega}{\omega^2 - z^2} \alpha^2 F(\omega), \quad (2.4)$$

gdzie  $\alpha^2 F(\Omega)$  jest funkcją spektralną zawierającą informacje na temat sprzężenia gazu elektronowego z drganiami sieci krystalicznej (tzw. funkcja Eliashberga). Funkcję tę, stanowiącą element wejściowy do równań Eliashberga, można określić korzystając z eks-

perymentu tunelowego [91, 92], lub wyznaczyć dla układów rzeczywistych przy użyciu metody DFT [84, 85, 86]. Ciekawą alternatywę, zwłaszcza dla układów modelowych, stanowi również możliwość wyliczenia funkcji Eliashberga na podstawie elektronowej relacji dyspersyjnej ( $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ ), fononowej relacji dyspersyjnej ( $\omega_{\mathbf{q}}$ ) i funkcji sprzężenia elektron-fonon ( $g_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}}$ ), przy czym funkcje te dane są w postaci analitycznej.

Za uwzględnienie oddziaływań deparujących w teorii Eliashberga odpowiada pseudopotencjał kulombowski  $\mu^*$ . Wielkość tę można oszacować korzystając z formuły Morela-Andersona [93]:

$$\mu^* = \frac{\mu}{1 + \mu \ln \left( \frac{\varepsilon_F}{\omega_{\ln}} \right)}, \quad (2.5)$$

gdzie  $\varepsilon_F$  oznacza energię Fermiego. Częstość logarytmiczna, oznaczona jako  $\omega_{\ln}$ , wyraża się następującą zależnością [94]:

$$\omega_{\ln} = \exp \left( \frac{2}{\lambda} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\alpha^2 F(\omega) \ln(\omega)}{\omega} \right). \quad (2.6)$$

W praktyce pseudopotencjał kulombowski niejednokrotnie pozwala na dopasowanie wyników modelowych do eksperymentalnych nawet w przypadkach, w których za niszczenie stanu nadprzewodzącego odpowiadają nietrywialne efekty fizyczne inne niż deparujące korelacje elektronowe.

W dalszej części rozdziału omówiona zostanie analiza stanu nadprzewodzącego przy pomocy równań Eliashberga na przykładzie selenu i telluru. Są to pierwiastki z szesnastej grupy układu okresowego, nazywane chalkogenami (również tlenowcami oraz siarkowcami), które posiadają wiele ciekawych właściwości fizycznych. W szczególności wykazują różnorodność faz strukturalnych w zależności od ciśnienia, jakiemu są poddawane [95].

W grupie chalkogenów jedynym pierwiastkiem wykazującym cechy izolatora jest tlen. Powyżej ciśnienia 95 GPa staje się on jednak metaliczny, a już przy ok. 100 GPa wykazuje właściwości nadprzewodzące po schłodzeniu do temperatury 0,6 K [96]. Cięższe chalkogeny, a mianowicie siarka, selen i tellur, wykazują podobne trendy w strukturalnych przemianach fazowych zachodzących pod wpływem wzrastającego ciśnienia. Krystalizują one kolejno w fazach: jednoskośnej, rombowej (*bco*), romboedrycznej ( $\beta$ -*Po*) oraz regularnej wewnątrznie centrowanej (*bcc*) [95, 97]. Wraz ze zmianami układu krystalograficznego dochodzi do przemiany półprzewodnik-metal [98]. W przypadku siarki korzystny energetycznie jest również układ regularny prosty (*sc*), uzyskujący stabilność pomiędzy fazami  $\beta$  - *Po* i *bcc* [99, 100]. Przemiany fazowe dla selenu i telluru zachodzą przy ciśnieniach zaprezentowanych w tabeli 2.1.

Eksperymentalnie wykazano, że już w metalicznej fazie *bco*, odpowiadającej stosunkowo niskiemu ciśnieniu, siarka, selen i tellur przy odpowiednio niskiej temperaturze stają

**Tab. 2.1:** Wartości ciśnienia, w których zachodzą strukturalne przemiany fazowe selenu i telluru - wyniki eksperymentalne.

Struktura	Se	Te
jednoskośna	23 GPa [101]	6 GPa [101]
<i>bco</i>	28 GPa [101]	6 GPa [101]
$\beta - Po$	60 GPa [101]	11 GPa [101]
<i>bcc</i>	140 GPa [95]	27 GPa [102]

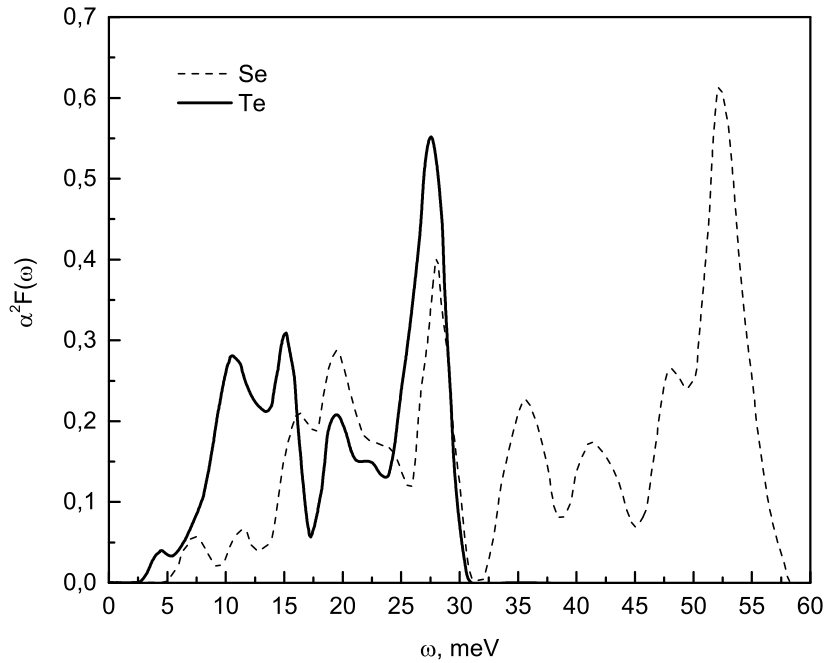
się nadprzewodnikami. Przewiduje się, że dalsze zwiększanie ciśnienia jakiemu poddawane są Se i Te będące w fazie *bcc* powinno skutkować przejściem do struktury *fcc*, a w następstwie zmianą ich właściwości nadprzewodzących. Zgodnie z przewidywaniami przejście ze struktury *bcc* do *fcc* dla selenu następuje przy ciśnieniu 248 GPa, natomiast dla telluru przy 67 GPa. Co istotne układ krystalograficzny *fcc* charakteryzuje się największą stabilnością, o czym świadczy minimalna wartość entalpii [103].

Zhou i in. w pracy [103] wyznaczyli temperaturę krytyczną selenu i telluru dla zakresu ciśnień bliskiego przemianie strukturalnej *bcc*  $\rightarrow$  *fcc*. Okazuje się, że wraz ze wzrostem ciśnienia temperatura krytyczna płynnie spada, jednak na granicy przemiany strukturalnej został odnotowany nagły przeskok jej wartości (w przypadku selenu spadek, a dla telluru wzrost). Najwyższa temperatura krytyczna dla Se i Te w fazie *fcc* wynosi odpowiednio 5,77 K oraz 4,67 K, przy założeniu, że pseudopotencjał kulombowski ma wartość 0,12. Dalszy wzrost ciśnienia w fazie *fcc* skutkuje spadkiem temperatury krytycznej aż do momentu prawie całkowitego zaniku fazy nadprzewodzącej w selenie i tellurze w ciśnieniach odpowiednio 500 GPa i 290 GPa [103]. Co ciekawe, również przy zmianie struktury krystalicznej z  $\beta - Po$  do *bcc* zaobserwowano skok wartości temperatury krytycznej.

W ramach pracy, właściwości stanu nadprzewodzącego selenu i telluru zostały wyznaczone dla ciśnień odpowiednio 250 GPa oraz 70 GPa, czyli tuż powyżej ciśnienia strukturalnej przemiany fazowej *bcc*  $\rightarrow$  *fcc*. Stałe sprężenia elektron-fonon badanych pierwiastków wynoszą kolejno  $\lambda_{Se} = 0,60$  oraz  $\lambda_{Te} = 0,67$ , a więc kwalifikują się one do analizy w ramach formalizmu równań Eliashberga.

Funkcje Eliashberga wykorzystane do obliczeń pochodzą z pracy [103] i zostały przedstawione na rysunku 2.1. Na podstawie zaprezentowanych funkcji można łatwo określić wartości częstości Debye'a, które wynoszą odpowiednio  $[\omega_D]_{Se} = 58,1$  meV oraz  $[\omega_D]_{Te} = 31,39$  meV. Częstość odcięcia przyjęto jako  $\omega_c = 10 \omega_D$ , natomiast pseudopotencjał kulombowski dla obu przypadków wynosił  $\mu^* = 0,1$ .

Równania Eliashberga rozwiązano dla 2201 częstości Matsubary, zgodnie z metodami omówionymi w pracach [104, 105], rozpoczynając od  $T_0 = 1$  K (poniżej  $T_0$  rozwiązania równań Eliashberga nie ulegały odpowiednio szybkiemu wysyceniu wraz ze wzrostem



**Rys. 2.1:** Funkcja Eliashberga dla selenu pod ciśnieniem 250 GPa i telluru pod ciśnieniem 70 GPa [103].

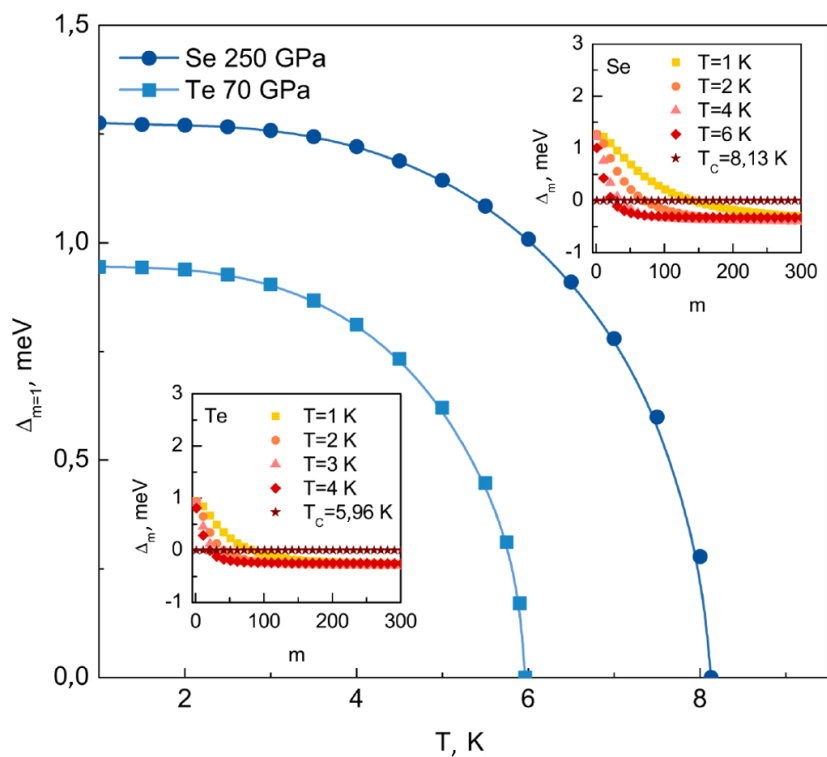
liczby częstości Matsubary).

Na głównym panelu rysunku 2.2 zaprezentowano maksymalną wartość parametru porządku ( $\Delta_{m=1}$ ) w zależności od temperatury, natomiast na wstawkach przedstawiono pełną postać parametru porządku na osi urojonej dla wybranych wartości temperatury. Jak można łatwo zauważyć, parametr porządku przyjmuje największą wartość dla  $m = 1$ , przy czym maleje wraz ze wzrostem temperatury. Na tej podstawie można bardzo dokładnie określić wartość temperatury krytycznej korzystając z reguły:

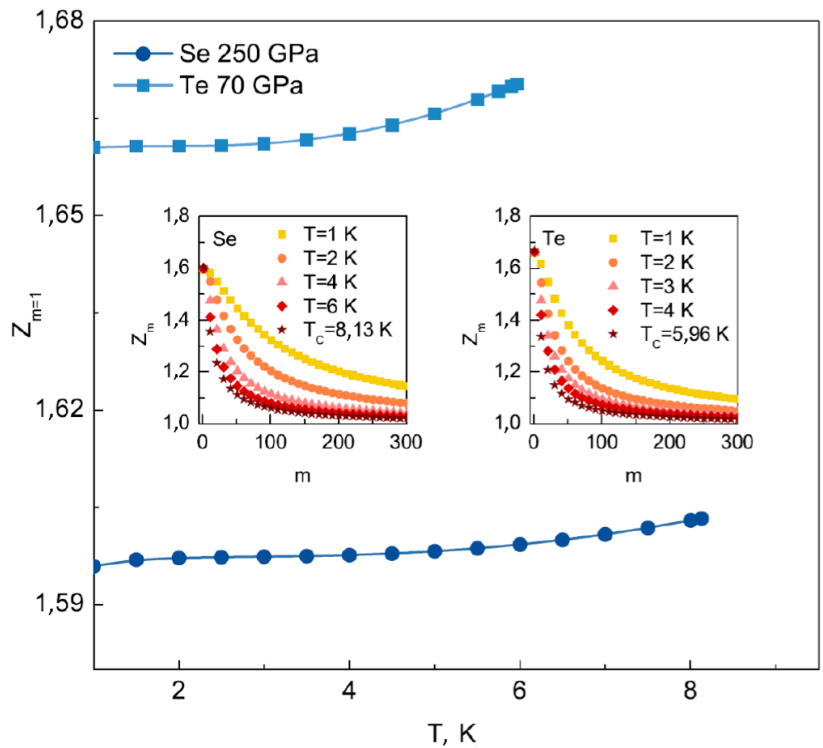
$$[\Delta_{m=1}]_{T=T_c} = 0. \quad (2.7)$$

Wyznaczone w ten sposób wartości temperatury krytycznej wynoszą kolejno  $[T_C]_{\text{Se}} = 8,13$  K oraz  $[T_C]_{\text{Te}} = 5,96$  K. Należy podkreślić, że obliczona temperatura krytyczna jest stosunkowo wysoka, szczególnie w przypadku selenu, jeśli weźmiemy pod uwagę fakt, że wśród czystych pierwiastków rekordowa  $T_C$  wynosi 29 K (Ca pod ciśnieniem 216 GPa [106]). Ponadto, uzyskane wartości temperatur różnią się od dotychczas przewidywanych w pracy [103], gdzie wynosiły one kolejno  $[T_C]_{\text{Se}} = 5,77$  K oraz  $[T_C]_{\text{Te}} = 4,67$  K, przy czym obliczone zostały za pomocą formuły Allena-Dynesa dla  $\mu^* = 0,12$ .

Zauważmy, że temperatura krytyczna wyznaczona została dla ciśnienia odpowiadają-



Rys. 2.2: Parametr porządku na osi urojonej dla selenu i telluru.



Rys. 2.3: Czynniki renormalizujący funkcję falową na osi urojonej dla selenu i telluru.



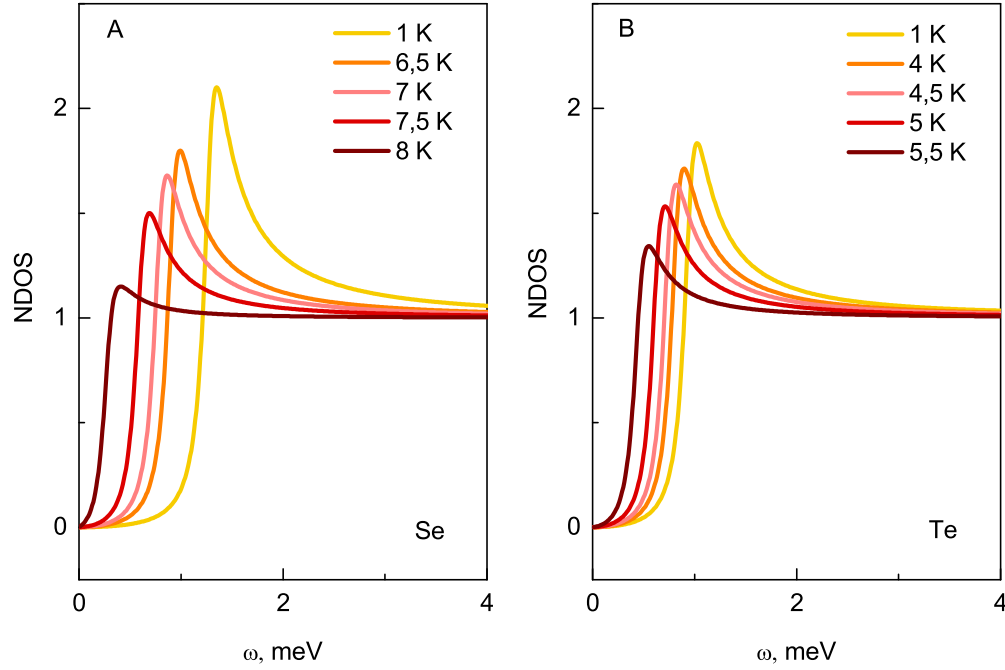
cego przemianie fazowej  $bcc \rightarrow fcc$  i jednocześnie jest najwyższą temperaturą krytyczną struktury  $fcc$  omawianych pierwiastków (wraz z dalszym wzrostem ciśnienia przewiduje się monotoniczny spadek  $T_C$  [103]). Kluczowe znaczenie ma fakt, że uzyskane wyniki potwierdzają nieciągłość temperatury krytycznej obserwowaną wcześniej przy przejściu fazowym. Nieciągłość ta jest szczególnie widoczna, gdy porównujemy obliczone wartości  $T_C$  z poprzednio zgłoszonymi wynikami teoretycznymi [103, 107] i eksperymentalnymi [95, 108] dla selenu i telluru dla najwyższych wartości ciśnienia w fazie  $bcc$ . Warto zauważyć, że wspomniana nieciągłość wydaje się mieć inny charakter niż podobny efekt obserwowany w przypadku siarki, która również należy do chalcogenów. W drugim przypadku zjawisko związane jest raczej z elektronowym przejściem Lifshitza [109], a nie strukturalną przemianą fazową, która występuje w przypadku nadprzewodników Se i Te [103]. Argumentem potwierdzającym takie przypuszczenie jest fakt, że dla selenu i telluru temperatura spada przy dalszym zwiększaniu ciśnienia powyżej ciśnienia przejścia fazowego, co sugeruje brak nowych dostępnych stanów dla wzmocnionej kondensacji nadprzewodzącej [103], w przeciwieństwie do siarki, w której odnotowano wzrost  $T_C$ .

Czynnik renormalizujący funkcję falową na osi urojonej został przedstawiony na rysunku 2.3. Możemy zauważyć, że wartości czynnika renormalizującego funkcję falową rosną wraz z temperaturą osiągając maksimum w temperaturze krytycznej. Zwróćmy uwagę, że omawiany parametr przyjmuje większe wartości w przypadku telluru, co jest bezpośrednio związane z wyższą stałą sprzężenia elektron-fonon dla tego pierwiastka.

Rozwiązania równań Eliashberga na osi urojonej pozwalają dodatkowo na oszacowanie na poziomie ilościowym parametrów fizycznych takich jak szerokość przerwy energetycznej na powierzchni Fermiego ( $\Delta_g$ ) czy masa efektywna elektronu ( $m_e^*$ ). Wspomniane obserwacje mogą posłużyć do eksperymentalnej weryfikacji istnienia przejścia fazowego i nieciągłości temperatury krytycznej.

Do oszacowania szerokości przerwy energetycznej można wykorzystać prostą zależność  $\Delta_g \simeq 2\Delta_{m=1}$ , która w przypadku selenu i telluru pozwala stwierdzić, że rozmiar pasma wzbronionego maleje wraz ze wzrostem temperatury, przy czym selen charakteryzuje się szerszą przerwą energetyczną niż tellur w całym zakresie temperatur. Masę efektywną elektronu należy określić przy pomocy wzoru  $m_e^* \simeq Z_{m=1}m_e$ , gdzie  $m_e$  oznacza masę pasmową elektronu. Na podstawie rysunku 2.3 można stwierdzić niewielki wzrost masy efektywnej elektronu w miarę zbliżania się do temperatury krytycznej dla obu pierwiastków.

Omówione metody szacowania obserwacji dają stosunkowo dokładne wyniki, jednak można je uściślić dokonując analitycznej kontynuacji rozwiązań równań Eliashberga na oś rzeczywistą ( $\Delta_m \rightarrow \Delta(\omega)$ ,  $Z_m \rightarrow Z(\omega)$ ). Wówczas przerwę energetyczną oblicza się korzystając z wyrażenia  $\Delta(T) = \text{Re}[\Delta(\omega = \Delta(T), T)]$ , natomiast masę efektywną elektronu z formuły  $m_e^* = \text{Re}[Z(\omega = 0)]m_e$ . Analityczna kontynuacja rozwiązań równań Eliashberga na oś rzeczywistą jest skomplikowaną procedurą, podczas której należy wykorzystać wzór:



**Rys. 2.4:** Znormalizowana elektronowa gęstość stanów dla wybranych wartości temperatury dla a) selenu i b) telluru.

$$X(\omega) = \frac{p_1 + p_2\omega + \dots + p_\omega^{r-1}}{q_1 + q_2\omega + \dots + q_r^{r-1} + \omega^r}, \quad (2.8)$$

gdzie  $X \in \{\Delta, Z\}$  oraz  $r=50$ . Wartości parametrów  $p_j$  i  $q_j$  dobrane zostały zgodnie z zasadami prezentowanymi w pracy [110].

Wyniki uzyskane dla selenu i telluru dotyczące pasma wzbronionego zostały zaprezentowane na rysunku 2.4 za pośrednictwem znormalizowanej elektronowej gęstości stanów obliczonej za pomocą wzoru:

$$\text{NDOS}(\omega) = \frac{\text{DOS}_S(\omega)}{\text{DOS}_N(\omega)} = \text{Re} \left[ \frac{|\omega - i\Gamma|}{\sqrt{(\omega - i\Gamma)^2 - \Delta^2(\omega)}} \right], \quad (2.9)$$

gdzie  $\text{DOS}_S(\omega)$  i  $\text{DOS}_N(\omega)$  oznaczają gęstość stanów kolejno dla stanu nadprzewodzącego i normalnego,  $\Gamma = 0,15$  meV to parametr rozerwania pary.

Na przedstawionym rysunku możemy prześledzić zanik  $\Delta_g$  wraz ze wzrostem temperatury, jednocześnie obserwując charakterystyczne maksima wokół pasm wzbronionych. Z punktu widzenia weryfikacji przejścia fazowego  $bcc \rightarrow fcc$  i nieciągłości temperatury krytycznej najbardziej interesująca jest maksymalna wartość przerwy energetycznej,

która osiągana jest w niskich temperaturach obejmujących obszar plateau funkcji parametru porządku. W omawianym przypadku uzyskane wartości wynoszą dla selenu i telluru kolejno 2,56 meV oraz 1,90 meV. Wartości te mogą być potwierdzone eksperymentalnie poprzez spektroskopię fotoemisyjną [111].

Znajomość wartości przerwy energetycznej na powierzchni Fermiego pozwala na obliczenie charakterystycznego parametru bezwymiarowego  $R_\Delta$ , który określony został w ramach modelu BCS jako wielkość uniwersalna, wynosząca 3,53 [2, 1]:

$$R_\Delta = \frac{2\Delta(0)}{k_B T_C}. \quad (2.10)$$

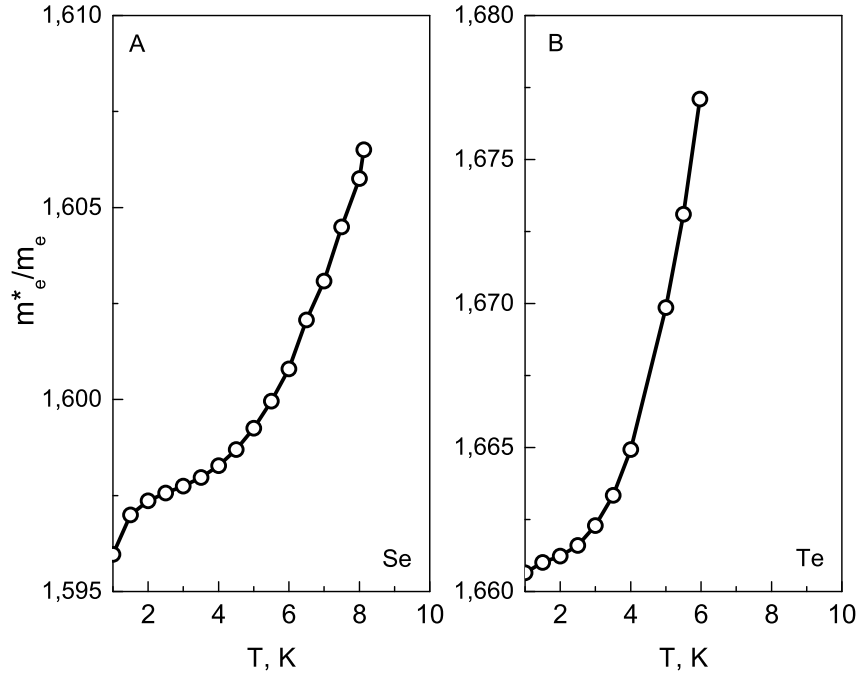
W przypadku selenu i telluru parametr  $R_\Delta$  wynosi kolejno 3,65 oraz 3,69. Należy zauważyć, że obliczone wartości odbiegają od przewidywań modelu BCS, co dowodzi, że do analizy konieczne jest zastosowanie formalizmu równań Eliashberga. Jednocześnie zawyżone wartości  $R_\Delta$  świadczą o istnieniu efektów silnosprężeniowych i retardacyjnych w analizowanych pierwiastkach.

Na poziomie ilościowym można określić również efektywną masę elektronu, którą oblicza się poprzez analityczną kontynuację czynnika renormalizującego funkcję falową na oś rzeczywistą. Wielkość  $Z(\omega = 0)$  opisuje efektywną masę elektronu w sposób analogiczny do wyników na osi urojonej, a mianowicie  $m_e^* = \text{Re}[Z(\omega = 0)]m_e$ . Na rysunku 2.5 przedstawiony został stosunek masy efektywnej elektronów do masy pasmowej, z uwzględnieniem wartości maksymalnej przypadającej na temperaturę krytyczną. Dla badanych pierwiastków obliczone wartości wynoszą  $[m_e^*]_{\text{Se}} = 1,607 m_e$  oraz  $[m_e^*]_{\text{Te}} = 1,677 m_e$ . W analizowanych przypadkach okazuje się, że wartości obliczone po dokonaniu kontynuacji na oś rzeczywistą tylko nieznacznie różnią się od wyników uzyskanych na osi urojonej ( $[m_e^*]_{\text{Se}} = 1,60 m_e$ ,  $[m_e^*]_{\text{Te}} = 1,67 m_e$ ), ponadto dość dobre przybliżenie można uzyskać korzystając z prostej relacji  $m_e^* = \lambda + 1$  [94].

W kolejnym kroku, z równań Eliashberga na osi urojonej, można wyznaczyć dokładną wartość różnicy energii swobodnej między stanem nadprzewodzącym a normalnym ( $\Delta F = F^S - F^N$ ). Do obliczenia wspomnianej wielkości należy posłużyć się wzorem:

$$\frac{\Delta F}{\rho(0)} = -\frac{2\pi}{\beta} \sum_{m=1}^M \left( \sqrt{\omega_m^2 + \Delta_m^2} - |\omega_m| \right) \left( Z_m^S - Z_m^N \frac{|\omega_m|}{\sqrt{\omega_m^2 + \Delta_m^2}} \right), \quad (2.11)$$

gdzie  $Z_m^S$  i  $Z_m^N$  oznaczają czynnik renormalizujący funkcję falową kolejno dla stanu nadprzewodzącego i normalnego, a  $\rho(0)$  to elektronowa gęstość stanów na powierzchni Fermiego. Temperaturowa zależność różnicy energii swobodnej obliczona dla selenu i telluru została zaprezentowana na dolnym panelu rysunku 2.6. Dodatkowo na górnym panelu rysunku przedstawiono termodynamiczne pole krytyczne ( $H_C$ ), które oblicza się bezpośrednio z różnicy energii swobodnej na podstawie zależności:



**Rys. 2.5:** Stosunek masy efektywnej elektronu do masy pasmowej w funkcji temperatury dla selenu i telluru.

$$\frac{H_C}{\sqrt{\rho(0)}} = \sqrt{-8\pi \left[ \frac{\Delta F}{\rho(0)} \right]}. \quad (2.12)$$

Uzyskane wyniki pokazują, że w całym zakresie temperatur selen charakteryzuje się wyższym termodynamicznym polem krytycznym niż tellur, ponadto pole krytyczne dąży do zera w  $T_C$ . Najwyższe wartości termodynamicznego pola krytycznego obserwuje się dla temperatur bliskich zera bezwzględnego, które dla selenu i telluru wynoszą kolejno 5,69 meV oraz 4,24 meV. Jednocześnie, aż do momentu osiągnięcia temperatury krytycznej różnica energii swobodnej między stanem nadprzewodzącym a normalnym przyjmuje ujemne wartości, co świadczy o termodynamicznej stabilności stanu nadprzewodzącego.

Różnica energii swobodnej pozwala również obliczyć ciepło właściwe stanu normalnego i nadprzewodzącego. Różnica ciepła właściwego między stanem nadprzewodzącym a normalnym ( $\Delta C = C^S - C^N$ ) wyraża się wzorem:

$$\frac{\Delta C(T)}{k_B \rho(0)} = -\frac{1}{\beta} \frac{d^2[\Delta F/\rho(0)]}{d(k_B T)^2}, \quad (2.13)$$

przy czym ciepło stanu normalnego można zdefiniować jako:

$$\frac{C^N(T)}{k_B \rho(0)} = \frac{\gamma}{\beta}, \quad (2.14)$$

gdzie  $\gamma$  oznacza stałą Sommerfelda i wiąże się ze stałą sprzężenia elektron-fonon zależnością:  $\gamma = \frac{2}{3}\pi^2 k_B^2 \rho(0)(1 + \lambda)$ .

Ciepło właściwe stanu normalnego i nadprzewodzącego dla selenu i telluru zostało przedstawione na rysunku 2.7. Należy zwrócić uwagę na charakterystyczny skok ciepła właściwego, który występuje w temperaturze krytycznej. Dla selenu i telluru w  $T_C$  różnica ciepła właściwego między stanem nadprzewodzącym a normalnym wynosi kolejno 10,61 meV oraz 8,98 meV.

Wyznaczone właściwości stanu nadprzewodzącego pozwalają na oszacowanie pozostałych dwóch stałych uniwersalnych zdefiniowanych w ramach modelu BCS, a mianowicie  $R_C$  i  $R_H$  [1, 2]. Wartości wspomnianych parametrów oblicza się przy użyciu wzorów:

$$R_C = \frac{\Delta C(T_C)}{C^N(T_C)} \quad (2.15)$$

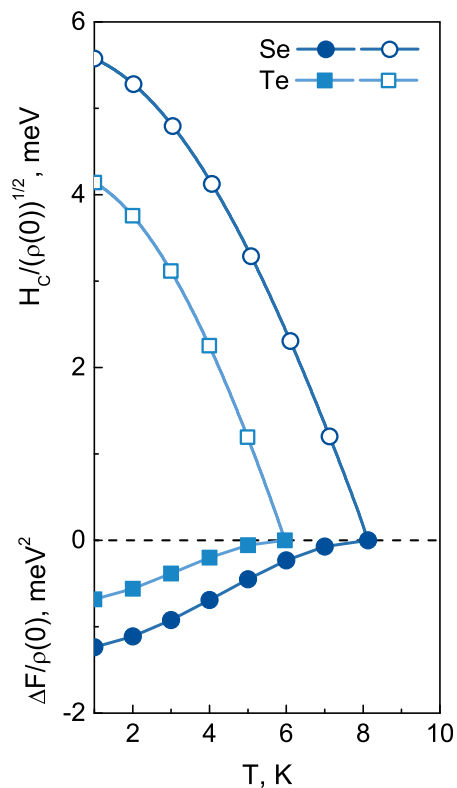
oraz

$$R_H = \frac{T_C C^N(T_C)}{H_C^2(T_0)}. \quad (2.16)$$

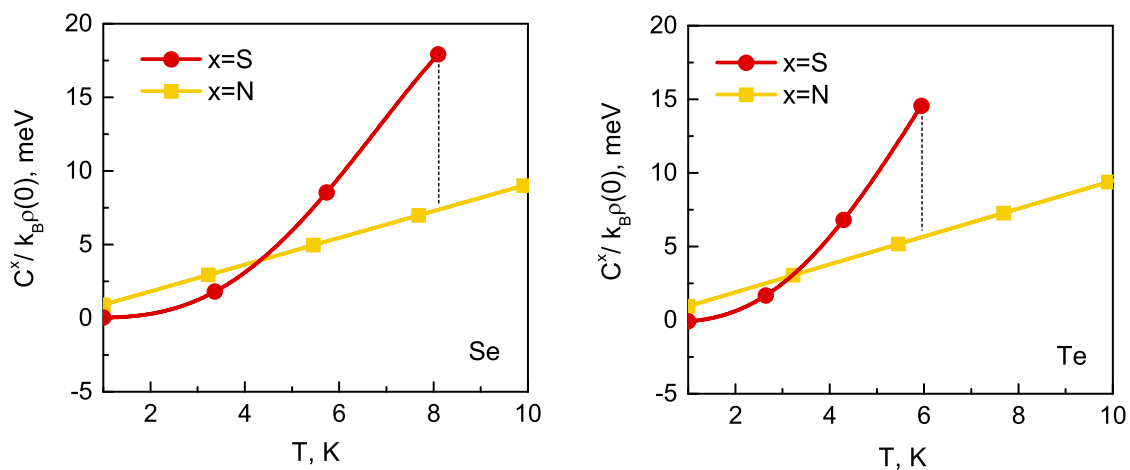
Obliczone wartości  $R_C$  dla selenu i telluru wynoszą kolejno 1,44 oraz 1,60 ( $[R_C]_{\text{BCS}} = 1,43$ ), a więc odbiegają od założeń modelu BCS (rozbieżność jest szczególnie widoczna w przypadku telluru). Z kolei współczynnik  $R_H$  jest zbliżony do wartości przewidywanej przez model BCS, osiągając dla obu pierwiastków tę samą wartość równą 0,167 ( $[R_H]_{\text{BCS}} = 0,168$ ). Niemniej jednak, uzyskane wartości współczynników (włącznie z  $R_\Delta$ ) dowodzą, że mamy do czynienia z nadprzewodnikami, których nie można opisać w ramach teorii średniego pola.

Podsumowując, w niniejszym podrozdziale przedstawiono równania Eliashberga w postaci izotropowej dla do połowy wypełnionego pasma elektronowego oraz wyznaczono przy ich pomocy właściwości stanu nadprzewodzącego pierwiastków o pośredniej wartości sprzężenia elektron-fonon. Pokazano, że selen i tellur charakteryzują się stosunkowo wysoką temperaturą krytyczną ( $[T_C]_{\text{Se}} = 8,13$  K,  $[T_C]_{\text{Te}} = 5,96$  K), której wartość związana jest z przemianą strukturalną zachodzącą pod ciśnieniem ( $[p]_{\text{Se}} = 248$  GPa,  $[p]_{\text{Te}} = 67$  GPa [103]). Obliczając bezwymiarowe współczynniki  $R_\Delta$ ,  $R_C$  i  $R_H$  wykazano, że omawiane nadprzewodniki wykraczają poza przybliżenie średniego pola, co związane jest z efektami silnosprężeniowymi i retardacyjnymi.

W kolejnym kroku zaprezentowane zostanie bardziej skomplikowane podejście, uwzględniające w równaniach Eliashberga anizotropię właściwości elektronowych.



**Rys. 2.6:** Termodynamiczne pole krytyczne selenu i telluru w funkcji temperatury (górny panel) oraz różnica energii swobodnej między stanem nadprzewodzącym a normalnym (dolny panel).



**Rys. 2.7:** Ciepło stanu normalnego i nadprzewodzącego selenu i telluru w funkcji temperatury.

## 2.2 Podejście wielopasmowe omówione na przykładzie sześciopasmowego związku $\text{CaC}_6$

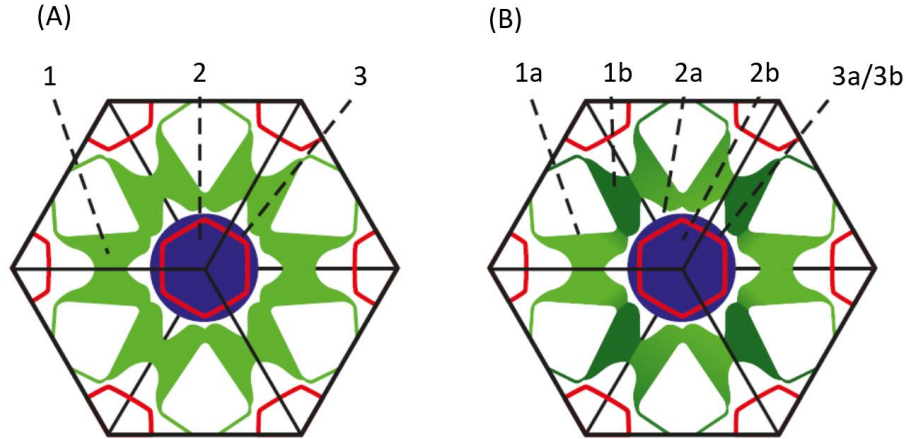
W niektórych układach powierzchnia Fermiego nie jest jednorodna dla całego układu, przez co mamy do czynienia z anizotropią właściwości elektronowych. Doskonałym tego przykładem jest grafit, czyli najbardziej stabilna termodynamicznie forma alotropowa węgla. Charakteryzuje się on strukturą warstwową, w której oddziaływania znacząco różnią się w obrębie płaszczyzny od oddziaływań pomiędzy płaszczyznami. W szczególności interakcje pomiędzy atomami wewnątrz warstwy są silniejsze od oddziaływań atomów pochodzących z dwóch sąsiadujących płaszczyzn. W pierwszym przypadku atomy węgla łączą się poprzez wiązania kowalencyjne ( $\pi$ ), natomiast w drugim mamy do czynienia z oddziaływaniami Van der Waalsa ( $\sigma$ ). Ze względu na to, że pasma  $\sigma$  są całkowicie wypełnione, to pasma  $\pi$  mają decydujący wpływ na kształt powierzchni Fermiego [112]. Jednocześnie quasi-dwuwymiarowość skutkuje innymi ciekawymi efektami, jak na przykład różnice stałej sprężystości w kierunku prostopadłym i równoległym do płaszczyzn utworzonych przez atomy, czy różne przewodności [113]. Okazuje się, że czysty grafit nie wykazuje właściwości nadprzewodzących [114], jednak domieszki innych pierwiastków pomiędzy warstwami węgla (interkalacja) mogą skutkować utworzeniem się fazy nadprzewodzącej [113, 115, 116]. Proces interkalacji nie zmienia istotnie struktury grafitu w obrębie warstwy [117], natomiast ma duży wpływ na odległości pomiędzy płaszczyznami i modyfikuje sposób ich łączenia [118]. Obecnie znanych jest ponad 100 pierwiastków i związków, którymi można interkalować grafit [119]. Najbardziej wyróżniający się spośród nich jest wapń, który tworząc z węglem układ  $\text{CaC}_6$  charakteryzuje się rekordową temperaturą krytyczną  $T_C = 11,5$  K [117]. Podobnie jak czysty grafit, związek  $\text{CaC}_6$  cechuje się silną anizotropią powierzchni Fermiego, dlatego w analizie fazy nadprzewodzącej należy posłużyć się wielopasmowym formalizmem Eliashberga [120, 121, 3, 122]. Równania na funkcję parametru porządku i czynnik renormalizujący funkcję falową przyjmują wówczas następującą postać:

$$\Delta_n^\alpha Z_n^\alpha = \pi k_B T \sum_{\beta} \sum_{m=-M}^M \frac{\lambda^{\alpha\beta} (i\omega_n - i\omega_m) - \mu_{\alpha\beta}^*(\omega_m)}{\sqrt{\omega_m^2 + (\Delta_m^\beta)^2}} \Delta_m^\beta, \quad (2.17)$$

$$Z_n^\alpha = 1 + \pi k_B T \sum_{\beta} \sum_{m=-M}^M \frac{\lambda^{\alpha\beta} (i\omega_n - i\omega_m) \omega_m}{\sqrt{\omega_m^2 + (\Delta_m^\beta)^2} \omega_n} Z_m^\beta, \quad (2.18)$$

gdzie symbole  $\alpha$  i  $\beta$  oznaczają indeksy pasm elektronowych.

Przybliżenie sześciopasmowe jest na chwilę obecną najdokładniejszym sposobem opisu



**Rys. 2.8:** Graficzna reprezentacja indeksów pasmowych w ramach trójpasowego (A) i sześciopasmowego (B) przybliżenia powierzchni Fermiego dla związku  $\text{CaC}_6$ .

$\text{CaC}_6$ . Podział powierzchni Fermiego na trzy, a następnie sześć pasm został przedstawiony kolejno na rysunku 2.8 (a) i (b). Podstawowy podział pozwala wyodrębnić zewnętrzne pasmo  $\pi$  (oznaczone na rysunku 2.8 kolorem zielonym) utworzone przez orbitale C –  $p_z$ , część sferyczną (zaznaczoną na niebiesko) powstałą przez kombinację orbitali Ca –  $s$  i Ca –  $d_{z^2}$  oraz cylindryczne pasmo  $\pi$  (kolor czerwony) przecinające sfery Ca, utworzone również przez orbitale C –  $p_z$ . Dalszy podział, prowadzący do uzyskania sześciu efektywnych pasm, polega na wyodrębnieniu z każdej powierzchni dwóch części na podstawie wartości sprzężenia elektron-fonon. Na rysunku 2.8 (b) obszary o słabym parowaniu elektron-fonon oznaczone zostały jaśniejszym kolorem, podczas gdy pozostałe oznaczono ciemniejszym odcieniem. Należy zwrócić uwagę, że trzecie pasmo ustawione jest prostopadle do płaszczyzny utworzonej przez atomy węgla, stąd podział pasma na rysunku nie jest widoczny. Niemniej jednak, można wyodrębnić regiony bliższe płaszczyznom węglowym o silnym sprzężeniu oraz obszary pomiędzy warstwami, gdzie sprzężenie elektron-fonon jest znacznie mniejsze. Równania Eliashberga dla omawianego przypadku zostały rozwiązane dla 300 częstości Matsubary, co pozwoliło na uzyskanie stabilnych rozwiązań powyżej  $T_0 = 2$  K. We wzorach 2.17 i 2.18 symbole  $\alpha, \beta \in \{1a, 1b, 2a, 2b, 3a, 3c\}$  oznaczają poszczególne pasma w zgodności z rysunkiem 2.8.

Jądro parujące w przybliżeniu wielopasmowym należy zdefiniować jako:

$$K^{\alpha\beta}(\omega_n - \omega_m) = \lambda^{\alpha\beta} \frac{\Omega_C^2}{(\omega_n - \omega_m)^2 + \Omega_C^2}, \quad (2.19)$$

przy czym  $\lambda^{\alpha\beta}$  jest stałą sprzężenia elektron-fonon definiowaną w postaci macierzy. Po-



nżej przedstawiono macierz sprzężenia elektron-fonon dla przypadku  $\text{CaC}_6$  [123]:

$$[\lambda^{\alpha\beta}] = \begin{bmatrix} 0,163 & 0,126 & 0,099 & 0,033 & 0,201 & 0,046 \\ 0,179 & 0,140 & 0,105 & 0,035 & 0,221 & 0,050 \\ 0,331 & 0,245 & 0,151 & 0,084 & 0,384 & 0,096 \\ 0,271 & 0,202 & 0,206 & 0,047 & 0,400 & 0,080 \\ 0,252 & 0,194 & 0,145 & 0,061 & 0,309 & 0,073 \\ 0,206 & 0,157 & 0,128 & 0,044 & 0,259 & 0,060 \end{bmatrix}. \quad (2.20)$$

Równania Eliashberga dla przybliżenia sześciopasmowego stanowią modyfikację równań trójpasmowych wykorzystanych do analizy  $\text{CaC}_6$  w pracy [121]. W przeciwieństwie do równań izotropowych, pseudopotencjał kulombowski w przybliżeniu wielopasmowym przyjmuje postać macierzy, której wymiar uzależniony jest od ilości efektywnych pasm elektronowych układu. Macierz pseudopotencjału kulombowskiego dla omawianego przypadku przedstawiono poniżej [123]:

$$[\mu_{\alpha\beta}^*] = \begin{bmatrix} 0,250 & 0,250 & 0,250 & 0,250 & 0,250 & 0,250 \\ 0,176 & 0,176 & 0,176 & 0,176 & 0,176 & 0,176 \\ 0,075 & 0,075 & 0,075 & 0,075 & 0,075 & 0,075 \\ 0,031 & 0,031 & 0,031 & 0,031 & 0,031 & 0,031 \\ 0,200 & 0,200 & 0,200 & 0,200 & 0,200 & 0,200 \\ 0,056 & 0,056 & 0,056 & 0,056 & 0,056 & 0,056 \end{bmatrix}. \quad (2.21)$$

Należy podkreślić, że w przypadku jednopasmowym pseudopotencjał kulombowski przyjmuje wartość 0,21 [120, 112], co jest w zgodności z jedyną niezerową wartością własną macierzy  $[\mu_{\alpha\beta}^*]$ . We wzorach 2.20 i 2.21 kolumny i wiersze ustawione są zgodnie z przyjętymi indeksami pasm.

W kolejnym kroku, korzystając z jawnej formy macierzy  $[\lambda_{\alpha\beta}]$  i  $[\mu_{\alpha\beta}^*]$ , należy oszacować wartość charakterystycznej częstości fononowej  $\Omega_C$ . Do tego celu dla każdego pasma rozwiązuje się równanie  $[\Delta_{n=1}^\alpha(\Omega_C)]_{T=T_C} = 0$ . Wyniki otrzymane dla  $\text{CaC}_6$ , przy założeniu  $T_C = 11,5$  K, zostały przedstawione na rysunku 2.9, gdzie możemy zauważyć zbieżność parametru porządku do zera dla wszystkich pasm w  $\Omega_C = 18,11$  meV. Dla porównania, w ramach przybliżenia trójpasmowego charakterystyczna częstość fononowa wynosi 20,21 meV [121].

Termodynamiczne pole krytyczne w ramach formalizmu wielopasmowego definiuje się tak samo jak w przypadku izotropowym (wzór 2.12), natomiast podział na pasma elektronowe pojawia się we wzorze na różnicę energii swobodnej między stanem nadprzewodzącym a normalnym, który wygląda następująco:

$$\begin{aligned}
\Delta F &= -2\pi k_B T \sum_{m=-M}^M \sum_{\alpha \in a,b,c} \rho_\alpha(0) \\
&\times \left[ \sqrt{\omega_m^2 + (\Delta_m^\alpha)^2} - |\omega_m| \right] \\
&\times \left[ Z_m^{\alpha,(S)} - Z_m^{\alpha,(N)} \frac{|\omega_m|}{\sqrt{\omega_m^2 + (\Delta_m^\alpha)^2}} \right].
\end{aligned} \tag{2.22}$$

Oznaczenia występujące w powyższym równaniu mają następujący sens fizyczny:  $Z^{\alpha,(S)}$  i  $Z^{\alpha,(N)}$  - czynnik renormalizujący funkcję falową kolejno dla stanu nadprzewodzącego i normalnego,  $\Delta_m^\alpha$  - parametr porządku,  $\omega_m$  - częstość Matsubary,  $\rho_\alpha(0)$  - wektor elektronowej gęstości stanów, który w analizowanym przypadku przyjmuje postać [123]:

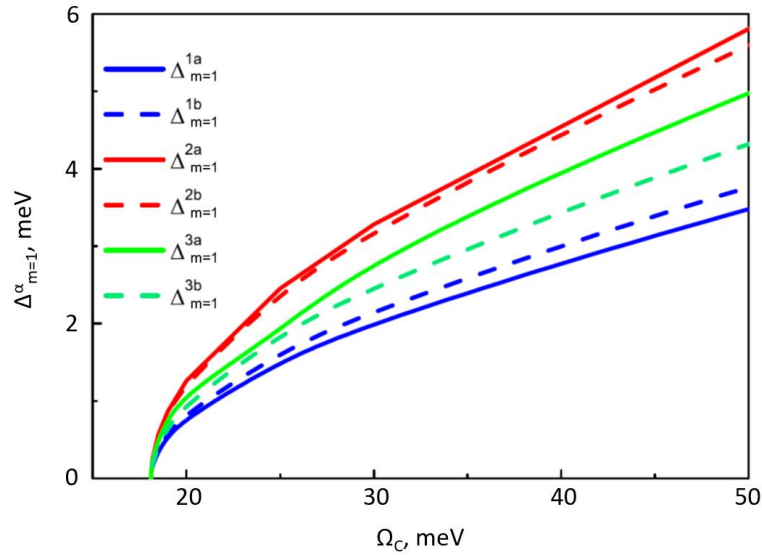
$$[\rho_\alpha(0)] = \begin{bmatrix} 0,250 \\ 0,031 \\ 0,176 \\ 0,200 \\ 0,075 \\ 0,056 \end{bmatrix} \left[ \frac{\text{stan}}{\text{eV} * \text{komórka}} \right], \tag{2.23}$$

przy czym  $\rho(0) = \sum_\alpha \rho_\alpha(0)$ . Zależność obliczonej w ramach podejścia sześciopasmowego  $\Delta F$  od temperatury zaprezentowano na dolnym panelu rysunku 2.10, nanosząc dla porównania wyniki uzyskane w podejściu jedno- i trójpasmowym z pracy [121]. Można zauważyć, że dla niskich temperatur zastosowany formalizm ma istotny wpływ na uzyskane wyniki, natomiast stają się one zbieżne w temperaturze krytycznej. Niemniej jednak, bez względu na zastosowane przybliżenie, należy uznać, iż stan nadprzewodzący jest stabilny termodynamicznie aż to temperatury krytycznej, o czym świadczą ujemne wartości  $\Delta F$ .

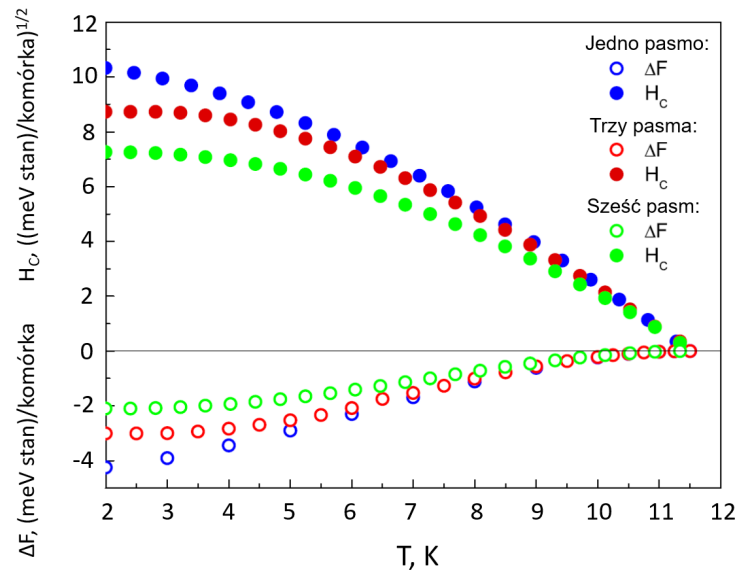
Na górnym panelu rysunku 2.10 przedstawiono temperaturową zależność termodynamicznego pola krytycznego, ponownie porównując uzyskane wyniki (model sześciopasmowy) z zaczerpniętymi z pracy [121] (model jedno- i trójpasmowy). Podobnie jak w przypadku energii swobodnej, wpływ anizotropii na uzyskane rezultaty jest istotny szczególnie dla niskich temperatur. Należy zwrócić uwagę, że wraz ze wzrostem liczby uwzględnionych pasm wartość termodynamicznego pola krytycznego maleje. Dla wyników uzyskanych w podejściu sześciopasmowym, powyżej temperatury 7 K  $H_C$  spada liniowo, co jest w zgodności z wynikami z pracy [121]. Szczególną uwagę należy natomiast zwrócić na kształt funkcji  $H_C(T)$  dla niskich temperatur, mianowicie w ramach podejścia sześciopasmowego najbardziej widoczne staje się plateau, będące cechą charakterystyczną przebiegu funkcji  $H_C(T)$  dla wszystkich nadprzewodników.

W ramach podrozdziału zaprezentowano podejście wielopasmowe do analizy właściwości nadprzewodnika  $\text{CaC}_6$  o istotnej anizotropii. Wykazano, że uwzględnienie wielopasmowości ma znaczący wpływ na wyniki uzyskiwane dla niskich temperatur, w szczególności

podejście klasyczne jednopasmowe zawyża termodynamiczne pole krytyczne o ok. 40% w stosunku do podejścia sześciopasmowego.



**Rys. 2.9:** Maksymalna wartość parametru porządku w funkcji charakterystycznej częstotliwości fononowej w temperaturze krytycznej dla  $\text{CaC}_6$ , uzyskana w ramach sześciopasmowego formalizmu Eliashberga.



**Rys. 2.10:** Termodynamiczne pole krytyczne w funkcji temperatury (górny panel) oraz temperaturowa zależność różnicy energii swobodnej między stanem nadprzewodzącym a normalnym (dolny panel) dla  $\text{CaC}_6$  w ujęciu jedno- trój- i sześciopasmowym.

# Rozdział 3

## Wysokociśnieniowy stan nadprzewodzący w związkach bogatych w wodór

*Jak wspomniano w pierwszym rozdziale, na chwilę obecną rekordowe wartości temperatur krytycznych obserwuje się w układach bogatych w wodór. Ponadto istotny wpływ na własności stanu nadprzewodzącego ma zastosowanie wysokiego ciśnienia roboczego, które pozwala na uzyskanie stabilnych struktur o wysokiej zawartości wodoru i stechiometrii niewystępującej w warunkach normalnych. Dobrymi kandydatami na potencjalne nadprzewodniki wysokotemperaturowe są więc układy łączące ciężkie pierwiastki (ze względu na prekompresję chemiczną) z wodorem, poddane dodatkowo działaniu wysokiego ciśnienia. W niniejszym rozdziale przeanalizowano dwa takie układy rozpoczynając od znalezienia stabilnych struktur w szerokim zakresie ciśnień, a następnie wyznaczono własności termodynamiczne najbardziej interesujących przypadków [29, 24]. W analizie posłużono się izotropowym klasycznym formalizmem Eliashberga omówionym w poprzednim rozdziale, gdyż większość nadprzewodników wysokotemperaturowych charakteryzuje się niestandardowymi właściwościami i wysoką stałą sprzężenia elektron-fonon.*

### 3.1 Związki typu $\text{Th}_x\text{H}_y$

Tor jest pierwiastkiem cechującym się słabą radioaktywnością, którego najtrwalszy izotop  $^{232}\text{Th}$  charakteryzuje się czasem połowicznego rozpadu wynoszącym 14 milionów lat. Pierwiastek ten należy do grupy aktynowców, jednak jego własności fizyczne i chemiczne upodabniają go bardziej do metali przejściowych takich jak tytan, hafn czy cyrkon [124]. W przeciwieństwie do pozostałych aktynowców [125] tor charakteryzuje się strukturą  $fcc$  (grupa przestrzenna  $Fm\bar{3}m$ ).

Tor jest konwencjonalnym nadprzewodnikiem I rodzaju o niewielkiej temperaturze

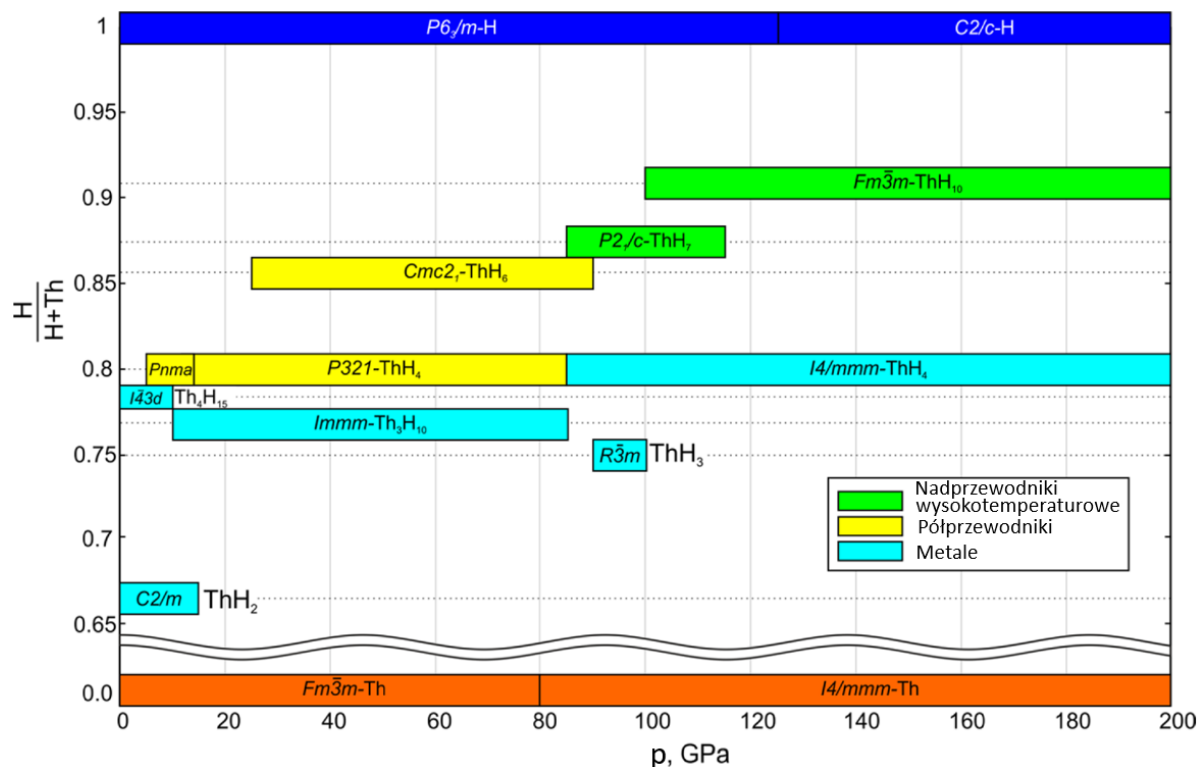
krytycznej  $T_C = 1,374$  K [125, 126] oraz termodynamicznym polu krytycznym o wartości  $H_C = 15,92$  mT [125, 127]. Przewidywania teoretyczne oraz wyniki eksperymentalne dowodzą, że wartość stałej sprzężenia elektron-fonon omawianego pierwiastka wynosi 0,52-0,59 [128, 129, 130]. Mimo niewielkiego zainteresowania aktywnymi, okazują się one być ciekawymi materiałami z punktu widzenia nadprzewodnictwa, w szczególności w połączeniu z wodorem oraz pod wpływem wysokiego ciśnienia.

W warunkach normalnego ciśnienia tor reaguje z wodorem tworząc dwa związki -  $\text{ThH}_2$  oraz  $\text{Th}_4\text{H}_{15}$ . Wspomniane wodorki są aktywne chemicznie, w warunkach normalnych są przewodnikami, natomiast nadprzewodnikami stają się już w temperaturze nieco wyższej od temperatury krytycznej czystego toru ( $T_C = 7,5 - 8$  K) [131, 132, 133]. Ze względu na fakt, że wodorki metali przejściowych są niezwykle obiecujące jako potencjalne nadprzewodniki wysokotemperaturowe, w ramach pracy doktorskiej przeanalizowano właściwości wodorków toru przy różnym stosunku poszczególnych atomów oraz w szerokim zakresie ciśnienia (0-300 GPa).

### 3.1.1 Wyznaczenie struktur stabilnych termodynamicznie

W fazie poszukiwań stabilnych struktur posługiwano się algorytmem ewolucyjnym USPEX [134, 135, 136] wspomagając się pakietem QUANTUM ESPRESSO. Uzyskane wyniki zostały zaprezentowane na rysunku 3.1. Należy zauważyć, że otrzymane rezultaty poprawnie odtwarzają wyniki dla znanych dotychczas wodorków  $C2/m - \text{ThH}_2$  oraz  $I\bar{4}3d - \text{Th}_4\text{H}_{15}$ , natomiast, co szczególnie istotne, udało się odkryć aż 8 nieznanych dotąd struktur:  $R\bar{3}m - \text{ThH}_3$ ,  $Immm - \text{Th}_3\text{H}_{10}$ ,  $Pnma - \text{ThH}_4$ ,  $P321 - \text{ThH}_4$ ,  $I4/mmm - \text{ThH}_4$ ,  $Cmc2_1 - \text{ThH}_6$ ,  $P2_1/c - \text{ThH}_7$  oraz  $Fm\bar{3}m - \text{ThH}_{10}$ . Spośród znalezionych związków trzy są półprzewodnikami, a pozostałe to metale. Dwa z nich ( $P2_1/c - \text{ThH}_7$  oraz  $Fm\bar{3}m - \text{ThH}_{10}$ ) są nadprzewodnikami wysokotemperaturowymi.

Jak można zauważyć na przedstawionym diagramie (3.1), już pod ciśnieniem 5 GPa obserwujemy nową stabilną strukturę, wykazującą właściwości półprzewodnika,  $Pnma - \text{ThH}_4$ . Dalsze zwiększanie ciśnienia przy stosunku  $\frac{H}{H+Th} = 0,8$  prowadzi do przemiany fazowej  $Pnma \rightarrow P321$ , a następnie  $P321 \rightarrow I4/mmm$ , przy czym ostatnia struktura, tworząca się przy ciśnieniu 85 GPa, wykazuje cechy metalu. Przy mniejszych zawartościach wodoru stabilne termodynamicznie są tylko dwie nowo odkryte fazy metaliczne, a mianowicie  $Immm - \text{Th}_3\text{H}_{10}$  (pod ciśnieniem 10-85 GPa) oraz  $R\bar{3}m - \text{ThH}_3$  (pod ciśnieniem 90-100 GPa). Z kolei zwiększona zawartość wodoru sprzyja stabilizowaniu się trzech nowych struktur - półprzewodnikowej  $Cmc2_1 - \text{ThH}_6$  w zakresie ciśnień 25-90 GPa oraz metalicznych  $P2_1/c - \text{ThH}_7$  (85-115 GPa) i  $Fm\bar{3}m - \text{ThH}_{10}$  (100-200 GPa). Dalsze zwiększanie ciśnienia poza zakres 200 GPa nie skutkuje pojawieniem się innych struktur, natomiast potwierdza stabilność  $Fm\bar{3}m - \text{ThH}_{10}$  do ciśnienia co najmniej 300 GPa. Należy podkreślić, że spośród znanych dotąd wysokotemperaturowych wodorków takich

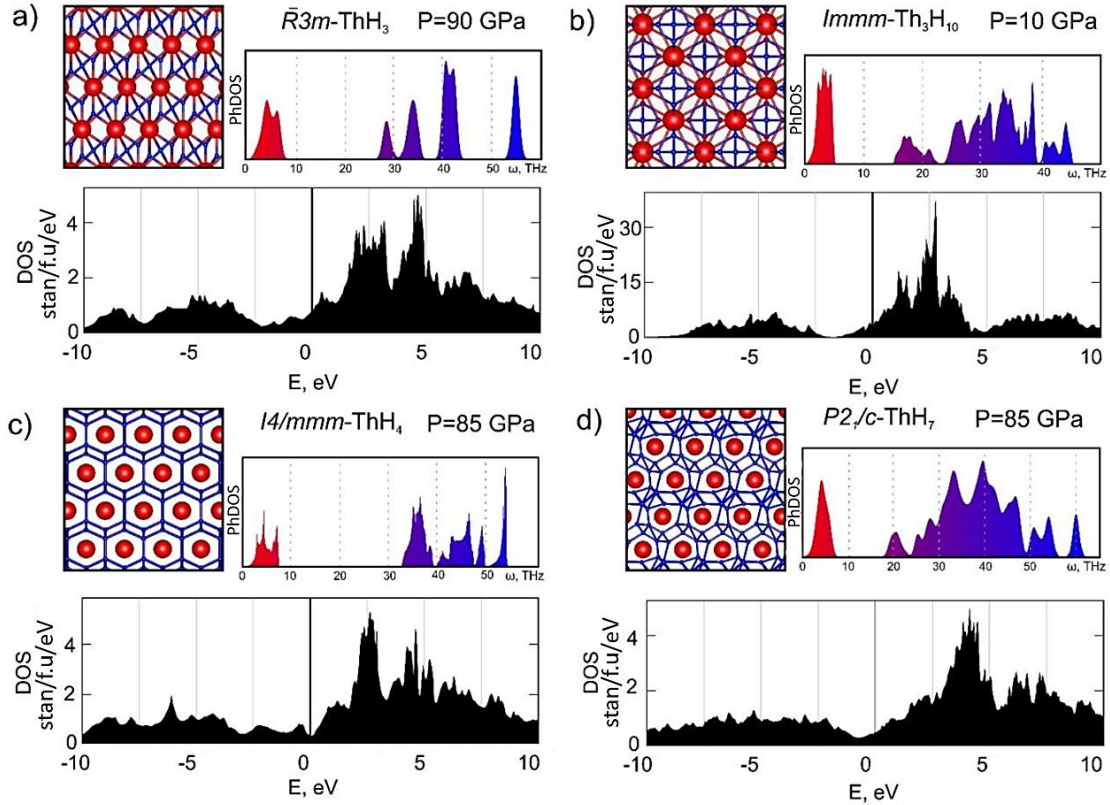


**Rys. 3.1:** Diagram fazowy struktur tworzących się w ciśnieniu z zakresu 0-200 GPa przy zmiennym stosunku atomów toru do atomów wodoru.

jak  $LaH_{10}$  [23],  $YH_{10}$  [23] czy  $AcH_{10}$  [30], nowo odkryty  $ThH_{10}$  charakteryzuje się najniższym ciśnieniem stabilizacji wynoszącym 100 GPa (w przypadku pozostałych związków wartości te są następujące:  $LaH_{10}$  - 170 GPa [23],  $YH_{10}$  - 250 GPa [23],  $AcH_{10}$  - 200 GPa [30]).

Wszystkie struktury, które okazały się metaliczne, zostały dokładnie przeanalizowane. W szczególności wyznaczono elektronową oraz fononową gęstość stanów, które zostały przedstawione na rysunku 3.2. Zaprezentowane wyniki dotyczą najniższego ciśnienia w jakim dana struktura uzyskuje stabilność termodynamiczną. Na rysunku 3.2 (a) możemy zaobserwować warstwową strukturę  $R\bar{3}m-ThH_3$ , gdzie atomy Th zajmują pozycje (0,0,0), natomiast atomy wodoru znajdują się pomiędzy warstwami toru. Liczba koordynacyjna toru w takiej strukturze wynosi 14, a odległość między atomami toru i wodoru 2,1 Å. Najmniejsza odległość pomiędzy atomami wodoru w obrębie warstwy wynosi 1,8 Å. W przypadku struktury  $Immm-Th_3H_{10}$  (rys. 3.2 (b)) liczba koordynacyjna atomów toru wynosi 12, a ich odległość od atomów wodoru 2,28 Å. Atomy wodoru układają się wzdłuż płaszczyzn [1,0,0], [0,1,0] oraz [0,0,1] tworząc układ *bcc*.  $I4/mmm-ThH_4$  (rys. 3.2 (c)) tworzy układ tetragonalny z atomami toru w pozycjach (0,0,0) otoczonymi przez 12 atomów wodoru. Odległość między atomami wodoru w tej strukturze waha się między 1,57 a 1,65 Å. W  $P2_1/c-ThH_7$  atomy toru tworzą podsić o układzie *bcc*, o największym zagęszczeniu

atomów wodoru spośród dotychczas omówionych. Na rysunku 3.2 kolory jakimi oznaczone są atomy w sieciach krystalicznych korespondują z kolorami wkładów od poszczególnych atomów do fononowej gęstości stanów. Pozostałe parametry takie jak gęstość materiału, objętość komórki elementarnej czy położenia atomów zostały zestawione w tabeli 3.1.



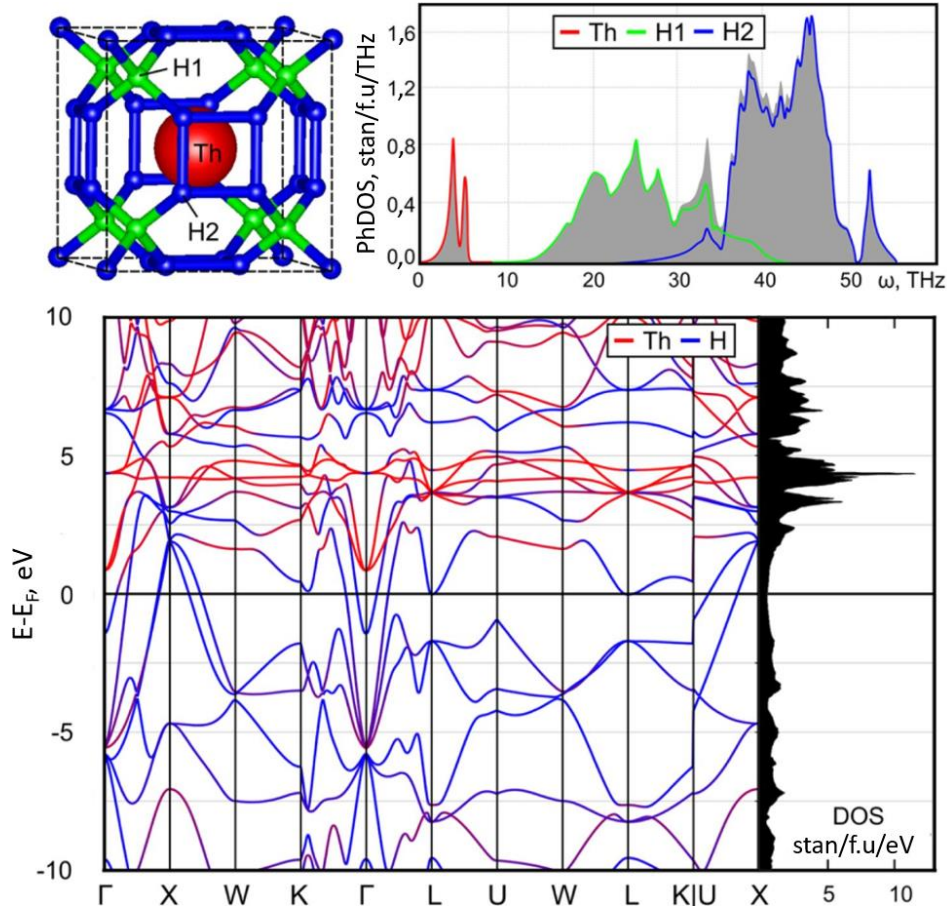
**Rys. 3.2:** Struktura krystaliczna, fononowa i elektronowa gęstość stanów dla  
 a)  $R\bar{3}m$  –  $\text{ThH}_3$  pod ciśnieniem 90 GPa, b)  $Immm$  –  $\text{Th}_3\text{H}_{10}$  10 GPa,  
 c)  $I4mmm$  –  $\text{ThH}_4$  85 GPa, d)  $P2_1c$  –  $\text{ThH}_7$  85 GPa.

Ze względu na najlepsze parametry stanu nadprzewodzącego najszerszej omówiony zostanie  $Fm\bar{3}m$  –  $\text{ThH}_{10}$  pod ciśnieniem 100 GPa. Struktura krystaliczna tego związku przedstawiona jest na rysunku 3.3. Atomy toru o liczbie koordynacyjnej 24 zajmują duże puste przestrzenie w wodorowej strukturze typu sodalitu. Na wykresie przedstawiającym fononową gęstość stanów możemy zaobserwować wkłady pochodzące od poszczególnych atomów. Zwróćmy uwagę, że dwa piki przy częstotliwości ok. 5 THz związane są z drganiami atomów toru, natomiast kolejne mają swe źródło w drganiach atomów wodoru. W omawianej strukturze możemy wyróżnić dwa typy atomów wodoru, które na rysunku oznaczone zostały jako H1 i H2. Najwyższe częstotliwości drgań pochodzą od oznaczonych kolorem niebieskim atomów H2 znajdujących się w bezpośrednim sąsiedztwie atomów toru, natomiast częstotliwości z zakresu 10-35 THz wynikają z drgań atomów H1 (oznaczonych kolorem zielonym) rozmieszczonych pomiędzy sześciennymi klatkami utworzonymi z H2,

**Tab. 3.1:** Objętość komórki elementarnej, gęstość oraz stałe sieciowe i współrzędne atomów w wyznaczonych strukturach dla układu  $\text{Th}_x\text{H}_y$ . Podane wartości odpowiadają najniższemu ciśnieniu w jakim układ osiąga stabilność.

Struktura	P, GPa	V, Å <sup>3</sup>	$\rho$ , g/cm <sup>3</sup>	Stałe sieci	Współrzędne
$C2/m\text{-ThH}_2$	0-15	38,78	9,55	a=4,91 Å; b=5,95 Å c=3,68 Å $\beta=132,14^\circ$	Th 0,000 0,000 0,500 H 0,000 -0,249 0,000
$R\bar{3}m\text{-ThH}_3$	90-100	24,47	15,35	a=b=2,96 Å c=9,67 Å $\gamma=120^\circ$	Th 0,000 0,000 0,500 H 0,000 0,000 0,000 H 0,000 0,000 0,289
$Immm\text{-Th}_3\text{H}_{10}$	10-85	110,16	10,29	a=12,89 Å b=4,11 Å c=4,27 Å	Th -0,331 0,000 0,000 Th 0,000 0,000 0,000 H 0,154 0,000 -0,242 H 0,083 0,500 0,000 H -0,232 0,500 0,000 H 0,000 -0,254 0,500
$Pnma\text{-ThH}_4$	5-10	44,68	8,77	a=6,65 Å b=4,23 Å c=6,35 Å	Th 0,263 0,250 0,094 H 0,436 -0,018 -0,156 H -0,302 0,250 -0,242 H 0,391 0,250 0,443
$P321\text{-ThH}_4$	15-85	38,34	10,83	a=b=5,96 Å c=3,73 Å $\gamma=120^\circ$	Th 0,000 0,000 0,500 Th 0,333 0,667 0,210 H 0,355 0,000 0,500 H 0,239 0,000 0,000 H -0,086 -0,420 0,270
$I4/mmm\text{-ThH}_4$	90-200	27,11	14,46	a=b=3,00 Å c=6,02 Å	Th 0,000 0,000 0,000 H 0,000 0,500 0,250 H 0,000 0,000 0,364
$Cmc2_1\text{-ThH}_6$	25-90	41,64	9,49	a=3,99 Å b=6,55 Å c=6,38 Å	Th 0,000 -0,346 -0,347 H 0,000 -0,086 0,393 H 0,000 0,002 0,115 H 0,000 -0,320 0,029 H 0,260 0,093 0,347 H 0,000 0,201 -0,164
$P2_1/c\text{-ThH}_7$	85-115	33,94	11,69	a=6,09 Å b=3,93 Å c=5,78 Å $\beta=78,23^\circ$	Th -0,204 0,000 0,263 H 0,088 0,224 0,088 H 0,000 -0,257 0,500 H 0,303 0,000 0,105 H 0,433 0,000 0,147 H -0,425 0,000 -0,387 H -0,130 0,000 -0,373
$I\bar{4}3d\text{-Th}_4\text{H}_{15}$	0-10	188,75	8,29	a=b=c=9,04 Å	Th 0,292 0,292 0,292 H -0,126 0,222 0,094 H 0,875 0,000 0,250
$Fm\bar{3}m\text{-ThH}_{10}$	100-200	38,48	10,45	a=b=c=5,22 Å	Th 0,000 0,000 0,000 H 0,250 0,250 0,250 H -0,377 0,377 -0,377





**Rys. 3.3:** Struktura krystaliczna, fononowa gęstość stanów (górny panel) oraz struktura pasmowa i elektronowa gęstość stanów (dolny panel)  $Fm\bar{3}m - \text{ThH}_{10}$  pod ciśnieniem 100 GPa.

wokół Th. Odległości między atomami H1 wynoszą 1,297 Å, natomiast w przypadku H2 są mniejsze i wynoszą 1,149 Å.

W tabeli 3.2 zestawiono parametry stanu nadprzewodzącego, które obliczono dla wszystkich związków będących metalami. Wartości temperatury krytycznej oszacowano przy pomocy równań Eliashberga, omówionych w rozdziale 2 oraz przy użyciu formuł McMillana i Allena-Dynesa:

$$T_C = \omega_{\ln} \frac{f_1 f_2}{1,2} \exp \left( \frac{-1,04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^*(1 + 0,62\lambda)} \right), \quad (3.1)$$

gdzie we wzorze McMillana  $f_1 f_2 = 1$ , natomiast w formule Allena-Dynesa:

$$f_1 f_2 = \sqrt[3]{1 + \left[ \frac{\lambda}{2,46(1 + 3,8\mu^*)} \right]^{\frac{3}{2}}} \cdot \left[ 1 - \frac{\lambda^2(1 - \frac{\omega_2}{\omega_{\ln}})}{\lambda^2 + 3,312(1 + 6,3\mu^*)^2} \right], \quad (3.2)$$

gdzie:

$$\omega_2 = \left( \frac{2}{\lambda} \int_0^{\omega_{max}} d\Omega \alpha^2 F(\omega) \omega \right)^{1/2}, \quad (3.3)$$

$$\lambda = \int_0^{\omega_{max}} \frac{2\alpha^2 F(\omega)}{\omega} d\omega. \quad (3.4)$$

Ponadto w tabeli 3.2 wartości bez nawiasów odpowiadają pseudopotencjałowi kulombowskiemu 0,1, natomiast w nawiasach 0,15. W przypadku ThH<sub>10</sub>, ze względu na najlepsze parametry, wzięto pod uwagę trzy wartości ciśnienia. Okazuje się, że w ciśnieniu 100 GPa związek ten charakteryzuje się ekstremalnie wysoką wartością temperatury krytycznej oraz stałej sprzężenia elektron-fonon. Istotny wpływ na ten wynik ma duża intensywność fononowej gęstości stanów, szczególnie w regionie częstości ok. 45 THz, która ma źródło w drganiach słabo związanych atomów wodoru. ThH<sub>7</sub> również cechuje się wysoką temperaturą krytyczną, natomiast w przypadku pozostałych związków jej wartość jest niewielka, dla ThH<sub>3</sub> wręcz bliska zeru.

**Tab. 3.2:** Parametry stanu nadprzewodzącego wodorków toru. Wartości  $T_C$  odpowiadają  $\mu^* = 0,1$ , natomiast w nawiasach  $\mu^* = 0,15$ .

Faza	p, GPa	$\lambda$	$\omega_{ln}$ , K	$T_C^{McM}$ , K	$T_C^{AD}$ , K	$T_C^E$ , K
$R\bar{3}m - \text{ThH}_3$	100	0,11	1664	$\sim 0$	$\sim 0$	$\sim 0$
$Immm - \text{Th}_3\text{H}_{10}$	10	0,48	379	3,8 (1,2)	3,9 (1,2)	3,9 (1,2)
$I4/mmm - \text{ThH}_4$	85	0,36	1003	2,97 (0,5)	3,0 (0,5)	3,0 (0,5)
$P2_1/c - \text{ThH}_7$	100	0,84	1192	61,4 (43,4)	64,8 (45,3)	62 (46)
$Fm\bar{3}m - \text{ThH}_{10}$	100	2,50	1073	176,8 (160,3)	221,1 (193,9)	241,2 (220)
	200	1,35	1627	166,3 (139,4)	182,6 (150,5)	228 (205)
	300	1,11	1775	144,2 (114,2)	155,4 (121,4)	201 (174)

### 3.1.2 Parametry stanu nadprzewodzącego związku ThH<sub>10</sub>

Ze względu na to, że ThH<sub>10</sub> wykazuje stabilność termodynamiczną w szerokim zakresie ciśnień, wyznaczono funkcje Eliashberga dla 100, 200 oraz 300 GPa. Na rysunku 3.4 możemy zauważyć, że wraz ze wzrostem ciśnienia funkcja Eliashberga przesuwa się w kierunku wyższych częstości, stała sprzężenia elektron-fonon maleje, podczas gdy  $\omega_{ln}$  rośnie. Takie tendencje w wartościach parametrów powodują, że faza nadprzewodząca ThH<sub>10</sub> w ciśnieniu 100 GPa ma najlepsze właściwości termodynamiczne.

Do rozwiązania równań Eliashberga wykorzystano funkcję przedstawioną na najniższym panelu rysunku 3.4, przyjmując jako częstość odcięcia trzykrotność częstości Debye'a. Na rysunku 3.5 zaprezentowano 100 pierwszych wartości parametru porządku na osi urojonej, dla wybranych wartości temperatur przy pseudopotencjale kulombowskim 0,1 oraz 0,15. Ponadto na rysunku 3.6 pokazano wpływ temperatury na maksymalną wartość parametru porządku, który dąży do zera w temperaturze krytycznej. Wyznaczona w ten sposób wartość  $T_C$  mieści się w przedziale 220-241 K w zależności od wartości oddziaływań deparujących. Temperaturową zależność  $\Delta_{m=1}$  można odtworzyć przy użyciu formuły fenomenologicznej:

$$\Delta_{m=1}(T) = \Delta_{m=1}(T_0) \sqrt{1 - \left(\frac{T}{T_C}\right)^\kappa}, \quad (3.5)$$

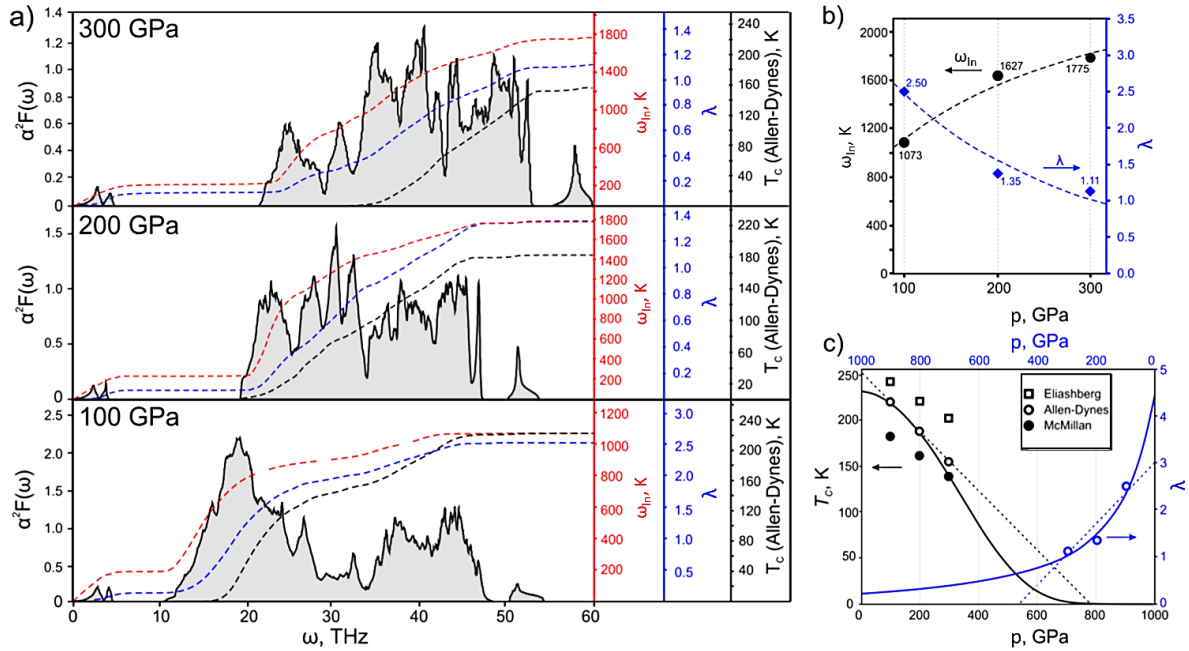
gdzie  $T_0$  jest temperaturą minimalną, od której rozpoczęto rozwiązywanie równań Eliashberga (w omawianym przypadku  $T_0 = 10$  K), natomiast  $\kappa = 3,33$ . Wartość parametru  $\kappa$  została oszacowana na podstawie wyników numerycznych, przy czym należy podkreślić, że według założeń teorii BCS wielkość ta jest stała i dla każdego nadprzewodnika powinna wynosić 3. Tak istotna rozbieżność spowodowana jest faktem, iż w przypadku analizowanego związku mamy do czynienia z wyjątkowo silnym sprzężeniem elektron-fonon, a co za tym idzie, podczas analizy musimy posługiwać się modelem Eliashberga.

W podobny sposób zaprezentowano czynnik renormalizujący funkcję falową - 100 pierwszych wartości na rysunku 3.7 oraz zależność temperaturową na rysunku 3.8. Krzywe zamieszczone na rysunku 3.8 zostały uzyskane przy użyciu formuły:

$$Z_{m=1}(T) = Z_{m=1}(T_0) + [Z_{m=1}(T_C) - Z_{m=1}(T_0)] \left(\frac{T}{T_C}\right)^\kappa. \quad (3.6)$$

Wysokie wartości czynnika renormalizującego funkcję falową spowodowane są efektami retardacyjnymi i silnosprężeniowymi. Należy zwrócić uwagę, że w  $T_C$  czynnik renormalizujący funkcję falową osiąga tę samą wartość równą 3,56 bez względu na przyjęty pseudopotencjał kulombowski.

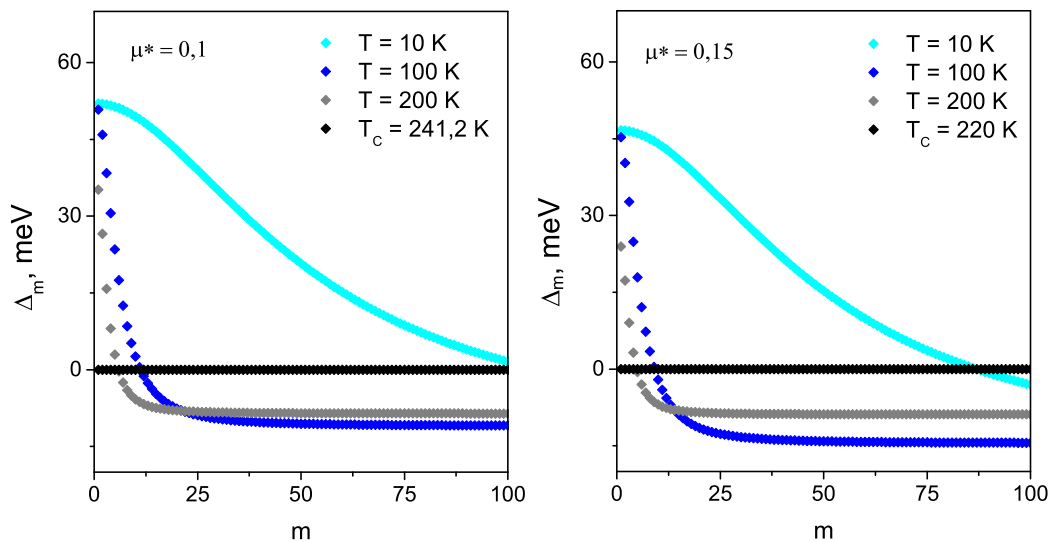
W celu dalszej analizy przeprowadzono analityczną kontynuację rozwiązań równań Eliashberga z osi urojonej na oś rzeczywistą. Parametr porządku na osi rzeczywistej, dla



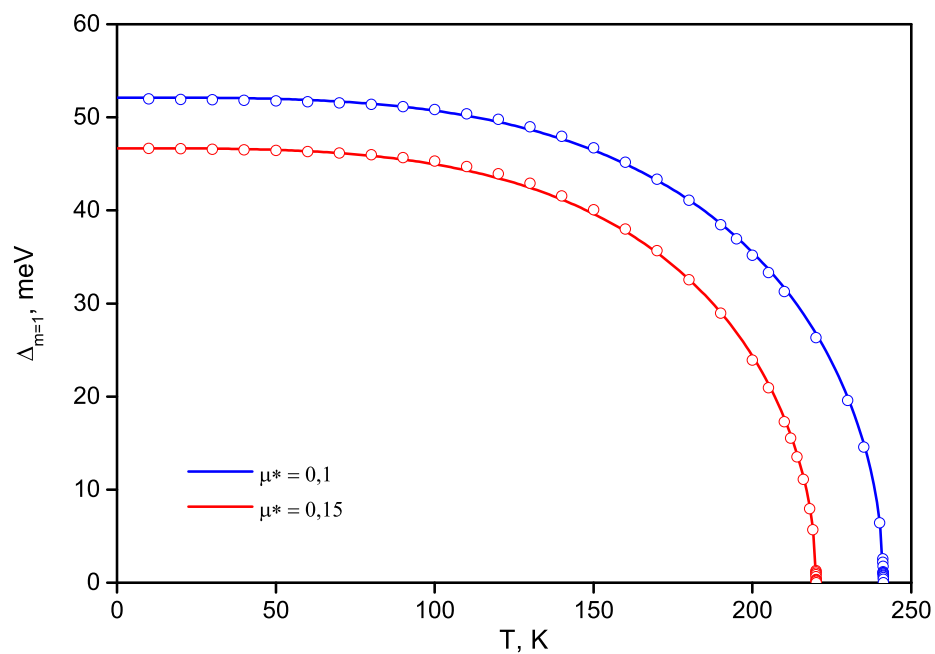
**Rys. 3.4:** a) Funkcja Eliashberga dla ThH<sub>10</sub> pod ciśnieniem 100, 200 i 300 GPa, b) stała sprzężenia elektron-fonon i  $\omega_{ln}$  w funkcji ciśnienia, c) przewidywana temperatura krytyczna i stała sprzężenia elektron-fonon dla szerokiego zakresu ciśnień.

wybranych wartości temperatury i  $\mu^* = 0,1$  przedstawiono na rysunku 3.9. Należy zauważyć, że funkcja przyjmuje wartości zespolone, jednak dla niskich częstotliwości tylko część rzeczywista jest niezerowa, co można tłumaczyć istnieniem w tym zakresie nieskończenie długo żyjących par Coopera [137]. Dla wyższych częstotliwości efekty tłumienia stają się istotne. Skomplikowane przebiegi  $\text{Re}[\Delta(\omega)]$  i  $\text{Im}[\Delta(\omega)]$  dla wyższych częstotliwości (szczególnie w  $T = T_0$ ) są powiązane z kształtem funkcji Eliashberga, która została uwzględniona na rysunku 3.9. W temperaturze krytycznej zarówno część rzeczywista, jak i urojona dążą do zera w całym zakresie częstotliwości, co związane jest z zanikiem właściwości nadprzewodzących. W omawianym przypadku szerokość przerwy energetycznej na powierzchni Fermiego, dla temperatury minimalnej, wynosi 104 meV. Dla porównania, w przypadku nadprzewodnika H<sub>3</sub>S, który do niedawna uznawany był za związek o najwyższej temperaturze krytycznej potwierdzonej doświadczalnie, wielkość pasma wzbronionego wynosi 42,74 meV [39].

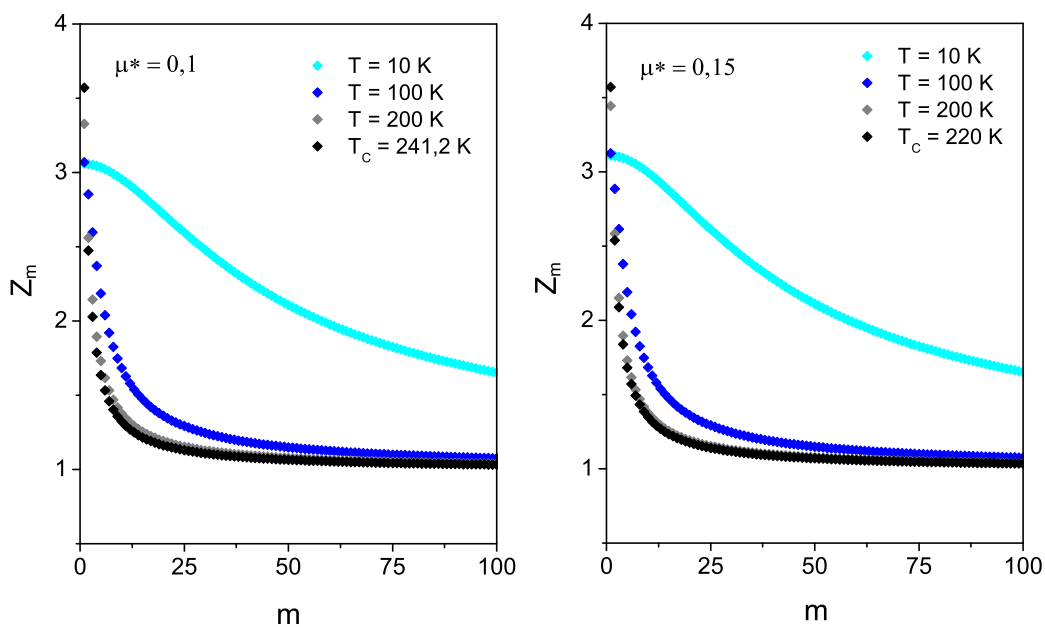
Czynnik renormalizujący funkcję falową na osi rzeczywistej, który został zaprezentowany na rysunku 3.10, pozwala określić masę efektywną elektronu ( $m_e^* = \text{Re}[Z(\omega = 0)]m_e$ ) [90]. Wartość wspomnianego parametru jest największa w temperaturze krytycznej i w analizowanym przypadku wynosi 3,63  $m_e$ . Wartości przerwy energetycznej i masy efektywnej elektronu dla  $\mu^* = 0,15$  zostały zebrane w tabeli 3.3.



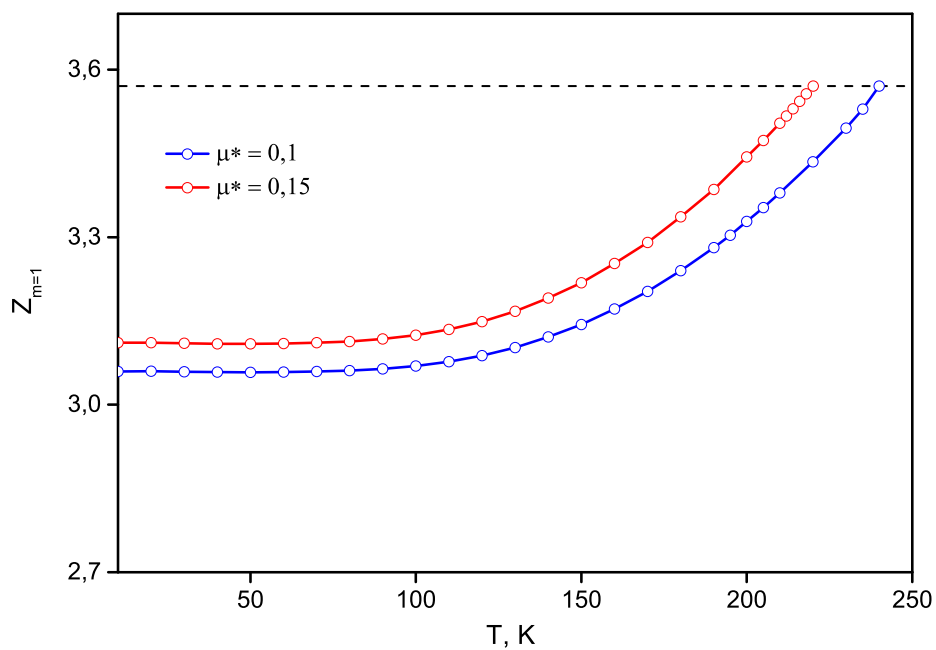
**Rys. 3.5:** Parametr porządku na osi urojonej dla wybranych wartości temperatury dla  $\text{ThH}_{10}$  pod ciśnieniem 100 GPa.



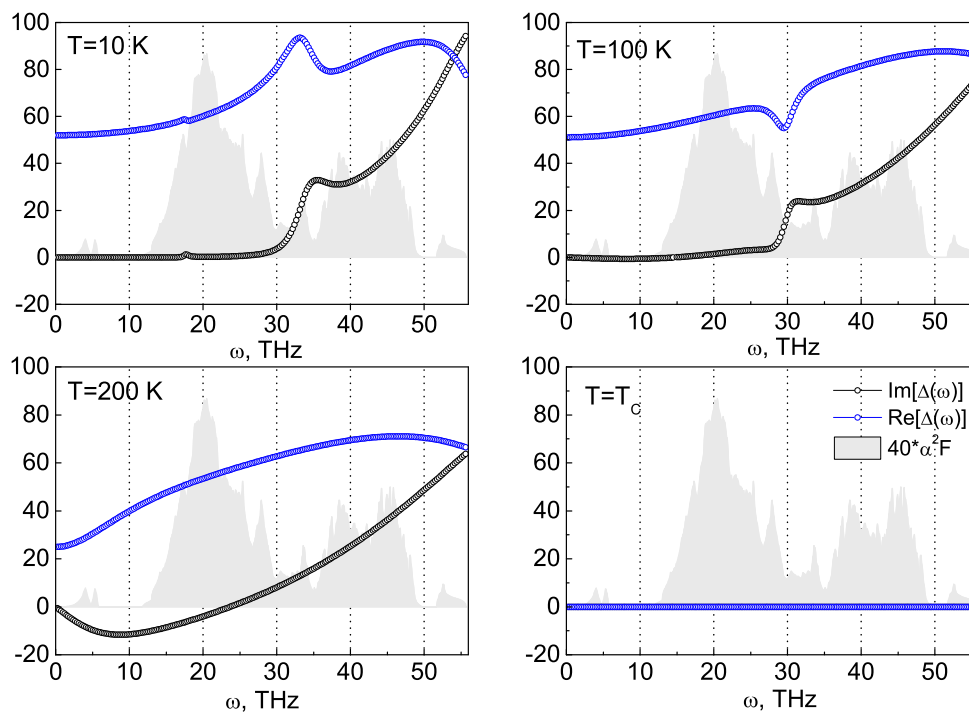
**Rys. 3.6:** Maksymalna wartość parametru porządku w funkcji temperatury dla  $\text{ThH}_{10}$  pod ciśnieniem 100 GPa.



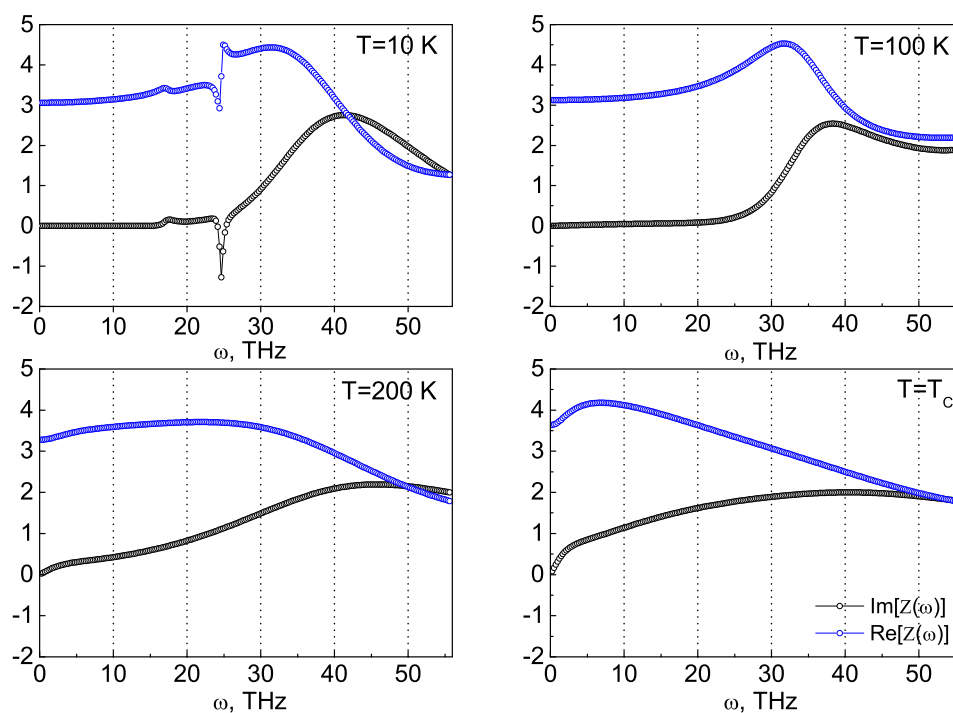
**Rys. 3.7:** Czynniki renormalizujący funkcję falową na osi urojonej dla wybranych wartości temperatur dla  $\text{ThH}_{10}$  pod ciśnieniem 100 GPa.



**Rys. 3.8:** Temperaturowa zależność maksymalnej wartości czynnika renormalizującego funkcję falową dla  $\text{ThH}_{10}$  pod ciśnieniem 100 GPa.



**Rys. 3.9:** Parametr porządku dla  $\text{ThH}_{10}$  pod ciśnieniem 100 GPa na osi rzeczywistej dla wybranych wartości temperatur. Dodatkowo w tle naniesiono funkcję Eliashberga (przemnożoną przez 40 dla łatwiejszego zobrazowania zależności).



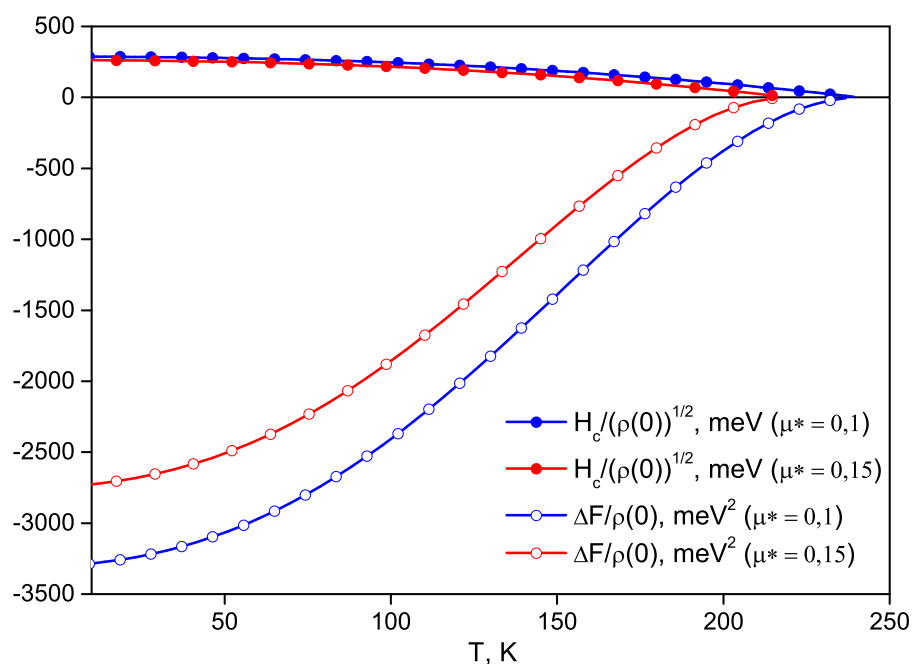
**Rys. 3.10:** Czynniki renormalizujący funkcję falową dla  $\text{ThH}_{10}$  pod ciśnieniem 100 GPa na osi rzeczywistej dla wybranych wartości temperatur.

**Tab. 3.3:** Wartości parametrów stanu nadprzewodzącego dla ThH<sub>10</sub> pod ciśnieniem 100 GPa dla pseudopotencjału kulombowskiego  $\mu^* \in \{0, 1; 0, 15\}$ .

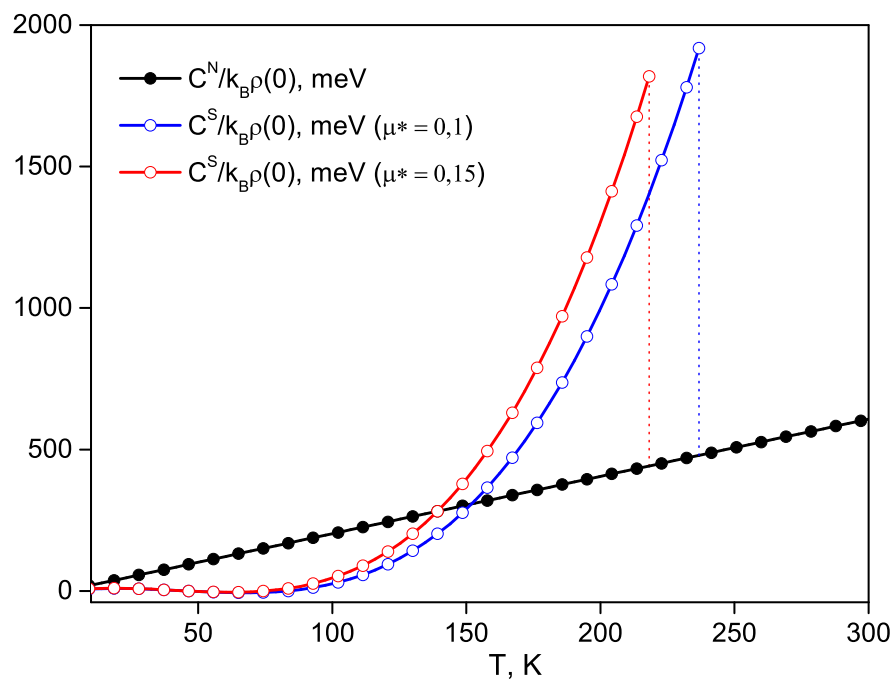
Parametr	Jednostka	Wartość ( $\mu^* = 0, 1$ )	Wartość ( $\mu^* = 0, 15$ )
$T_0$	K	10	10
$T_C$	K	241,2	220
$\Delta_g$	meV	104	93,3
$m_e^*(T_C)$	$m_e$	3,63	3,73
$\frac{\Delta_C}{k_B \rho(0)}(T_C)$	meV	1570,48	1434,05
$\frac{\Delta F}{\rho(0)}(T_0)$	meV <sup>2</sup>	-3281,35	-2724,56
$\frac{H_C}{(\rho(0))^{1/2}}(T_0)$	meV	287,321	261,819
$R_\Delta$	-	5,003	4,923
$R_C$	-	3,216	3,219
$R_H$	-	0,1229	0,1232

Różnica energii swobodnej między stanem nadprzewodzącym a normalnym, termodynamiczne pole krytyczne oraz skok ciepła właściwego zostały obliczone na podstawie wzorów (2.11), (2.12) i (2.13). Termodynamiczne pole krytyczne wraz z różnicą energii swobodnej w funkcji temperatury zaprezentowano na rysunku 3.11. Wyniki uwzględniają wpływ oddziaływań deparujących na badane własności poprzez pseudopotencjał kulombowski o wartościach  $\mu^* = 0, 1$  oraz  $\mu^* = 0, 15$ . Możemy zauważyć, że  $\mu^*$  nie modyfikuje przebiegów analizowanych funkcji, natomiast dość istotnie zmienia wartość energii swobodnej, przy stosunkowo niewielkim wpływie na termodynamiczne pole krytyczne. Dla najniższej temperatury różnica energii swobodnej między stanem nadprzewodzącym a normalnym wynosi kolejno -3281,35 meV<sup>2</sup> i -2724,56 meV<sup>2</sup> dla  $\mu^* = 0, 1$  oraz  $\mu^* = 0, 15$ . Ujemne wartości świadczą o stabilności termodynamicznej stanu nadprzewodzącego (uzyskuje się je aż do  $T_C$ ). Maksymalna wartość termodynamicznego pola krytycznego wynosi 288,24 meV (dla  $T = T_0$  i  $\mu^* = 0, 1$ ). Skok ciepła właściwego, obliczony na podstawie różnicy energii swobodnej, został przedstawiony na rysunku 3.12, dla dwóch wartości pseudopotencjału kulombowskiego. Zwróćmy uwagę, że oddziaływania deparujące zmniejszają ciepło właściwe stanu nadprzewodzącego, redukując skok ciepła z 1570,48 meV przy  $\mu^* = 0, 1$  do 1434,05 meV przy  $\mu^* = 0, 15$ . Podczas analizy obliczono również współczynniki  $R_\Delta$ ,  $R_C$  i  $R_H$  potwierdzając, że badany związek jest nadprzewodnikiem o bardzo znaczących efektach silnosprężeniowych i retardacyjnych (wartości istotnie odbiegają od przewidywań modelu BCS). Wartości współczynników  $R_\Delta$ ,  $R_C$ ,  $R_H$  oraz najważniejszych parametrów obliczonych w niniejszym podrozdziale zostały zebrane w tabeli 3.3.





**Rys. 3.11:** Termodynamiczne pole krytyczne dla  $\text{ThH}_{10}$  pod ciśnieniem 100 GPa w funkcji temperatury (górny panel) oraz różnica energii swobodnej między stanem nadprzewodzącym a normalnym w funkcji temperatury (dolny panel).



**Rys. 3.12:** Ciepło właściwe stanu normalnego i nadprzewodzącego dla  $\text{ThH}_{10}$  pod ciśnieniem 100 GPa w funkcji temperatury.

W niniejszym podrozdziale przeanalizowano teoretycznie stabilność struktur tworzących się przy różnym stosunku atomów toru do atomów wodoru pod wpływem ciśnienia z zakresu 0-300 GPa. Znaleziono osiem nieznanych dotąd struktur, z których pięć jest nadprzewodnikami. Ponadto szczegółowo przeanalizowano właściwości termodynamiczne związku  $\text{ThH}_{10}$  pod ciśnieniem 100 GPa, ze względu na to, iż okazał się on najbardziej obiecującym kandydatem na nadprzewodnik wysokotemperaturowy. Temperatura krytyczna  $\text{ThH}_{10}$ , obliczona przy użyciu formalizmu równań Eliashberga, jest jedną z najwyższych  $T_C$  obserwowanych w ostatnich latach i wynosi 241 K (przy  $\mu^* = 0,1$ ). Odnotowano również istnienie bardzo szerokiej przerwy energetycznej o wartości 104 meV oraz wysokiej masy efektywnej elektronów wynoszącej  $3,63 m_e$ .

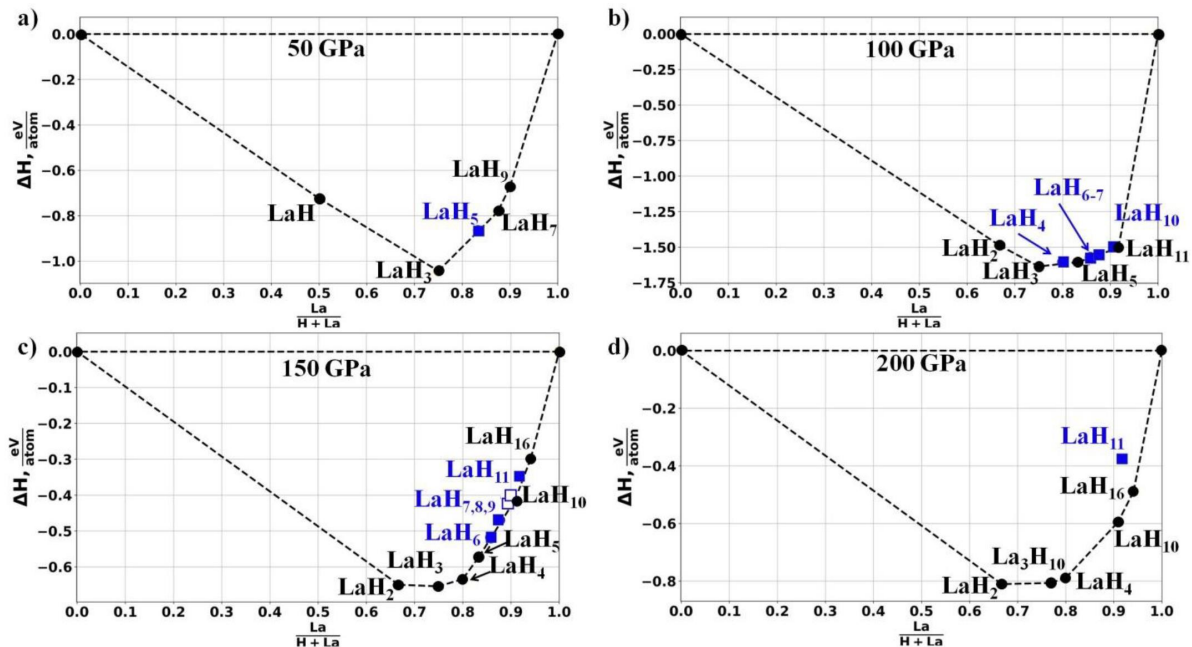
### 3.2 Związki $\text{La}_x\text{H}_y$

Niedawna praca teoretyczna Liu i współpracowników [23] dotycząca układów La-H i Y-H wykazała, że pod ciśnieniem 300 GPa związki  $\text{LaH}_{10}$  i  $\text{YH}_{10}$  mogą przechodzić w stan nadprzewodzący w temperaturze bliskiej pokojowej (286-326 K). Późniejsze badania eksperymentalne nad  $\text{LaH}_{10+x}$  zweryfikowały wcześniejsze przypuszczenia, jednakże dwie niezależne grupy badawcze uzyskały odmienne wyniki. Drozdov wraz ze współpracownikami [5] ustalił wartość temperatury krytycznej na 215 K, podczas gdy zespół Somayazulu [31] uzyskał  $T_C = 260$  K. Co prawda grupy badawcze zastosowały w eksperymentach nieco inne ciśnienia, jednak tak duża rozbieżność może być tłumaczona istnieniem  $\text{LaH}_{10}$  w różnych układach strukturalnych. Zgodnie z pracą Geballe i współpracowników [138] w ciśnieniach 160-170 GPa (zastosowanych przez Drozdova) stabilna jest faza  $R\bar{3}m - \text{LaH}_{10}$ , natomiast w wyższych (zastosowanych przez Somayazulu)  $Fm\bar{3}m - \text{LaH}_{10}$ . Późniejsze eksperymenty Drozdova i współpracowników [32] wykazały szereg przejść w stan nadprzewodzący w temperaturach 70, 112, 215 i 250 K. W celu wyjaśnienia wyników uzyskanych w licznych pracach dotyczących wodorków lantanu [5, 32, 31, 23, 138, 139] przeprowadzono pełną analizę układu La-H przy użyciu algorytmu USPEX, DFT, SCDFT i formalizmu równań Eliashberga.

Podobnie jak w przypadku struktur typu  $\text{Th}_x\text{H}_y$ , badania nad wodorkami lantanu przeprowadzone zostały w sposób kompleksowy, rozpoczynając od znalezienia stabilnych struktur, w ciśnieniach z zakresu 50-300 GPa. Wszystkie związki, które udało się uzyskać dla ciśnień kolejno 50, 100, 150 i 200 GPa zostały zaprezentowane na rysunku 3.13, gdzie układy metastabilne oznaczone są niebieskimi kwadratami, natomiast stabilne, czarnymi kołami. W ciśnieniu 50 GPa znaleziono cztery stabilne struktury:  $Fm\bar{3}m - \text{LaH}$ ,  $Pnma - \text{LaH}_3$ ,  $Cmc2_1 - \text{LaH}_7$  i  $Cc - \text{LaH}_9$ . W 100 GPa wszystkie wymienione związki z wyjątkiem  $\text{LaH}_3$  przestają istnieć (przy czym dochodzi do zmiany struktury z  $Pnma - \text{LaH}_3$  w  $Cmcm - \text{LaH}_3$ ). Ponadto stabilność zyskuje  $P\bar{1} - \text{LaH}_5$ ,

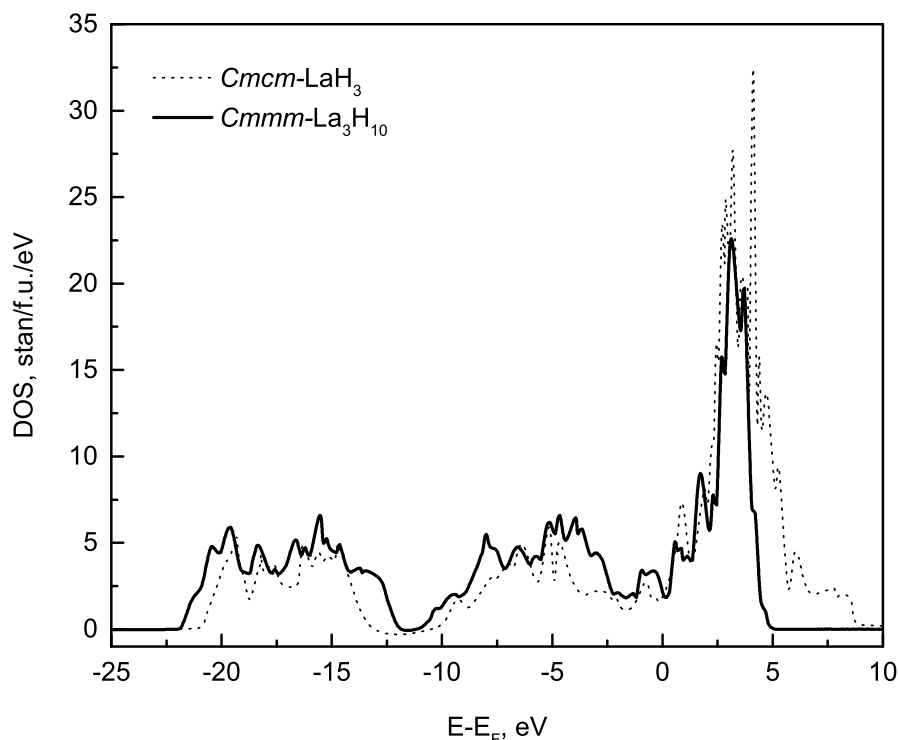
który obserwowany był w 50 GPa wyłącznie w stanie metastabilnym oraz tworzą się  $Cm - LaH_2$  i  $P4/nmm - LaH_{11}$ . Zwiększenie ciśnienia do 150 GPa nie wywiera wpływu na struktury  $Cmcm - LaH_3$  oraz  $P\bar{1} - LaH_5$ .  $LaH_{11}$  staje się metastabilny, natomiast  $Cm - LaH_2$  przechodzi w  $P6/mmm - LaH_2$ . Dodatkowo obserwuje się trzy dodatkowe stabilne struktury:  $I4/mmm - LaH_4$ ,  $Fm\bar{3}m - LaH_{10}$  oraz  $P6/mmm - LaH_{16}$ . W ciśnieniu 200 GPa zanikają  $LaH_3$  oraz  $LaH_5$ , natomiast pozostałe struktury pozostają w niezmienionej formie. Dodatkowo stabilność zyskuje nowy związek  $Cmmm - La_3H_{10}$ , który strukturą przypomina  $LaH_3$ , przy czym jedna ze stałych jego sieci jest trzykrotnie większa, a dodatkowy atom wodoru znajduje się w każdej potrójnej komórce elementarnej.  $Cmcm - LaH_3$  i  $Cmmm - La_3H_{10}$  charakteryzują się ponadto podobną elektronową gęstością stanów, co można zauważyć na rysunku 3.14.

Uzyskane wyniki, dotyczące stabilności poszczególnych układów w danych ciśnieniach są w dużej zgodności z przedstawionymi w pracy [139], z tą różnicą, że trzy z przewidzianych struktur zostały zaobserwowane po raz pierwszy, a mianowicie  $LaH$ ,  $La_3H_{10}$  oraz  $LaH_{16}$ .



**Rys. 3.13:** Stabilne (czarne koła) i metastabilne (niebieskie kwadraty) struktury w typie  $La_xH_y$  w ciśnieniach a) 50 GPa, b) 100 GPa, c) 150 GPa i d) 200 GPa.

Stosunek atomów 1:1 jest wspólny dla licznych wodorków (np.  $UH$  [140],  $FeH$  [141], czy wiele innych [142]). W przypadku lantanu z wodorem, o takiej stechiometrii, mamy do czynienia ze strukturą typu halitu  $Fm\bar{3}m - LaH$ , z odległością La-H wynoszącą 2,26 Å przy ciśnieniu 50 GPa. W strukturze  $Pnma - LaH_3$  odległości między atomami wodoru, ułożonymi wzdłuż jednego kierunku są zbyt duże żeby utworzyć wiązanie (2,28 Å), od-



**Rys. 3.14:** Elektronowa gęstość stanów  $Cmc$  –  $\text{LaH}_3$  i  $Cmmm$  –  $\text{La}_3\text{H}_{10}$  w ciśnieniu 150 GPa.

ległości La-H wahają się między 2,14 a 2,29 Å, a liczba koordynacyjna lantanu wynosi 10.  $\text{LaH}_3$  zgodnie z pracą [32] w analizowanym zakresie ciśnień nie wykazuje właściwości nadprzewodzących. W przypadku  $Cmc2_1$  –  $\text{LaH}_7$  odległości H-H są znacznie mniejsze (0,81 Å) i zbliżone do długości wiązania w molekule wodoru. Stałe sieci i współrzędne atomów znalezionych struktur zostały zestawione w tabeli 3.4.

Dla wodorków  $\text{LaH}_y$  (gdzie  $y=4-11$ ), w ciśnieniach 150-180 GPa, czyli w zakresie, który został przebadany eksperymentalnie [32], obliczono temperaturę krytyczną przy użyciu formuły Allena-Dynesa, stałą sprzężenia elektron-fonon, elektronową gęstość stanów, logarytmiczną częstość fononową oraz termodynamiczne pole krytyczne. Uzyskane wartości zestawiono w tabeli 3.5, gdzie wartości bez nawiasów odpowiadają pseudopotencjałowi kulombowskiemu 0,1. Wartości w nawiasach uzyskano dla  $\mu^* = 0,15$ .

Okazuje się, że  $I4/mmm$  –  $\text{LaH}_4$  odznacza się wyjątkowo wysoką stałą sprzężenia elektron-fonon, wynoszącą przy ciśnieniu 150 GPa 2,6. Tak wysokiej wartości  $\lambda$  towarzyszy  $T_C = 206$  K, która spada wraz ze wzrostem ciśnienia ( $dT_C/dp \approx -0,67$  K/GPa) osiągając 186 K przy 180 GPa. Uzyskany wynik jest w dużej zgodności z obserwowanym eksperymentalnie zanikiem oporu w 215 K [32].

**Tab. 3.4:** Parametry struktur krystalicznych w układzie La-H.

Struktura	P, GPa	Stałe sieci	Współrzędne			
<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i> -LaH	50	a=4,53 Å	La	0,500	0,500	0,500
			H	0,000	0,000	0,000
<i>Pnma</i> -LaH <sub>3</sub>	50	a=7,20 Å b=4,57 Å c=3,67 Å	La	-0,365	0,250	-0,320
			H	0,394	-0,001	-0,171
			H	0,356	0,250	0,332
<i>Cmc</i> 2 <sub>1</sub> -LaH <sub>7</sub>	50	a=7,20 Å b=4,57 Å c=3,67 Å	La	0,000	-0,159	-0,452
			H	0,000	0,466	0,408
			H	0,000	0,245	-0,300
			H	0,000	-0,365	0,241
			H	0,000	0,174	0,420
			H	0,250	0,417	0,237
			H	0,000	-0,497	-0,465
<i>P6</i> / <i>mmm</i> -LaH <sub>2</sub>	150	a=2,80 Å c=2,72 Å	La	0,000	0,000	0,000
			H	0,333	0,667	0,500
<i>Cmcm</i> -LaH <sub>3</sub>	150	a=2,76 Å b=10,69 Å c=2,80 Å	La	0,000	0,118	0,250
			H	0,000	0,467	0,250
			H	0,000	0,313	0,250
			H	0,000	-0,250	0,250
<i>Cmmm</i> -La <sub>3</sub> H <sub>10</sub>	150	a=16,70 Å b=2,77 Å c=2,75 Å	La	-0,326	0,000	0,500
			La	0,000	0,000	0,000
			H	-0,089	0,000	0,500
			H	0,128	0,000	0,000
			H	-0,228	0,000	0,000
			H	-0,449	0,000	0,500
			H	0,411	0,000	0,000
<i>I4</i> / <i>mmm</i> -LaH <sub>4</sub>	150	a=2,74 Å c=6,03 Å	La	0,000	0,000	0,500
			H	0,000	0,500	0,250
			H	0,000	0,000	-0,153
<i>P</i> $\bar{1}$ -LaH <sub>5</sub>	150	a=2,91 Å b=5,26 Å c=3,47 Å $\alpha=93,34^\circ$ $\beta=110,24^\circ$ $\gamma=98,71^\circ$	La	-0,327	-0,266	-0,273
			H	0,263	0,036	-0,255
			H	0,073	0,431	-0,280
			H	-0,067	0,122	-0,349
			H	-0,304	0,375	-0,108
			H	-0,376	0,112	-0,151
<i>R</i> $\bar{3}$ <i>m</i> -LaH <sub>10</sub>	150	a=3,66 Å c=8,53 Å	La	0,000	0,000	0,500
			H	0,000	0,000	0,097
			H	-0,168	0,168	0,276
			H	0,000	0,000	0,000
<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i> -LaH <sub>10</sub>	150	a=5,08 Å	La	0,000	0,000	0,000
			H	-0,378	-0,378	-0,378
			H	0,250	0,250	0,250
<i>P6</i> / <i>mmm</i> -LaH <sub>16</sub>	150	a=3,68 Å c=3,70 Å	La	0,000	0,000	0,000
			H	-0,276	0,000	0,500
			H	0,500	0,000	0,245
			H	0,333	0,667	-0,203

**Tab. 3.5:** Parametry stanu nadprzewodzącego  $\text{LaH}_y$  gdzie  $y=4\dots 9,11$ .

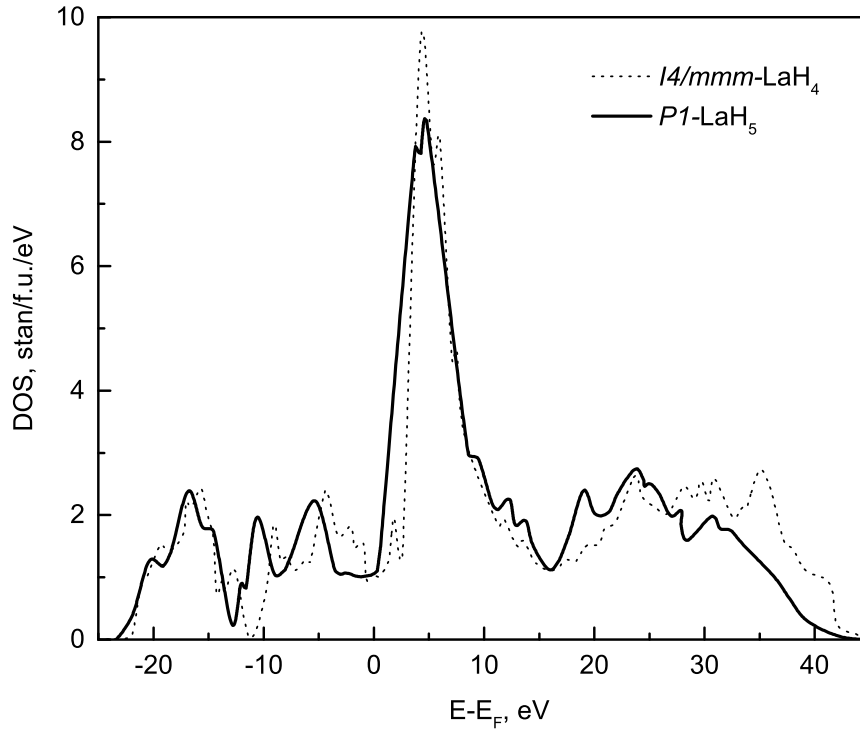
Faza	p, GPa	$\lambda$	$\rho(0)$ , stan/f.u./Ry	$\omega_{\text{ln}}$ , K	$T_C$ , K	$\mu_0 H_C(0)$ , T
$I4/mmm - \text{LaH}_4$	150	2,6	8,43	936	206 (179)	59 (52)
	180	1,6	7,62	1351	186 (157)	42 (35)
$P\bar{1} - \text{LaH}_5$	150	1,21	5,57	1307	130 (104)	22 (17)
	180	1,15		1389	129 (102)	
$R\bar{3}m - \text{LaH}_6$	150	2,89	9,04	765	189 (163)	58 (51)
	180	2,60		956	211 (183)	63 (55)
$C2/m - \text{LaH}_7$	150	2,94	7,21	894	223 (193)	61 (54)
	180	1,92	7,55	1102	185 (158)	45 (38)
$C2/m - \text{LaH}_8$	150	1,56	6,32	944	128 (107)	26 (21)
	180	1,53		950	127 (106)	
$P6_3/mmc - \text{LaH}_9$	150	2,75	11,6	702	166 (144)	57 (50)
	180	2,98		708	180 (156)	62 (55)
$F\bar{4}3m - \text{LaH}_9$	150	2,92	7,72	802	199 (172)	56 (49)
$P4/nmmm - \text{LaH}_{11}$	150	1,54	3,94	986	133 (111)	21 (17)

$P\bar{1}-\text{LaH}_5$ , pod ciśnieniem 150 GPa i o temperaturze krytycznej 104-130 K (w zależności od przyjętego  $\mu^*$ ), wpasowuje się natomiast w przejście fazowe rejestrowane doświadczalnie przy 112 K. Ponadto związek ten jest niemalże niewrażliwy na zmianę ciśnienia ( $dT_C/dp \approx -0,033$  K/GPa).  $I4/mmm - \text{LaH}_4$  i  $P\bar{1} - \text{LaH}_5$ , podobnie jak  $Cmcm - \text{LaH}_3$  i  $Cmmm - \text{La}_3\text{H}_{10}$ , mają zbliżoną postać elektronowej gęstości stanów (rysunek 3.15).

Metastabilny  $R\bar{3}m - \text{LaH}_6$  charakteryzuje się niezależną od ciśnienia elektronową gęstością stanów, jednak ze względu na zmieniającą się charakterystyczną częstość fononową obserwuje się wzrost  $T_C$  wraz z ciśnieniem ( $dT_C/dp \approx +0,73$  K/GPa). W 180 GPa wartość temperatury krytycznej dochodzi do 211 K, a więc może tłumaczyć obserwacje eksperymentalne, podobnie jak  $C2/m - \text{LaH}_7$  z  $T_C = 223$  K w 150 GPa.  $\text{LaH}_7$  charakteryzuje się szybkim spadkiem temperatury krytycznej wraz ze wzrostem ciśnienia ( $dT_C/dp \approx -1,26$  K/GPa).

Metastabilny  $C2/m - \text{LaH}_8$ , którego istnienie zasugerowano w pracy [23] jest niewrażliwy na zmiany ciśnienia i charakteryzuje się temperaturą krytyczną 106-128 K.

W przypadku  $\text{LaH}_9$  rozważone zostały dwie struktury - analogiczne do znanych  $P6_3/mmc - \text{CeH}_9$  [142, 143] oraz  $F\bar{4}3m - \text{UH}_9$  [140]. Dla układu heksagonalnego  $P6_3/mmc - \text{LaH}_9$  w ciśnieniu 150 GPa uzyskano  $T_C = 144 - 166$  K i odnotowano wzrost temperatury krytycznej wraz z ciśnieniem ( $dT_C/dp \approx +0,46$  K/GPa). Dla sieci regularnej

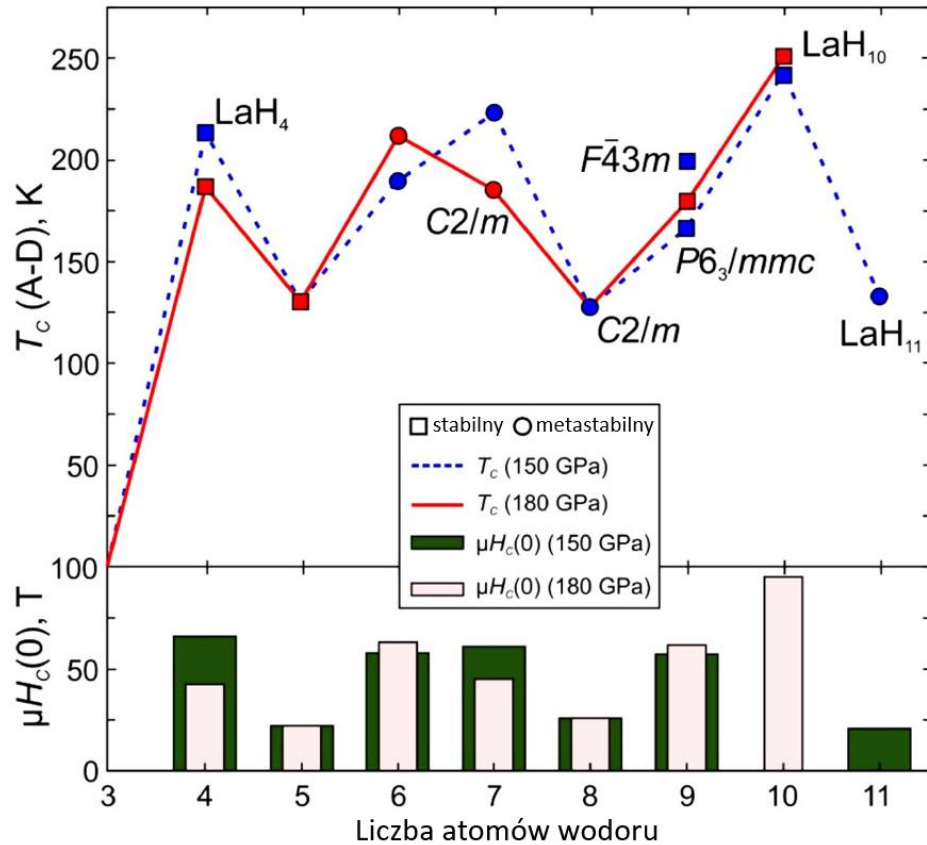


**Rys. 3.15:** Elektronowa gęstość stanów  $I4mmm - \text{LaH}_4$  i  $P\bar{1} - \text{LaH}_5$ .

$F\bar{4}3m - \text{LaH}_9$   $T_C$  jest wyższa i może sięgać 199 K.

Jedną z najniższych temperatur krytycznych spośród omówionych układów odznacza się  $P4/nmm - \text{LaH}_{11}$ , co spowodowane jest bardzo niską gęstością stanów na powierzchni Fermiego.

Dla łatwiejszej interpretacji uzyskane wyniki zaprezentowano również na wykresie 3.16, gdzie łatwo można zauważyć brak ogólnej tendencji łączącej ciśnienie czy też stechiometrię z temperaturą krytyczną. Jak już wspomniano,  $\text{LaH}_4$ ,  $\text{LaH}_6$  i  $\text{LaH}_7$  mogą tłumaczyć obserwowane eksperymentalnie przejście w stan nadprzewodzący w temperaturze ok. 215 K, z krytycznym polem magnetycznym  $\mu_0 H_C(0) = 60 - 70$  T, z kolei  $\text{LaH}_5$ ,  $\text{LaH}_8$  oraz  $\text{LaH}_9$  wyjaśniają rejestrowany spadek rezystancji w 112 K z krytycznym polem magnetycznym  $\mu_0 H_C(0) = 20 - 25$  T. Z kolei  $\text{LaH}_{10}$ , nieuwzględniony w tabeli 3.5, natomiast szczegółowo omówiony w dalszej części pracy, charakteryzuje się rekordowo wysoką temperaturą krytyczną i wyjaśnia obserwowane eksperymentalnie nadprzewodnictwo w 250-260 K [32, 31].



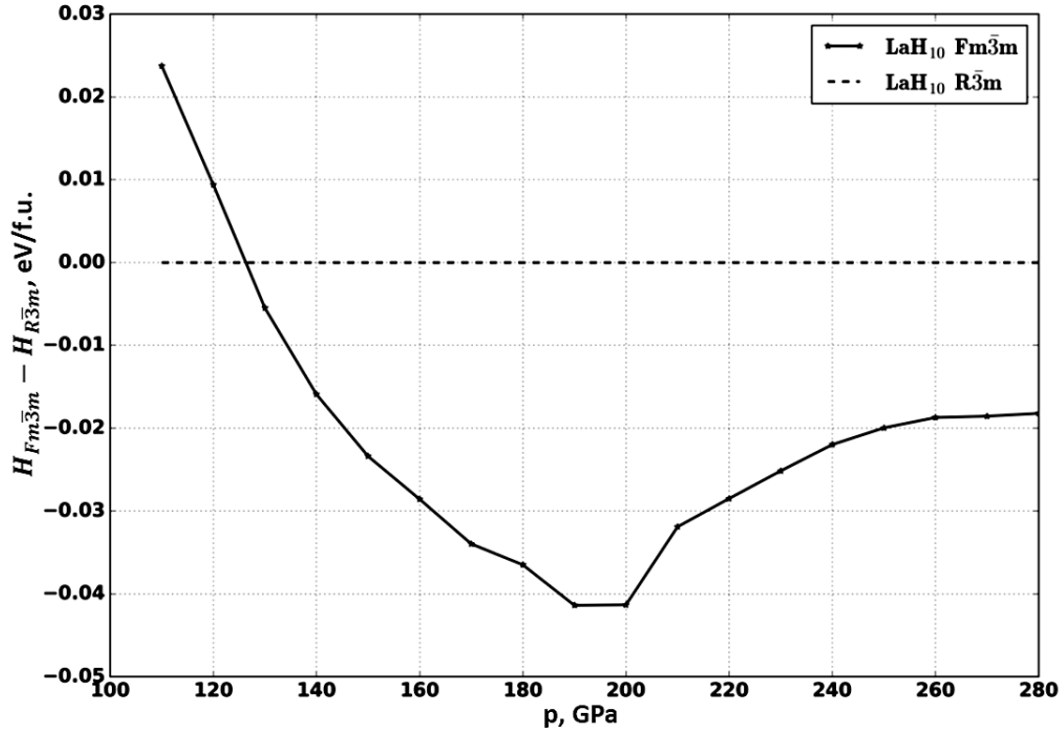
**Rys. 3.16:** Temperatura krytyczna (górny panel) i magnetyczne pole krytyczne (dolny panel) dla  $LaH_y$  ( $y=4-11$ ), pod ciśnieniem 150 oraz 180 GPa.

### 3.2.1 $LaH_{10}$

Najlepszymi parametrami stanu nadprzewodzącego wykazał się  $LaH_{10}$ , który do niedawna charakteryzował się rekordową temperaturą krytyczną wśród przebadanych eksperymentalnie układów. Według uzyskanych w ramach pracy wyników,  $LaH_{10}$  jest stabilny w ciśnieniu powyżej 135 GPa (co jest w zgodności z danymi eksperymentalnymi [32, 31]), przy czym pojawia się już przy niższych wartościach ciśnienia w stanie metastabilnym. Istotny jest jednak fakt, że  $LaH_{10}$  występuje w dwóch różnych grupach przestrzennych:  $R\bar{3}m$  oraz  $Fm\bar{3}m$ . Na podstawie rysunku 3.17 przedstawiającego różnicę entalpii między  $Fm\bar{3}m - LaH_{10}$ , a  $R\bar{3}m - LaH_{10}$  można wywnioskować, że do przemiany fazowej  $Fm\bar{3}m \rightarrow R\bar{3}m$  dochodzi w ciśnieniu 128 GPa, jednak biorąc pod uwagę korekcję energii w punkcie zerowym, ciśnienie przejścia fazowego przesuwają się do 150 GPa, a więc do wartości zbliżonej do obserwowanej doświadczalnie (160 GPa [138]). Zaobserwowanie przemiany fazowej  $LaH_{10}$  jest niewątpliwie istotne, gdyż wyjaśnia rozbieżności w wynikach obserwowanych eksperymentalnie przez Drozdova [5] i Somayazulu [31].

Struktury krystaliczne  $LaH_{10}$  w układzie  $R\bar{3}m$  oraz  $Fm\bar{3}m$  w ciśnieniu 150 GPa zo-



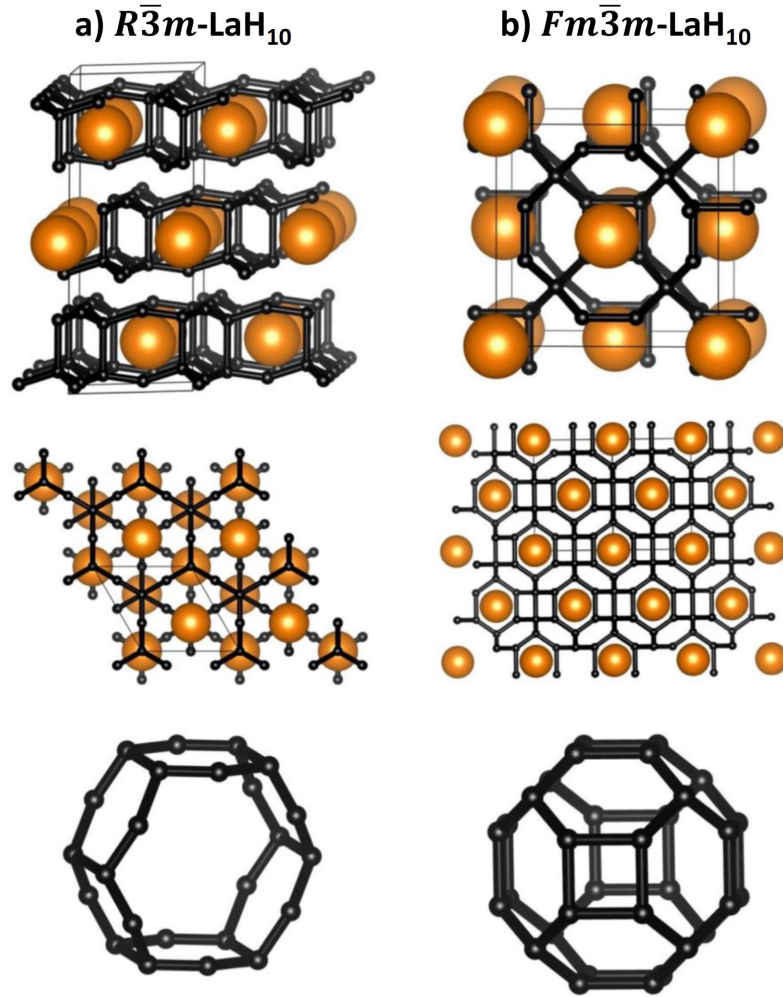


Rys. 3.17: Różnica entalpii między  $Fm\bar{3}m - LaH_{10}$ , a  $R\bar{3}m - LaH_{10}$ .

stały zobrazowane na rysunku 3.18, gdzie atomy lantanu oznaczone są żółtymi kulami, a atomy wodoru czarnymi. W dwóch pierwszych rzędach przedstawiono struktury w różnych rzutach, natomiast w trzecim podsić utworzoną przez atomy wodoru. Objętość komórki elementarnej  $Fm\bar{3}m - LaH_{10}$  przy wzroście ciśnienia z 200 do 250 GPa maleje z 30,4 do 25,5 Å.

Właściwości stanu nadprzewodzącego  $LaH_{10}$  obliczone zostały na podstawie funkcji Eliashberga (rysunki 3.19) oraz elektronowej gęstości stanów (rysunek 3.20), oddzielnie dla grupy przestrzennej  $R\bar{3}m$  (150 GPa) i  $Fm\bar{3}m$  (200 GPa). Funkcja Eliashberga dla układu  $R\bar{3}m$  przyjmuje dużo mniejsze wartości przy korespondujących częstościach, stąd struktura ta charakteryzuje się niższą stałą sprzężenia elektron-fonon. Należy podkreślić że w przypadku  $Fm\bar{3}m$   $\lambda$  przyjmuje wyjątkowo wysoką wartość, która według wyliczeń SCDFE wynosi 3,75. Obliczone również za pomocą SCDFE wartości  $T_C$  i  $\mu^*$  wynoszą kolejno 271 K i 0,2 przy ciśnieniu 200 GPa. Elektronowa gęstość stanów, która dla obu faz została zestawiona na rysunku 3.20, ma niemalże identyczny przebieg dla  $R\bar{3}m - LaH_{10}$  i  $Fm\bar{3}m - LaH_{10}$ , jednak różni się wartościami. Podobnie wygląda sytuacja z fononową gęstością stanów - tutaj też przebieg krzywych jest podobny, jednak PHDOS  $R\bar{3}m - LaH_{10}$  przyjmuje dużo większe wartości niż PHDOS  $Fm\bar{3}m - LaH_{10}$ .

Elektronowa gęstość stanów na powierzchni Fermiego pozwala oszacować stałą Sommerfelda na podstawie wyrażenia:



**Rys. 3.18:** Struktura krystaliczna a)  $R\bar{3}m - \text{LaH}_{10}$  i b)  $Fm\bar{3}m - \text{LaH}_{10}$  w ciśnieniu 150 GPa.

$$\gamma = \frac{2}{3}\pi^2 k_B^2 \rho(0)(1 + \lambda). \quad (3.7)$$

Stała ta jest przydatna przy obliczaniu krytycznego pola magnetycznego oraz skoku ciepła właściwego w temperaturze krytycznej. Wspomniane wielkości zostały wyznaczone w przybliżeniu harmonicznym przy użyciu formuł [90]:

$$\frac{\gamma T_C^2}{H_C^2(0)} = 0,168 \left[ 1 - 12,2 \left( \frac{T_C}{\omega_{\text{ln}}} \right)^2 \ln \left( \frac{\omega_{\text{ln}}}{3T_C} \right) \right], \quad (3.8)$$

oraz

$$\frac{\Delta C(T_C)}{\gamma T_C} = 1,43 \left[ 1 + 53 \left( \frac{T_C}{\omega_{\text{ln}}} \right)^2 \ln \left( \frac{\omega_{\text{ln}}}{3T_C} \right) \right], \quad (3.9)$$

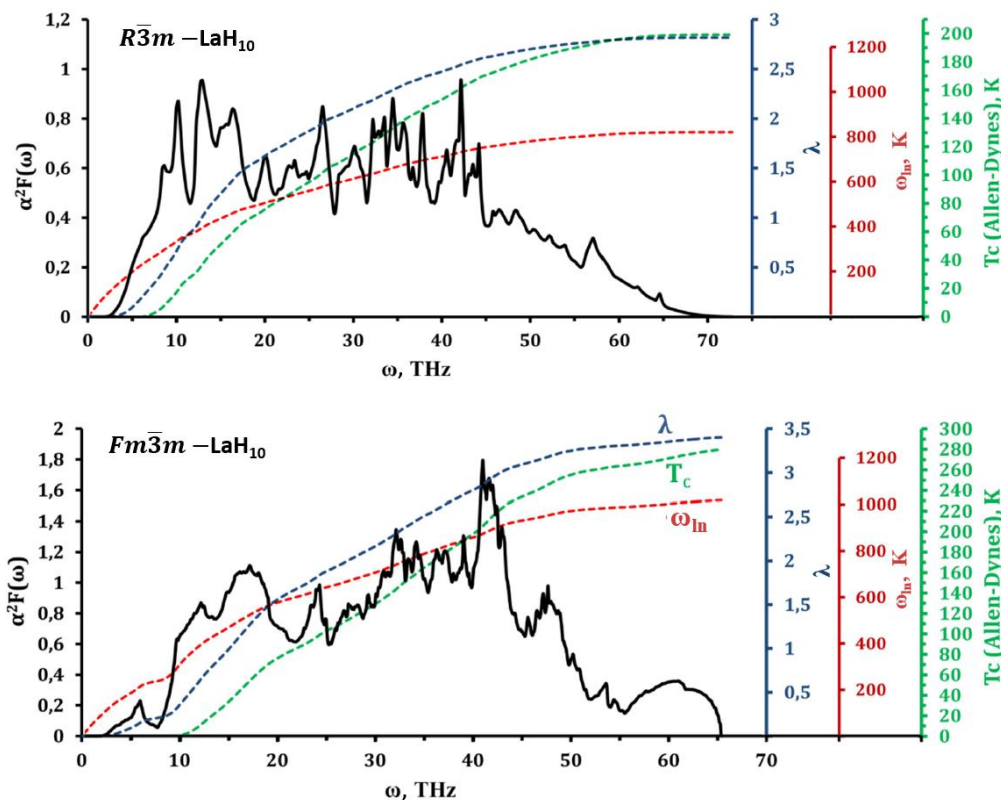
natomiast przerwa energetyczna została oszacowana za pomocą wzoru [90]:

$$\frac{2\Delta(0)}{k_B T_C} = 3,53 \left[ 1 + 12,5 \left( \frac{T_C}{\omega_{\text{ln}}} \right)^2 \ln \left( \frac{\omega_{\text{ln}}}{2T_C} \right) \right]. \quad (3.10)$$

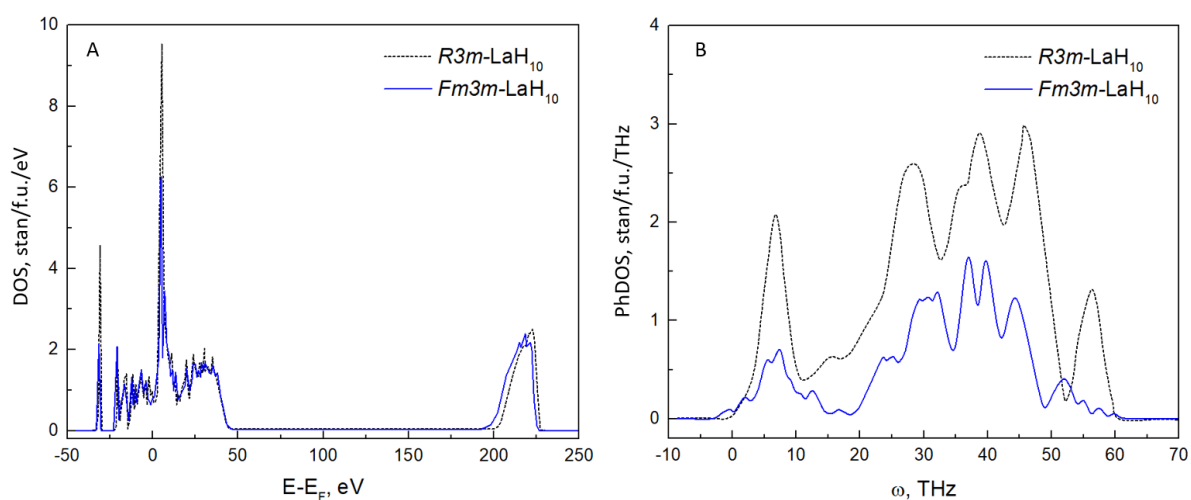
Krytyczne pole magnetyczne, oszacowane przy użyciu wzoru 3.8 dla  $Fm\bar{3}m - \text{LaH}_{10}$ , wynosi  $\mu_0 H_C(0) \sim 89 - 95$  T, a więc jest wyższe niż w przypadku  $\text{H}_3\text{S}$  (70 T [4]) i pokrywa się z dolną granicą wyniku eksperymentalnego (95-136 T [5]). Wartości parametrów stanu nadprzewodzącego zarówno dla  $R\bar{3}m - \text{LaH}_{10}$ , jak i  $Fm\bar{3}m - \text{LaH}_{10}$  dla różnych wartości ciśnienia zostały zestawione w tabeli 3.6. Szczególną uwagę należy zwrócić na fakt, że temperatura krytyczna  $R\bar{3}m - \text{LaH}_{10}$  sięgająca 203 K jest znacznie niższa od  $T_C$  modyfikacji  $Fm\bar{3}m - \text{LaH}_{10}$ , gdzie dochodzi do 271 K, co pokrywa się kolejno z eksperymentami Drozdova [5] i Somayazulu [31].

**Tab. 3.6:** Parametry stanu nadprzewodzącego  $Fm\bar{3}m - \text{LaH}_{10}$  i  $R\bar{3}m - \text{LaH}_{10}$  ( $\mu^* = 0,2$ ).

Parametr	$R\bar{3}m - \text{LaH}_{10}$		$Fm\bar{3}m - \text{LaH}_{10}$			
	150 GPa	165 GPa	170 GPa	200 GPa	210 GPa	250 GPa
$\rho(0)$ , stan/f.u./Ry	11,0	12,2	11,2	10,6	10,3	10,0
$\lambda$	2,63	2,77	3,94	3,75	3,42	2,29
$\omega_{\text{ln}}$ , K	840	833	801	906	851	1253
$T_C$ , K	197	203	259	271	249	246
$\Delta(0)$ , meV	43,7	48,5	62,0	63,7	59,6	48,0
$\mu_0 H_C(0)$ , T	71,0	72,7	89,0	95,0	81,0	66,7
$\Delta C/T_C$ , mJ/mol $\times$ K <sup>2</sup>	25,7	42,8	31,5	44,7	34,5	33,4
$\gamma$ , J/mol $\times$ K <sup>2</sup>	0,018	0,018	0,019	0,016	0,015	0,011
$R_\Delta$	5,54	5,55	5,54	5,46	5,55	5,00



**Rys. 3.19:** Funkcja Eliashberga (czarna krzywa),  $\omega_{ph}$  (czerwona krzywa), stała sprzężenia elektron-fonon (niebieska krzywa) oraz temperatura krytyczna (zielona krzywa) dla  $R\bar{3}m - \text{LaH}_{10}$  (150 GPa) oraz  $Fm\bar{3}m - \text{LaH}_{10}$  (200 GPa).



**Rys. 3.20:** Elektronowa (A) oraz fononowa (B) gęstość stanów  $Fm\bar{3}m - \text{LaH}_{10}$  pod ciśnieniem 200 GPa i  $R\bar{3}m - \text{LaH}_{10}$  pod ciśnieniem 150 GPa.

Korzystając z formuły Allena-Dynesa:

$$\beta_{AD} = \frac{1}{2} \left[ 1 - \frac{1,04(1+\lambda)(1+0,62\lambda)}{[\lambda - \mu^*(1+0,62\lambda)]^2} \mu^{*2} \right] \quad (3.11)$$

$$- \frac{2,34\mu^{*2}\lambda^{3/2}}{(2,46 + 9,25\mu^*)((2,46 + 9,25\mu^*)^{3/2} + \lambda^{3/2})}$$

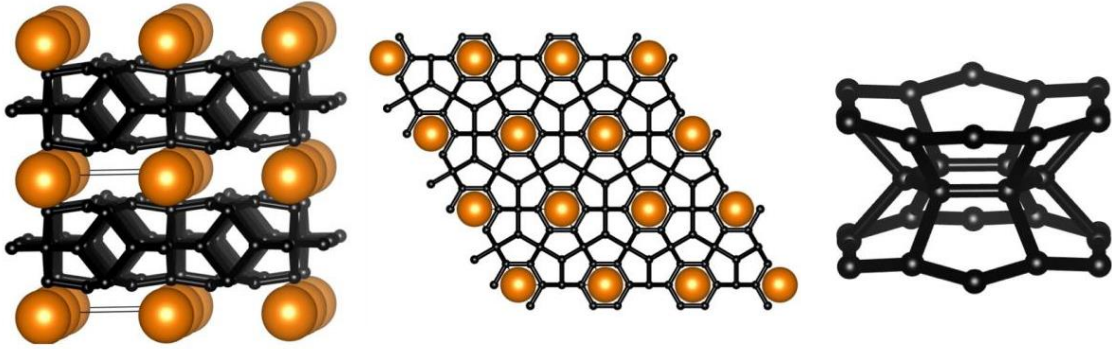
$$- \frac{130,4\mu^{*2}\lambda^2(1+6,3\mu^*) \left(1 - \frac{\omega_{ln}}{\omega_2}\right) \frac{\omega_{ln}}{\omega_2}}{\left(8,28 + 104\mu^* + 329\mu^{*2} + 2,5\lambda^2 \frac{\omega_{ln}}{\omega_2}\right) \left(8,28 + 104\mu^* + 329\mu^{*2} + 2,5\lambda^2 \left(\frac{\omega_{ln}}{\omega_2}\right)^2\right)},$$

obliczono współczynnik izotopowy  $\beta_{AD}$ , który dla obu konfiguracji LaH<sub>10</sub> wynosi 0,48 ( $\mu^* = 0,2$ ). Znajomość współczynnika  $\beta_{AD}$  pozwala obliczyć temperaturę krytyczną deuterków  $Fm\bar{3}m$ -LaD<sub>10</sub> i  $R\bar{3}m$ -LaD<sub>10</sub>, która wynosi kolejno 181 K i 154 K. Dla porównania zmierzona eksperymentalnie wartość  $T_C$  dla  $Fm\bar{3}m$ -LaD<sub>10</sub> wynosi 168 K, a więc jest zbliżona do przewidywań.

### 3.2.2 LaH<sub>16</sub>

Interesującym odkryciem, którego udało się dokonać podczas badań jest znalezienie nieznanego dotąd  $P6/mmm$ -LaH<sub>16</sub>. Struktura ta tworzy się w ciśnieniu 150 GPa i mimo tego samego stosunku poszczególnych atomów co w przypadku znanego AcH<sub>16</sub> [30], nowo odkryty związek charakteryzuje się odmiennym układem krystalograficznym. Atomy lantanu tworzą podsieć *hcp*, w której każdy lantan jest otoczony bezpośrednio przez 12 atomów wodoru. Powierzchnie utworzone przez atomy lantanu oddzielone są potrójnymi warstwami wodorowymi, gdzie odległości między atomami wodoru w obrębie pierwszej, drugiej i trzeciej warstwy wynoszą kolejno 1,07, 1,02 i 1,07 Å. Dystans między najbliższymi atomami wodoru z dwóch różnych warstw wynosi 1,25 Å, a więc każda z powierzchni tworzy w przybliżeniu sieć dwuwymiarową. Omówiona struktura przedstawiona została na rysunku 3.21, gdzie kolorem czarnym oznaczono atomy wodoru, natomiast żółtym atomy lantanu.

Stabilność i właściwości LaH<sub>16</sub> przebadano aż do ciśnienia 300 GPa. Okazuje się, że elektronowa gęstość stanów tej struktury praktycznie nie wykazuje wrażliwości na ciśnienie. Porównanie DOS w ciśnieniach 200, 250 i 300 GPa przedstawiono na rysunku 3.22, natomiast dodatkowo na rysunku 3.23 pokazana została struktura pasmowa tego związku przy 250 GPa. Na rysunku 3.23 czerwone krzywe pochodzą od atomów lantanu, a niebieskie od wodoru. Funkcje Eliashberga wraz z oznaczoną wartością stałej sprzężenia elektron-fonon,  $\omega_{ln}$  oraz temperaturą krytyczną dla trzech wartości ciśnienia zaprezentowano na rysunku 3.24. Ponadto na rysunku 3.25 możemy zaobserwować wpływ ciśnienia na  $\lambda$  oraz  $\omega_{ln}$ . Okazuje się, że  $\lambda$  maleje wraz z ciśnieniem ( $d\lambda/dP = -0,038\text{GPa}^{-1}$ ) i jest



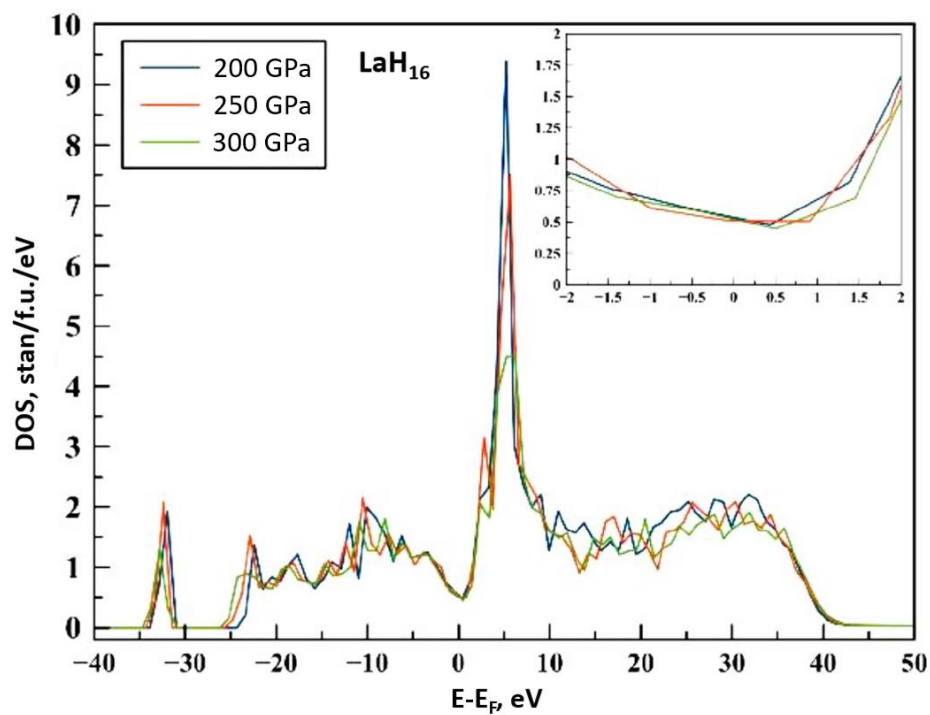
**Rys. 3.21:** Struktura krystaliczna  $P6mmm$  –  $\text{LaH}_{16}$  pod ciśnieniem 150 GPa.

w przybliżeniu dwukrotnie mniejsza niż w przypadku  $\text{LaH}_{10}$ . Obliczenia SCDFE wykazały, że temperatura krytyczna  $\text{LaH}_{16}$  w ciśnieniu 200 GPa wynosi 156 K, co prowadzi do anomalnie wysokiego  $\mu^* = 0,41$ . Korzystając z uzyskanego pseudopotencjału kulombowskiego obliczono parametry stanu nadprzewodzącego  $\text{LaH}_{16}$  w ciśnieniach z zakresu 200-300 GPa przy wykorzystaniu formalizmu równań Eliashberga. Uzyskane wyniki zostały zestawione w tabeli 3.7, gdzie możemy zaobserwować spadek wszystkich wartości, z wyjątkiem  $\omega_{\text{ln}}$ , wraz ze wzrostem ciśnienia, w szczególności zwróćmy uwagę na obniżenie  $T_C$  ( $dT_C/dP = -0,3 \text{ K/GPa}$ ).

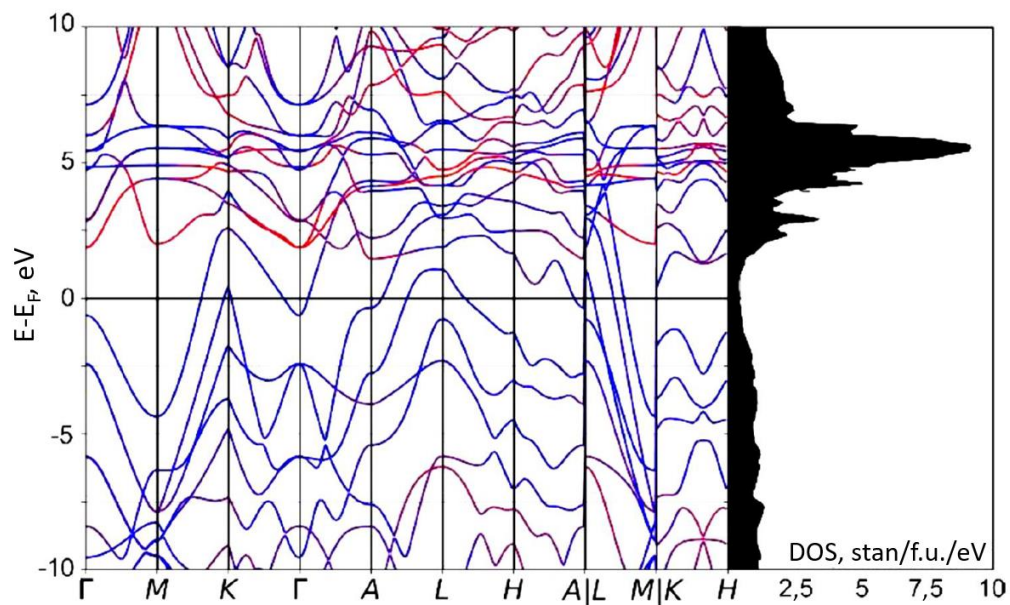
**Tab. 3.7:** Parametry stanu nadprzewodzącego  $P6/mmm$  –  $\text{LaH}_{16}$  w ciśnieniach 200, 250 i 300 GPa obliczone przy użyciu formalizmu równań Eliashberga dla  $\mu^* = 0,41$ .

Parametr	200 GPa	250 GPa	300 GPa
$\rho(0)$ , stan/f.u./Ry	7,21	6,94	7,07
$\lambda$	1,82	1,63	1,44
$\omega_{\text{ln}}$ , K	1362	1551	1675
$T_C$ , K	156	141	118
$\Delta(0)$ , meV	29,6	25,7	20,2
$\mu_0 H_C(0)$ , T	35,0	29,9	23,6
$\Delta C/T_C$ , mJ/mol $\times$ K <sup>2</sup>	18,6	15,1	12,4
$\gamma$ , J/mol $\times$ K <sup>2</sup>	7,3	6,5	12,4
$R_\Delta$	4,5	4,2	4,0

Porównując fononową gęstość stanów  $\text{LaH}_{10}$  i  $\text{LaH}_{16}$  (rysunek 3.26) w podobnym zakresie ciśnień, można zauważyć, że w pierwszym przypadku uzyskuje się dużo większe

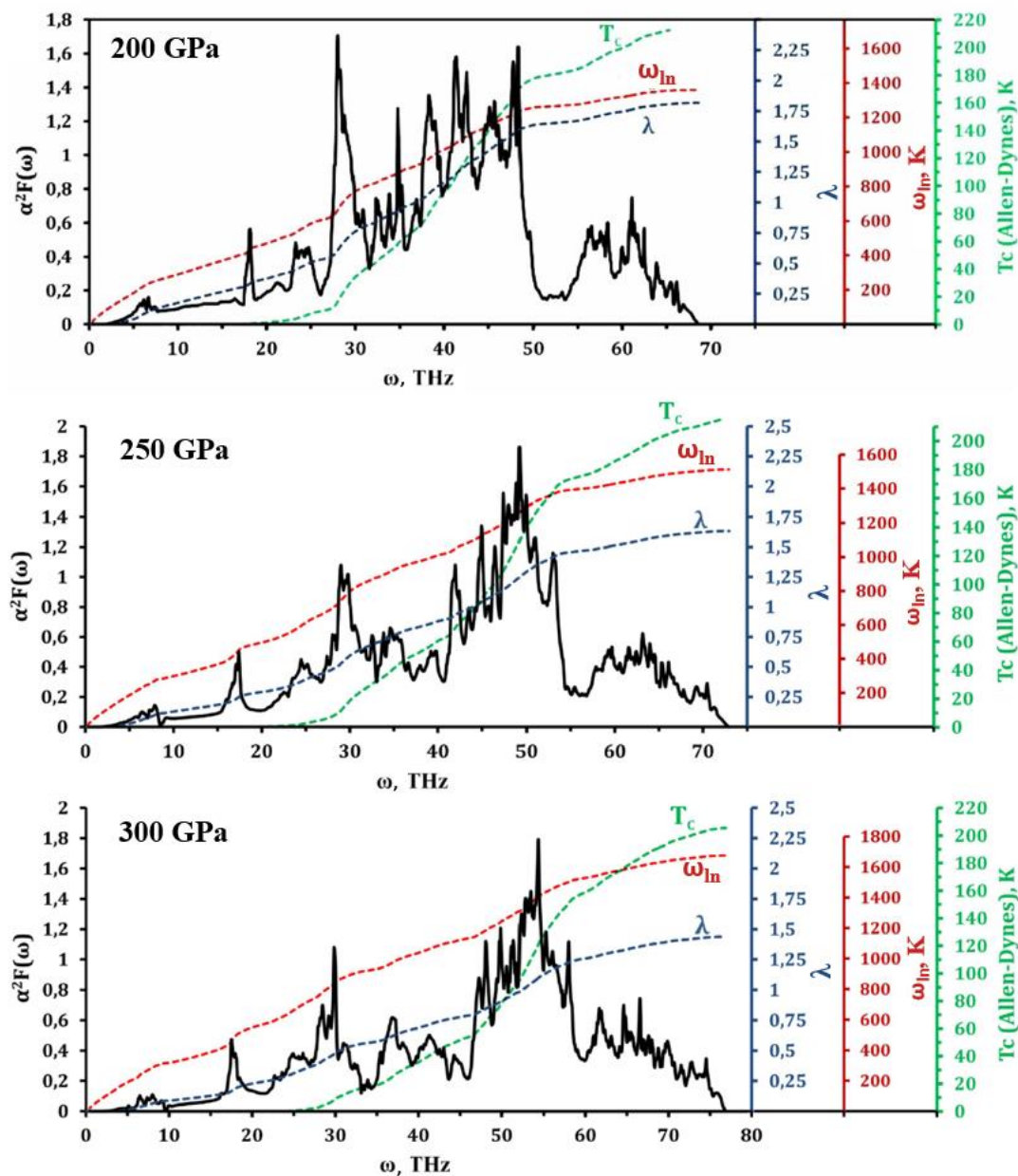


Rys. 3.22: Elektronowa gęstość stanów  $P6mmm$  –  $\text{LaH}_{16}$  pod ciśnieniem 200, 250 i 300 GPa. Na wstawce DOS w pobliżu powierzchni Fermiego.



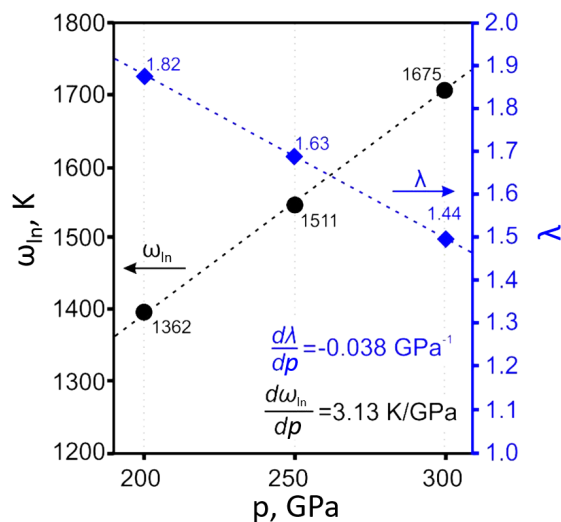
Rys. 3.23: Struktura pasmowa oraz elektronowa gęstość stanów  $P6mmm$  –  $\text{LaH}_{16}$  pod ciśnieniem 250 GPa.





Rys. 3.24: Funkcja Eliashberga (czarna krzywa),  $\omega_{ln}$  (czerwona krzywa), stała sprzężenia elektron-fonon (niebieska krzywa) oraz temperatura krytyczna (zielona krzywa) dla  $P6mmm - \text{LaH}_{16}$  pod ciśnieniem 200 GPa, 250 GPa i 300 GPa.

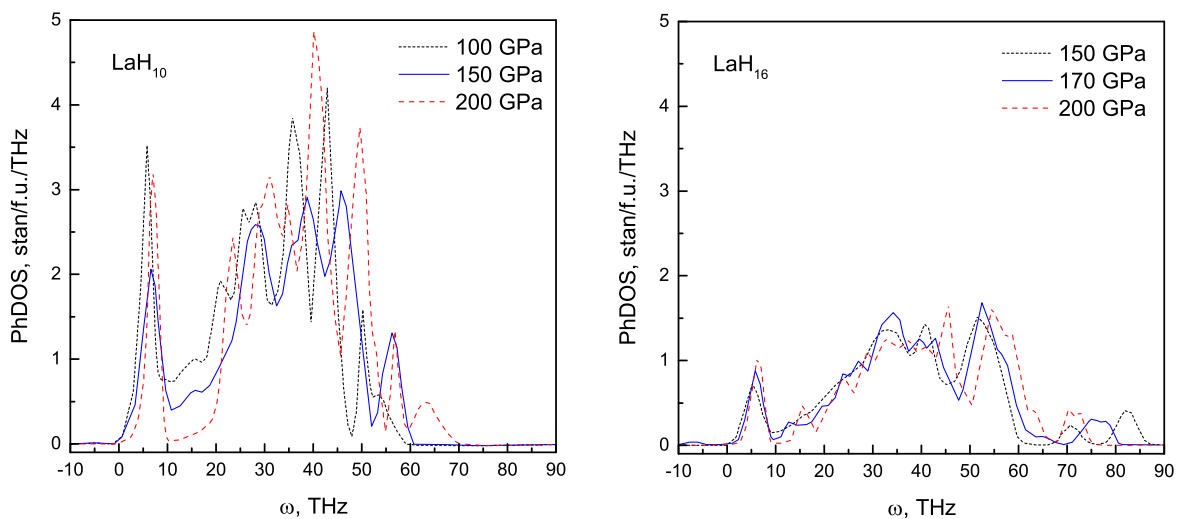




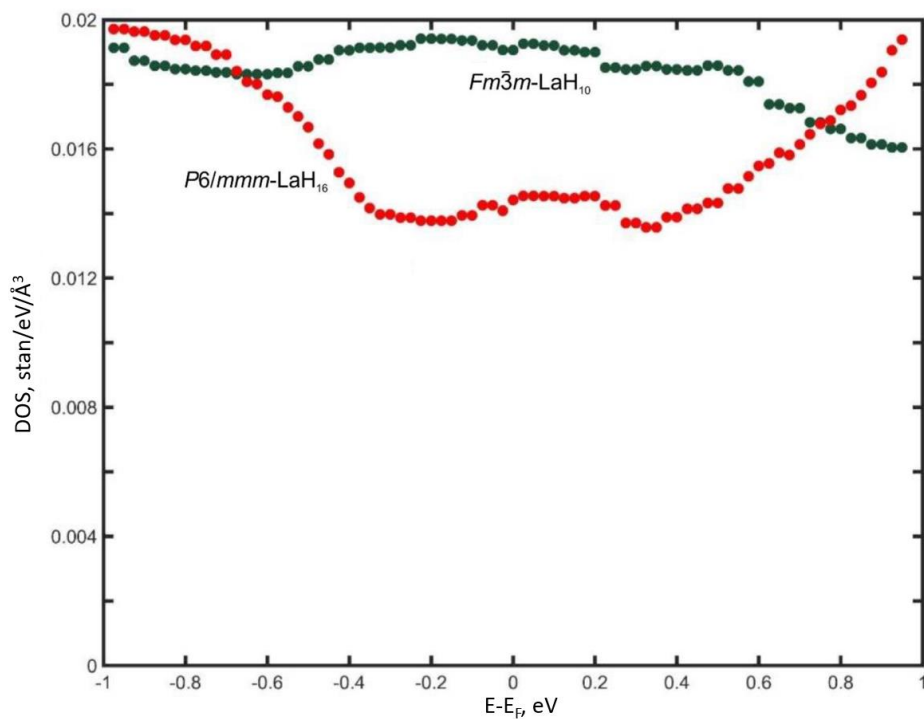
**Rys. 3.25:** Zależność stałej sprzężenia elektron-fonon i  $\omega_{in}$  od ciśnienia dla  $P6mmm - LaH_{16}$ .

wartości PHDOS. Ponadto dla  $LaH_{16}$  fononowa gęstość stanów jest przesunięta w kierunku wyższych częstotliwości w stosunku do  $LaH_{10}$ . Również elektronowa gęstość stanów jest wyższa w przypadku  $LaH_{10}$ , co można zaobserwować na rysunku 3.27, gdzie wyrysowano DOS w pobliżu poziomu Fermiego.

W podrozdziale wykazano, że rozbieżności obserwowane podczas badań eksperymentalnych nad  $LaH_{10}$  spowodowane są występowaniem tego związku w różnych układach strukturalnych:  $Fm\bar{3}m - LaH_{10}$  i  $R\bar{3}m - LaH_{10}$ . Ponadto wskazano związki potencjalnie odpowiadające za obserwacje zaniku oporu elektrycznego w układzie La-H w temperaturze 112 K. Przeanalizowano również właściwości nieznanego dotąd układu o stechiometrii  $LaH_{16}$ , którego temperatura krytyczna wynosi 156 K pod ciśnieniem 200 GPa.



**Rys. 3.26:** Fononowa gęstość stanów  $\text{LaH}_{10}$  w ciśnieniach 100-200 GPa i  $\text{LaH}_{16}$  w ciśnieniach 150-200 GPa.



**Rys. 3.27:** Elektronowa gęstość stanów w pobliżu poziomu Fermiego dla  $\text{LaH}_{10}$  i  $\text{LaH}_{16}$  w ciśnieniu 200 GPa.

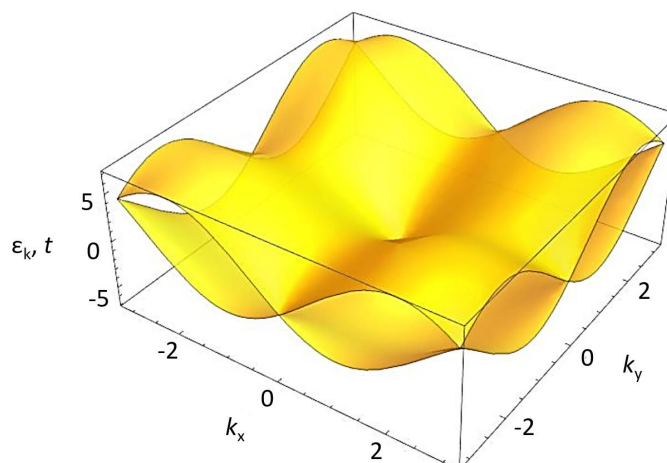
# Rozdział 4

## Stan nadprzewodzący na sieci kwadratowej i trójkątnej w obecności oddziaływania spin-orbita

*W rozdziale omówiono wpływ oddziaływania spin-orbita na właściwości stanu nadprzewodzącego indukującego się na sieci kwadratowej oraz trójkątnej, pokazując wpływ zastosowanych przybliżeń na uzyskiwane wyniki. Zaproponowano również nowatorską metodę analizy polegającą na wyprowadzeniu nowych równań uwzględniających sprzężenie spin-orbita w analizie fononowo-indukowanego stanu nadprzewodzącego.*

### 4.1 Sprzężenie spin-orbita a formalizm Eliashberga

Jak wykazano we wcześniejszych rozdziałach, klasyczny formalizm Eliashberga jest teorią pozwalającą z bardzo dobrą dokładnością przewidzieć własności stanu nadprzewodzącego w nadprzewodnikach o elektronowo-fononowym mechanizmie parowania i jest na chwilę obecną najbardziej uniwersalny spośród istniejących podejść. Należy jednak podkreślić, że nie pozwala on uwzględniać dodatkowych oddziaływań. Zwróćmy uwagę, że w klasycznych równaniach Eliashberga pojawia się wielkość nazywana pseudopotencjałem kulombowskim, która ma na celu uwzględnienie w modelu oddziaływań deparujących. Założenia miała ona pozwolić na parametryczny opis niszczącego wpływu odpychania między ujemnie naładowanymi elektronami na stan nadprzewodzący. W wielu przypadkach okazuje się jednak, że wartość pseudopotencjału pozwalająca na otrzymanie wyników zgodnych z eksperymentem jest tak wysoka, że nie może być tłumaczona wyłącznie odpychaniem elektronów, ale musi mieć związek z innymi procesami wpływającymi na stan nadprzewodzący. W takiej sytuacji model okazuje się być fenomenologiczny. W związku z tym należałoby szukać modyfikacji równań Eliashberga w taki sposób, aby pseudopotencjał kulombowski mógł prawidłowo spełniać swoją rolę zamiast stanowić niefizyczny



**Rys. 4.1:** Efektywna elektronowa relacja dyspersyjna dla sieci kwadratowej dla stałej sprzężenia spin-orbita  $\gamma_0 = 4t$ . Ze względu na obecność oddziaływania spin-orbita degeneracja spinowa zanika i elektronowa relacja dyspersyjna rozdziela się na dwa pasma.

parametr dopasowania teorii do danych eksperymentalnych. Jednym z najważniejszych oddziaływań nieuwzględnionych w klasycznych równaniach Eliashberga, a obserwowanych w nadprzewodnikach jest sprzężenie spin-orbita. Jedyne próby uwzględnienia wspomnianego oddziaływania w analizie polegały na wzięciu pod uwagę jego istnienia w funkcji Eliashberga, natomiast nie znajdowały odzwierciedlenia w samej postaci równań, a więc analiza nie była kompletna [144, 145, 146, 147, 148].

Zwróćmy uwagę, że oddziaływanie pomiędzy spinowym i orbitalnym momentem magnetycznym prowadzi do zniesienia degeneracji spinowej. Ze względu na różne wartości energii elektronów o przeciwnych spinach dochodzi do „rozpadu” elektronowej relacji dyspersyjnej, co zostało przedstawione na rysunku 4.1. Zaprezentowany przykład otrzymano dla sieci kwadratowej o stałej sprzężenia spin-orbita  $\gamma_0 = 4t$ , gdzie  $t$  oznacza elektronową całkę przeskoku pomiędzy najbliższymi sąsiadami. Wspomniane rozszczepienie skutkuje zmianą parametrów stanu nadprzewodzącego, zależną od energii związanej ze sprzężeniem spin-orbita.

W rozdziale poddano analizie dwa niskowymiarowe układy, a mianowicie sieć kwadratową oraz efektywną sieć trójkątną, przy uwzględnieniu sprzężenia spin-orbita. Wybór ten jest podyktowany analogią wspomnianych struktur do dwuwymiarowych układów rzeczywistych takich jak płaszczyzna  $\text{MgB}_2$  lub interkalowany litem grafen  $\text{LiC}_6$ . Ponadto, jak wspomniano w rozdziale 1, to właśnie układy dwuwymiarowe zasługują na szczególną uwagę w kontekście oddziaływania spin-orbita, ponieważ posiadają złamaną symetrię inwersji.

## 4.2 Modelowanie sieci kwadratowej i efektywnej sieci trójkątnej

Przed przystąpieniem do analizy właściwości nadprzewodzących należy prawidłowo dobrać parametry omawianych sieci, ze względu na to, że są to układy modelowe, które mają odzwierciedlać zachowanie układów rzeczywistych.

Energię stanów elektronowych dla sieci kwadratowej wyznacza się stosując model ciasnego wiązania dla atomów w stanie równowagi, biorąc pod uwagę przeskoکی elektronów do pierwszych ( $t$ ) i drugich ( $t'$ ) najbliższych sąsiadów [149]:

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = -2t [\cos(k_x) + \cos(k_y)] + 4t' \cos(k_x) \cos(k_y). \quad (4.1)$$

Fononową relację dyspersyjną dla sieci kwadratowej można wyrazić wzorem:

$$\omega_{\mathbf{q}} = \omega_0 \sqrt{2 - \cos(q_x) - \cos(q_y)}, \quad (4.2)$$

gdzie przez  $\omega_0$  oznaczono amplitudę.

W przypadku efektywnej sieci trójkątnej powyższe wyrażenia przyjmują następującą postać:

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = -2t \left[ \cos(k_x) + 2 \cos\left(\frac{1}{2}k_x\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y\right) \right] \quad (4.3)$$

oraz

$$\omega_{\mathbf{q}} = \omega_0 \sqrt{3 - \cos(q_x) - 2 \cos\left(\frac{1}{2}q_x\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}q_y\right)}. \quad (4.4)$$

Funkcja sprzężenia elektron-fonon, wspólna dla sieci kwadratowej i trójkątnej, jest dana następująco [150]:

$$g_{\mathbf{q}} = g_0 |\mathbf{q}| \sqrt{\frac{1}{\omega_{\mathbf{q}}}}. \quad (4.5)$$

Co ważne, funkcja  $g_{\mathbf{q}}$  bardzo dobrze odtwarza wyniki zawarte w pracach [151, 152, 153] oraz potwierdza strukturę przewidzianą przez Blocha [154].

Dodatkowo uwzględniony został wpływ antysymetrycznego sprzężenia spin-orbita typu Rashby, który modelowany jest przez funkcję [155]:

$$\gamma(\mathbf{k}) = \gamma_0 [\sin(k_y) + i \sin(k_x)], \quad (4.6)$$

gdzie  $\gamma_0$  oznacza stałą sprzężenia spin-orbita i zawiera się w przedziale  $\gamma_0 \in \langle 0, 4t \rangle$  [155]. W analizie jako jednostkę energii przyjęto całą przeskoku  $t$ . W przypadku rozważań modelowych dobrano parametry w taki sposób, aby maksymalna częstość fononowa oraz funkcja sprzężenia elektron-fonon nie przekraczały wartości  $0,3 t$ .

### 4.3 Analityczna postać funkcji Eliashberga

Punktem wyjścia rozważań jest operator statystyczny w notacji drugiej kwantyzacji:

$$H = H^{(1a)} + H^{(1b)} + H^{(2)} + H^{(3)}, \quad (4.7)$$

przy czym kolejne człony opisują: układ nieoddziałujących elektronów ( $H^{(1a)}$ ), układ nieoddziałujących fononów ( $H^{(1b)}$ ), oddziaływanie elektronów z drganiami sieci krystalicznej ( $H^{(2)}$ ), sprzężenie spin-orbita typu Rashby ( $H^{(3)}$ ) i można je wyrazić następującymi operatorami:

$$H^{(1a)} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \bar{\varepsilon}_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}, \quad (4.8)$$

$$H^{(1b)} = \sum_{\mathbf{q}} \omega_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{q}}, \quad (4.9)$$

$$H^{(2)} = \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}\sigma} g_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} \phi_{\mathbf{q}}, \quad (4.10)$$

$$H^{(3)} = \sum_{\mathbf{k}} \gamma(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\downarrow} + \sum_{\mathbf{k}} \gamma^*(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow}, \quad (4.11)$$

przy czym postać  $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ ,  $\omega_{\mathbf{q}}$ ,  $g_{\mathbf{q}}$  oraz  $\gamma(\mathbf{k})$  została zdefiniowana w poprzednim podrozdziale.

W klasycznej teorii fononowo-indukowanego stanu nadprzewodzącego w celu wyznaczenia izotropowej funkcji Eliashberga wychodzi się ze wzoru [90]:

$$\alpha^2 F(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \omega) = \rho(0) \sum_{\mathbf{q}} |g(\mathbf{q}, \mathbf{k}, \mathbf{k}')|^2 \delta(\omega - \omega_{\mathbf{q}}). \quad (4.12)$$

Ogólną funkcję Eliashberga należy uśrednić po powierzchni Fermiego:

$$\alpha^2 F(\omega) = \frac{1}{N^2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} w_{\mathbf{k}} w_{\mathbf{k}'} \alpha^2 F(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \omega), \quad (4.13)$$

gdzie:  $w_{\mathbf{k}} = \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}}) / \rho(0)$ . Proste rachunki prowadzą do wyniku:

$$\alpha^2 F(\omega) = \rho(0) \sum_{\mathbf{q}} g_{\mathbf{q}}^2 \delta(\omega - \omega_{\mathbf{q}}). \quad (4.14)$$

Symbol  $\rho(\varepsilon)$  oznacza elektronową gęstość stanów, którą można obliczyć przy pomocy wzoru:

$$\rho(\varepsilon) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}). \quad (4.15)$$

Dodatkowo  $\delta(x)$  reprezentuje dystrybucję Diraca:

$$\delta(x) = \lim_{a \rightarrow 0} \frac{1}{\pi} \frac{a}{a^2 + x^2}. \quad (4.16)$$

W obliczeniach przyjęto  $a = 0,005 t$ . Jawnie widać, że funkcja elektronowej gęstości stanów ma wymiar  $t^{-1}$ . Zauważmy ponadto, że dystrybucja delta Diraca musi spełniać warunek:  $\int_{-\infty}^{+\infty} dx \delta(x) = 1$ .

Funkcje elektronowej gęstości stanów można policzyć numerycznie. W tym celu należy zapisać:

$$\rho(\varepsilon) = \frac{1}{N} \sum_{k_x, k_y} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{k_x, k_y}) = \rho_0 \int_{-\pi}^{\pi} dk_x \int_{-\pi}^{\pi} dk_y \delta(\varepsilon - \varepsilon_{k_x, k_y}). \quad (4.17)$$

Wielkość  $\rho_0$  oznacza stałą normalizacji, którą należy obliczyć z warunku:  $\int_{W_d}^{W_u} d\varepsilon \rho(\varepsilon) = 1$ , gdzie  $W_d$  oraz  $W_u$  to odpowiednio dolna i górna granica pasma elektronowego.

Obliczając właściwości termodynamiczne stanu nadprzewodzącego należy korzystać z funkcji Eliashberga danej wzorem (4.14) tylko, gdy w układzie nie występuje sprzężenie spin-orbita. W uogólnionym przypadku funkcję Eliashberga należy obliczyć na podstawie formuły:

$$\alpha^2 F(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} g_e(0, \varepsilon_{\mathbf{k}}) \sum_{\mathbf{q}} g_{\mathbf{q}}^2 g_{ph}(\omega, \omega_{\mathbf{q}}), \quad (4.18)$$

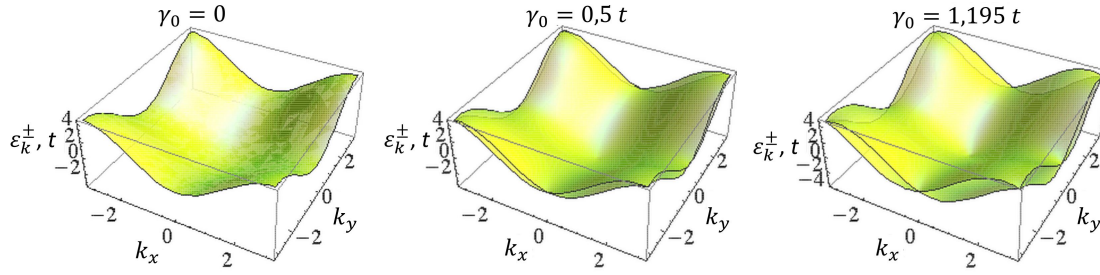
gdzie:

$$g_e(\varepsilon, \varepsilon_{\mathbf{k}}) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left\langle \left\langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger | c_{\mathbf{k}\uparrow} \right\rangle \right\rangle_{\varepsilon}, \quad (4.19)$$

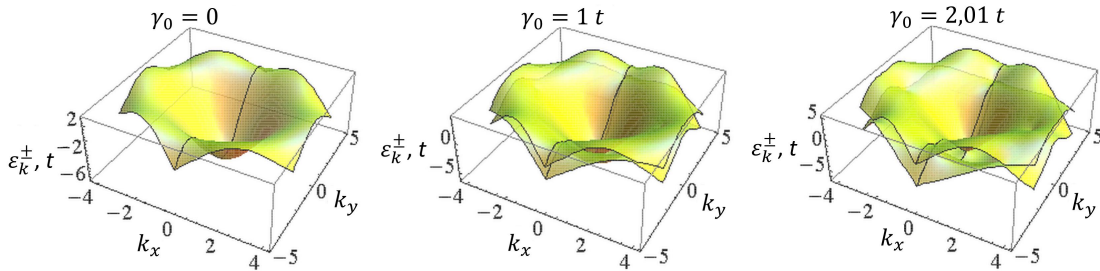
$$g_{ph}(\omega, \omega_{\mathbf{q}}) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left\langle \left\langle b_{\mathbf{q}}^\dagger | b_{\mathbf{q}} \right\rangle \right\rangle_{\omega}. \quad (4.20)$$

Symbol  $\left\langle \left\langle c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger | c_{\mathbf{k}\uparrow} \right\rangle \right\rangle_{\varepsilon}$  oznacza elektronową termodynamiczną funkcję Greena typu Zubareva, a  $\left\langle \left\langle b_{\mathbf{q}}^\dagger | b_{\mathbf{q}} \right\rangle \right\rangle_{\omega}$  to fononowa funkcja Greena. Formalizm termodynamicznych funkcji Greena został szczegółowo omówiony w pracy [88].

Funkcja  $\left\langle \left\langle c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger | c_{\mathbf{k}\sigma} \right\rangle \right\rangle_{\varepsilon}$  została wyznaczona przy uwzględnieniu operatora  $H^{(1a)}$  oraz  $H^{(3)}$ , natomiast funkcja  $\left\langle \left\langle b_{\mathbf{q}}^\dagger | b_{\mathbf{q}} \right\rangle \right\rangle_{\omega}$  przy wykorzystaniu operatorów  $H^{(1b)}$ ,  $H^{(2)}$  oraz  $H^{(3)}$ .



**Rys. 4.2:** Energia stanu elektronowego na sieci kwadratowej dla wybranych wartości amplitudy sprzężenia spin-orbita.



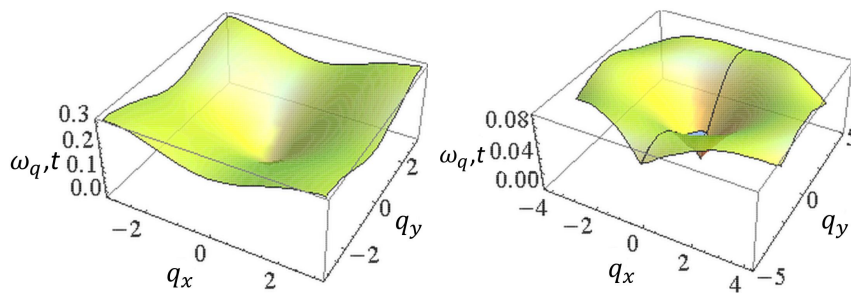
**Rys. 4.3:** Energia stanu elektronowego na sieci trójkątnej dla wybranych wartości amplitudy sprzężenia spin-orbita.

W obu przypadkach można uzyskać wyniki analityczne. Elektronowa funkcja Greena ma postać:

$$\left\langle \left\langle c_{\mathbf{k}\uparrow} | c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \right\rangle \right\rangle_\varepsilon = \frac{\varepsilon - \bar{\varepsilon}_{\mathbf{k}}}{(\varepsilon - \bar{\varepsilon}_{\mathbf{k}})^2 - |\gamma(\mathbf{k})|^2}, \quad (4.21)$$

co pozwala uzyskać efektywną relację dyspersyjną:

$$\varepsilon_{\mathbf{k}}^\pm = \bar{\varepsilon}_{\mathbf{k}} \pm |\gamma(\mathbf{k})|. \quad (4.22)$$



**Rys. 4.4:** Fononowa relacja dyspersyjna kolejno dla sieci kwadratowej oraz trójkątnej.

Postać efektywnej elektronowej relacji dyspersyjnej wyznaczonej dla sieci kwadratowej i trójkątnej przedstawiono na rysunkach 4.2 i 4.3. Wartości  $\gamma_0 = 1,195 t$  i  $\gamma_0 = 2,01 t$  odpowiadają sytuacji, w której uzyskuje się najkorzystniejsze właściwości stanu nadprzewodzącego, co zostanie wykazane w dalszej części pracy. Na rysunku 4.4 zaprezentowano



natomiast postać fononowej relacji dyspersyjnej, obliczonej przy użyciu wzorów 4.2 i 4.4 dla niezerowej wartości sprzężenia spin-orbita. Możemy zauważyć, że nie pojawia się charakterystyczne rozszczepienie jak w przypadku  $\varepsilon_{\mathbf{k}}^{\pm}$  co oznacza, że sprzężenie spin-orbita nie wywiera wpływu na omawianą funkcję.

Proste obliczenia prowadzą do wyrażenia na funkcję efektywnej elektronowej gęstości stanów:

$$\rho_{eff}(\varepsilon) = \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{k}} [\delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}^+) + \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}^-)]. \quad (4.23)$$

Postać elektronowej gęstości stanów obliczoną dla sieci kwadratowej oraz trójkątnej przedstawiono na rysunku 4.5. Możemy zauważyć, że dla niezerowej stałej sprzężenia spin-orbita elektronowa gęstość stanów istotnie zmienia swój kształt. Tworzą się wyraźne piki, co powoduje, że dla pewnych wartości sprzężenia spin-orbita elektronowa gęstość stanów osiąga na powierzchni Fermiego dużo większe wartości niż w sytuacji, gdy sprzężenie nie występuje. Dokładna zależność elektronowej gęstości stanów na poziomie Fermiego od stałej sprzężenia spin-orbita została zaprezentowana na rysunku 4.6.

W przypadku  $g_{ph}(\omega, \omega_{\mathbf{q}})$  otrzymano wyrażenie:

$$g_{ph}(\omega, \omega_{\mathbf{q}}) = \delta(\omega - \omega_{\mathbf{q}}) + O \left[ \tanh \left( \frac{\bar{\varepsilon}_{\mathbf{k}}}{2k_B T} \right) - \tanh \left( \frac{\bar{\varepsilon}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}}{2k_B T} \right) \right]. \quad (4.24)$$

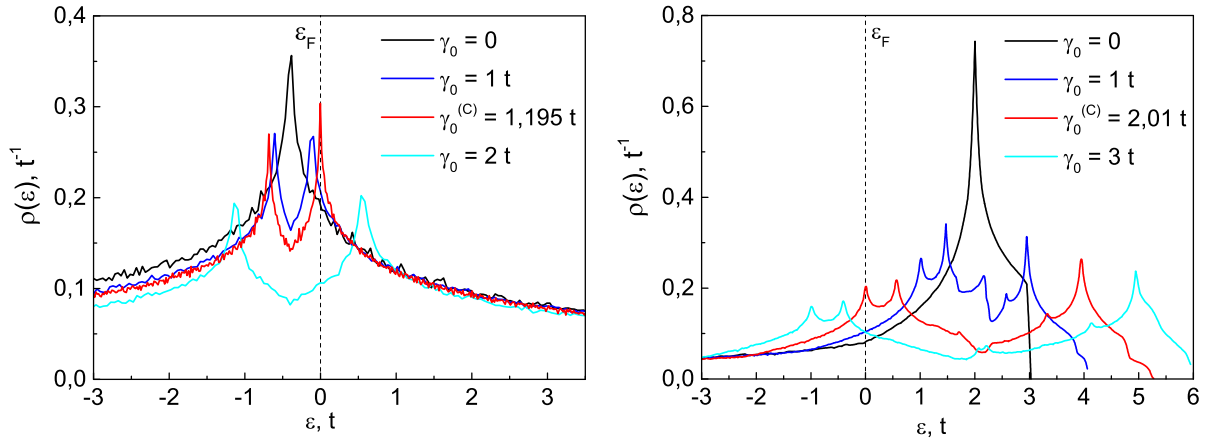
Ze względu na niskie wartości temperatury rozpatrywane w pracy, człon  $O(x)$  przyjmuje wartości bliskie zera i może zostać pominięty.

Ostatecznie funkcję Eliashberga można policzyć na podstawie wzoru:

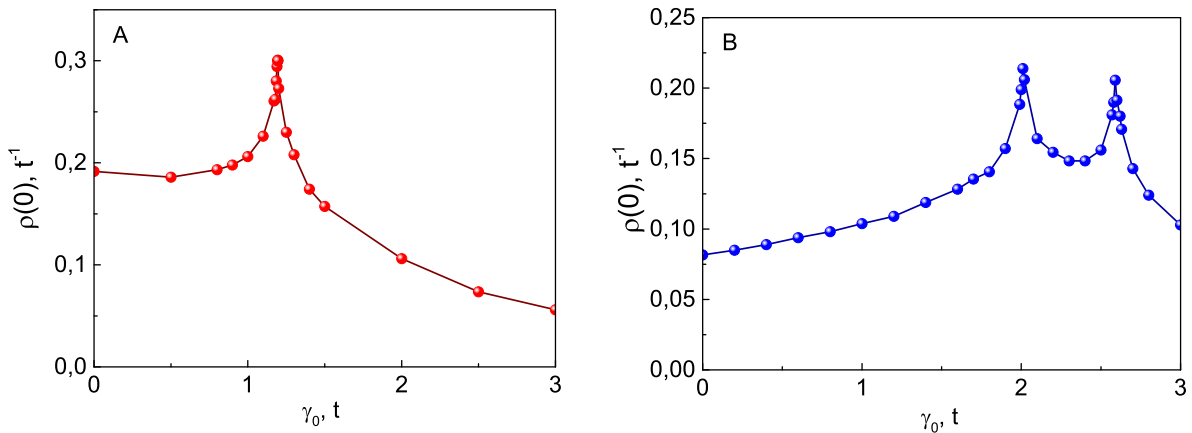
$$\alpha^2 F(\omega) = \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{k}} [\delta(\varepsilon_{\mathbf{k}}^+) + \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}}^-)] \sum_{\mathbf{q}} g_{\mathbf{q}}^2 \delta(\omega - \omega_{\mathbf{q}}). \quad (4.25)$$

Uzyskane wyniki (rysunek 4.7) pokazują jak istotny jest wpływ oddziaływania spin-orbita na postać funkcji Eliashberga. Okazuje się, że po przekroczeniu pewnej wartości stałej sprzężenia spin-orbita, funkcja Eliashberga stopniowo zanika. Dodatkowo na rysunku 4.8 (a) przedstawiono stałą sprzężenia elektron-fonon obliczoną na podstawie otrzymanych funkcji Eliashberga. Możemy zauważyć, że dla wąskich zakresów  $\gamma_0$  obserwuje się gwałtowny wzrost wartości  $\lambda$ , który jest skorelowany ze wzrostem elektronowej gęstości stanów na powierzchni Fermiego. Fizycznie oznacza to, że właściwości termodynamiczne fononowo-indukowanej fazy nadprzewodzącej powinny silnie zależeć od  $\gamma_0$ . Sprzężenie spin-orbita nie wywiera natomiast wpływu na wartość logarytmicznej częstości fononowej, co możemy zaobserwować na rysunku 4.8 (b).

Rozważania zaprezentowane w tej sekcji pokazują, że uwzględnienie sprzężenia spin-orbita na poziomie funkcji Eliashberga ma istotny wpływ na uzyskiwane wyniki. Otrzymane funkcje mogą w kolejnym etapie posłużyć do pełnej analizy stanu nadprzewodzącego indukującego się w omawianych układach, co jest ważnym krokiem w kierunku

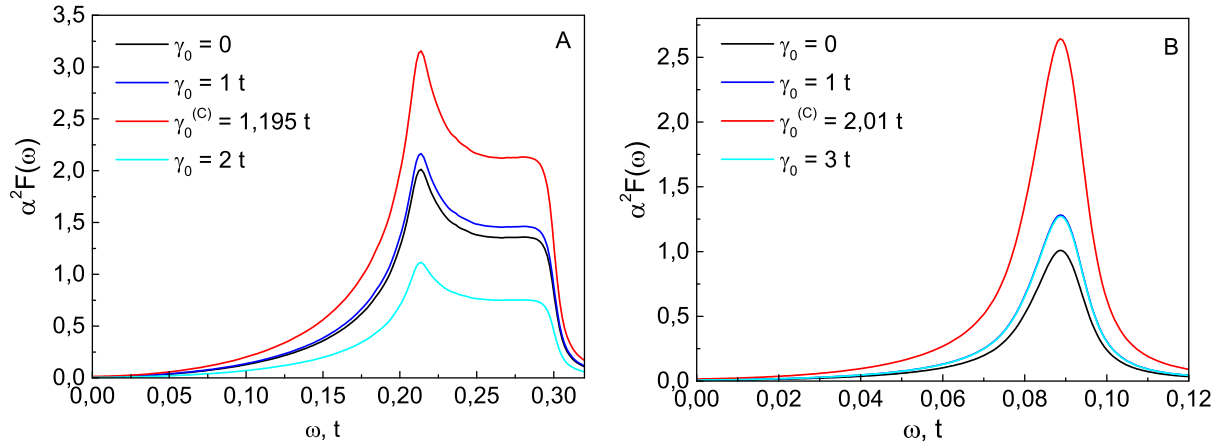


**Rys. 4.5:** Elektronowa gęstość stanów kolejno dla sieci kwadratowej i trójkątnej oraz wybranych wartości stałej sprzężenia spin-orbita. Linia przerywaną oznaczono poziom Fermiego.

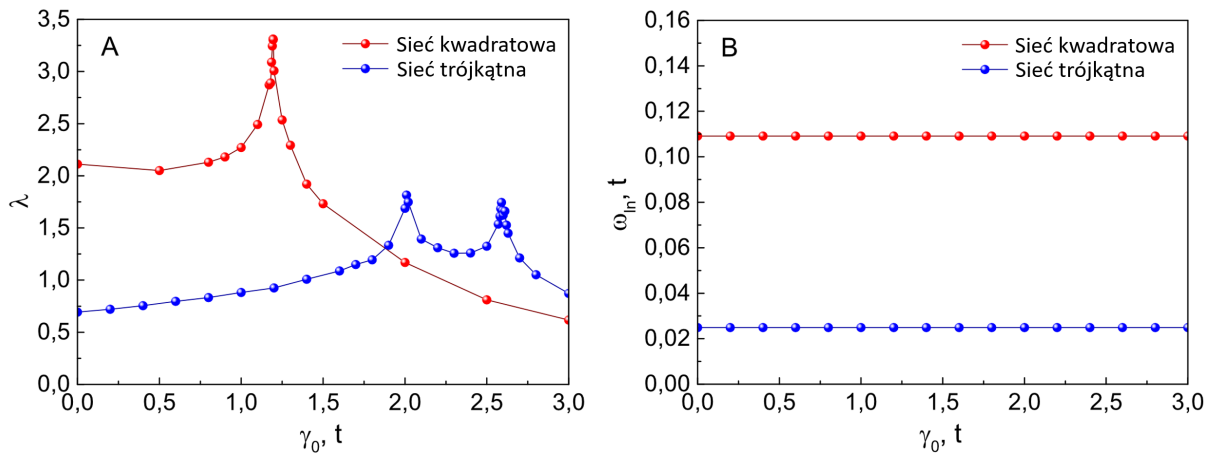


**Rys. 4.6:** Elektronowa gęstość stanów na poziomie Fermiego w funkcji stałej sprzężenia spin-orbita dla sieci kwadratowej (a) i trójkątnej (b).

zrozumienia znaczenia oddziaływania spin-orbita w fazie nadprzewodzącej. Właściwości termodynamiczne stanu nadprzewodzącego zostały wyznaczone przy pomocy wzorów analitycznych oraz równań Eliashberga jawnie uwzględniających postać elektronowej gęstości stanów.



**Rys. 4.7:** Funkcje Eliashberga kolejno dla sieci kwadratowej (a) i trójkątnej (b) oraz wybranych wartości stałej sprzężenia spin-orbita.



**Rys. 4.8:** Zależność stałej sprzężenia elektron-fonon  $\lambda$  (a) oraz logarytmicznej częstości fononowej  $\omega_{ln}$  (b) od wartości parametru  $\gamma_0$  dla sieci kwadratowej oraz trójkątnej.

## 4.4 Wpływ sprzężenia spin-orbita na właściwości termodynamiczne fazy nadprzewodzącej

### 4.4.1 Podejście analityczne

W ramach podejścia analitycznego obliczono wartość temperatury krytycznej przy użyciu wzoru Allena-Dynesa (3.1) zdefiniowanego we wcześniejszym rozdziale. Użyte we wzorze symbole, wraz z formułami wykorzystanymi do ich obliczenia zostały zestawione w tabeli 4.1. Wyznaczone wartości temperatury krytycznej dla sieci kwadratowej i trójkątnej, w funkcji stałej sprzężenia spin-orbita przedstawiono na rysunku 4.9. Nietrudno zauważyć, że przebiegi uzyskanych krzywych powiązane są z kształtem elektronowej gęstości stanów na powierzchni Fermiego w funkcji  $\gamma_0$ . Na podstawie otrzymanych wyników określono wartości krytyczne  $\gamma_0^{(C)}$ , które odpowiadają maksymalnej temperaturze krytycznej. W analizowanych przypadkach wynoszą one kolejno dla sieci kwadratowej oraz trójkątnej 0,195  $t$  oraz 2,02  $t$ , a uzyskane dla nich temperatury krytyczne 133,5 K ( $t = 250$  meV) oraz 20,4 K ( $t = 300$  meV).

Znając wartość temperatury krytycznej oraz dysponując jawną postacią funkcji Eliashberga można z łatwością obliczyć wartości bezwymiarowych stosunków  $R_\Delta$ ,  $R_C$  oraz  $R_H$  korzystając z wzorów:

$$R_\Delta = 3,53 \left[ 1 + 12,5 \left( \frac{T_C}{\omega_{\text{ln}}} \right)^2 \ln \left( \frac{\omega_{\text{ln}}}{2T_C} \right) \right], \quad (4.26)$$

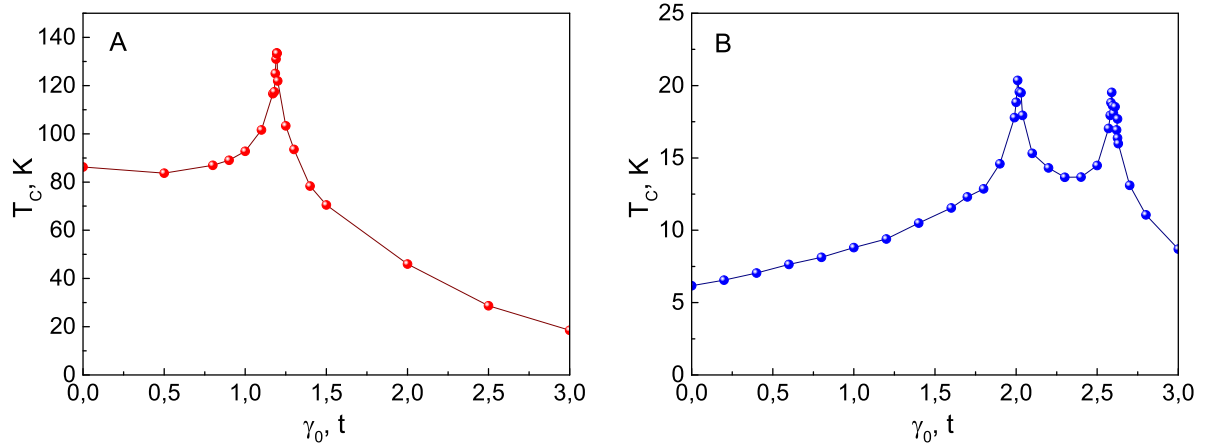
$$R_C = 1,43 \left[ 1 + 53 \left( \frac{T_C}{\omega_{\text{ln}}} \right)^2 \ln \left( \frac{\omega_{\text{ln}}}{3T_C} \right) \right], \quad (4.27)$$

$$R_H = 0,168 \left[ 1 - 12,2 \left( \frac{T_C}{\omega_{\text{ln}}} \right)^2 \ln \left( \frac{\omega_{\text{ln}}}{3T_C} \right) \right]. \quad (4.28)$$

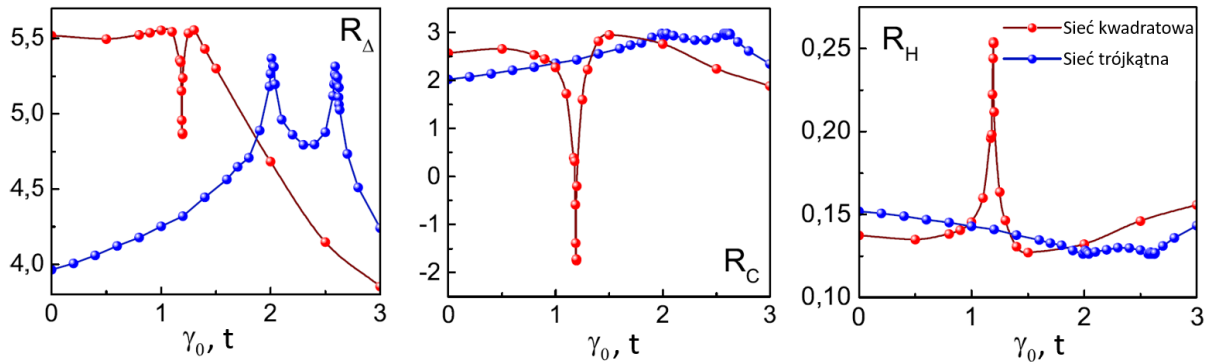
Uzyskane wyniki w funkcji  $\gamma_0$  przedstawiono na rysunku 4.10. W klasycznych nadprzewodnikach przyjmują one następujące wartości:  $R_\Delta = 3,53$ ,  $R_C = 1,43$  i  $R_H = 0,168$ . Możemy zauważyć, że uzyskane wyniki zasadniczo odbiegają od przewidywań, co oznacza, że w analizie konieczne jest posłużenie się modelem Eliashberga, ponieważ teoria BCS nie pozwoli na otrzymanie wiarygodnych wyników. Okazuje się, że w miarę zwiększania wartości stałej sprzężenia spin-orbita parametry  $R_\Delta$ ,  $R_C$  i  $R_H$  zbliżają się do stałych uniwersalnych, co ma proste wyjaśnienie. Jak zostało wykazane na rysunku 4.8 (a) stała sprzężenia elektron-fonon maleje wraz ze wzrostem  $\gamma_0$ , a więc dla wysokich wartości stałej sprzężenia spin-orbita ( $\sim 4 t$ ) mamy do czynienia z układem o słabym parowaniu, który, z zasady, z powodzeniem udaje się opisać w ramach modelu BCS. Niemniej jednak najbardziej interesującym obszarem jest zakres wysokich wartości temperatury krytycz-

**Tab. 4.1:** Formuły użyte do wyznaczenia w sposób analityczny temperatury krytycznej dla sieci kwadratowej oraz trójkątnej oraz ich wartości obliczone dla  $\gamma_0^{(C)}$ .

Wielkość	Sieć kwadratowa	Sieć trójkątna
$\lambda = 2 \int_0^{+\infty} d\Omega \frac{\alpha^2 F(\Omega)}{\Omega}$	3,31192	1,81458
$\omega_{\ln} = \exp \left[ \frac{2}{\lambda} \int_0^{+\infty} d\Omega \frac{\alpha^2 F(\Omega)}{\Omega} \ln(\Omega) \right]$	0,109084 <i>t</i>	0,0249269 <i>t</i>
$\sqrt{\omega_2} = \left[ \frac{2}{\lambda} \int_0^{+\infty} d\Omega \alpha^2 F(\Omega) \Omega \right]^{1/2}$	0,208492 <i>t</i>	0,0735272 <i>t</i>
$f_1 = \left[ 1 + \left( \frac{\lambda}{\Lambda_1} \right)^{\frac{3}{2}} \right]^{\frac{1}{3}}$	1,36836	1,17772
$f_2 = 1 + \frac{\left( \frac{\sqrt{\omega_2}}{\omega_{\ln}} - 1 \right) \lambda^2}{\lambda^2 + \Lambda_2^2}$	1,4333	1,19991
$\Lambda_1 = 2,46 (1 + 3,8\mu^*)$	2,46	2,46
$\Lambda_2 = 1,82 (1 + 6,3\mu^*) (\sqrt{\omega_2}/\omega_{\ln})$	3,47858	5,36848



**Rys. 4.9:** Zależność temperatury krytycznej obliczonej przy pomocy wzoru Allena-Dynesa od wartości parametru  $\gamma_0$  dla sieci kwadratowej (a) oraz trójkątnej (b).



**Rys. 4.10:** Zależność bezwymiarowych stosunków  $R_\Delta$ ,  $R_C$  oraz  $R_H$  od wartości parametru  $\gamma_0$  dla sieci kwadratowej oraz trójkątnej.

nej, odpowiadający wysokiej stałej sprzężenia elektron-fonon i jednocześnie najbardziej odbiegający od przewidywań modelu BCS.

Na podstawie zaprezentowanych wyników można by wysnuć hipotezę, że odpowiednie dobranie wartości parametru  $\gamma_0$  może przyczynić się do wyraźnego wzrostu wartości temperatury krytycznej. Okazuje się, że jest to nieuprawnione twierdzenie z uwagi na fakt, że formuły podejścia analitycznego uzyskano przy zastosowaniu silnych przybliżeń. W szczególności, wzięto pod uwagę jedynie wartość elektronowej gęstości stanów na poziomie Fermiego. Ponadto pominięto jawną zależność parametru porządku oraz czynnika renormalizującego funkcję falową od częstości Matsubary (efekty retardacyjne oddziaływania elektron-fonon). W związku z tym w dalszej części pracy zostały zaprezentowane wyniki uzyskane w ramach formalizmu Eliashberga, który stanowi naturalne uogólnienie podejścia analitycznego. Ponadto uwzględniono pełną postać elektronowej gęstości stanów oraz funkcję przesunięcia energii.

#### 4.4.2 Równania Eliashberga dla pasma elektronowego o skończonej szerokości uwzględniające pełną postać elektronowej gęstości stanów

Analizując klasyczne nadprzewodniki o szerokich pasmach energetycznych, granice całkowania można przesunąć do minus oraz plus nieskończoności, co prowadzi do redukcji układu równań (można wówczas wykazać, że funkcja przesunięcia energii  $\chi = 0$  oraz potencjał chemiczny  $\mu = 0$ ). Istnienie sprzężenia spin-orbita powiązane jest z asymetrią układu, czyli niesymetrycznymi granicami całkowania ( $W_d \neq W_u$ ). To z kolei powoduje, że dla do połowy wypełnionego pasma ( $\langle n \rangle = 1$ ) potencjał chemiczny  $\mu$  nie przyjmuje wartości zerowej. W konsekwencji układ równań Eliashberga należy rozszerzyć o wyrażenie na funkcję przesunięcia energii oraz potencjał chemiczny. W ogólnej postaci izotropowe równania na osi urojonej mają postać:

$$Z_l = 1 + \frac{1}{\omega_l \beta} \sum_{m=1}^M K^-(l, m) Z_m \omega_m \sum_{\mathbf{k}} D_{\mathbf{k}}^{-1}(m), \quad (4.29)$$

$$\chi_l = -\frac{1}{\beta} \sum_{m=1}^M K^+(l, m) \sum_{\mathbf{k}} (\varepsilon_{\mathbf{k}} + \chi_m - \mu) D_{\mathbf{k}}^{-1}(m), \quad (4.30)$$

$$\varphi_l = \frac{1}{\beta} \sum_{m=1}^M K^+(l, m) \varphi_m \sum_{\mathbf{k}} D_{\mathbf{k}}^{-1}(m), \quad (4.31)$$

$$\langle n \rangle = 1 - \frac{4}{\beta} \sum_{m=1}^M \sum_{\mathbf{k}} (\varepsilon_{\mathbf{k}} + \chi_m - \mu) D_{\mathbf{k}}^{-1}(m), \quad (4.32)$$

gdzie:  $D_{\mathbf{k}}(m) = (Z_m \omega_m)^2 + (\varepsilon_{\mathbf{k}} + \chi_m - \mu)^2 + \varphi_m^2$  oraz  $K^{\pm}(l, m) = K(l - m) \pm K(l + m - 1)$ .

Aby uwzględnić pełną postać funkcji elektronowej gęstości stanów należy w odpowiedni sposób obliczyć sumy po pędach  $\mathbf{k}$ :

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{k}} D_{\mathbf{k}}^{-1}(m) &= \int_{W_d}^{W_u} d\varepsilon \rho(\varepsilon) D_{\varepsilon}^{-1}(m) \\ &= \lim_{J \rightarrow +\infty} \sum_{j=1}^J \rho(W_j) \int_{W_j}^{W_{j+1}} d\varepsilon D_{\varepsilon}^{-1}(m), \end{aligned} \quad (4.33)$$

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{k}} (\varepsilon_{\mathbf{k}} + \chi_m - \mu) D_{\mathbf{k}}^{-1}(m) &= \int_{W_d}^{W_u} d\varepsilon \rho(\varepsilon) (\varepsilon + \chi_m - \mu) D_{\varepsilon}^{-1}(m) \quad (4.34) \\ &= \lim_{J \rightarrow +\infty} \sum_{j=1}^J \rho(W_j) \int_{W_j}^{W_{j+1}} d\varepsilon (\varepsilon + \chi_m - \mu) D_{\varepsilon}^{-1}(m). \end{aligned}$$

W ostatnim kroku należy przekształcić równanie na potencjał chemiczny do postaci:

$$\begin{aligned} \langle n \rangle &\simeq 1 - \int_{W_d}^{W_u} d\varepsilon \rho(\varepsilon) \tanh \left[ \frac{\beta(\varepsilon - \mu)}{2} \right] \quad (4.35) \\ &= \lim_{J \rightarrow +\infty} \sum_{j=1}^J \rho(W_j) \int_{W_j}^{W_{j+1}} d\varepsilon \tanh \left[ \frac{\beta(\varepsilon - \mu)}{2} \right]. \end{aligned}$$

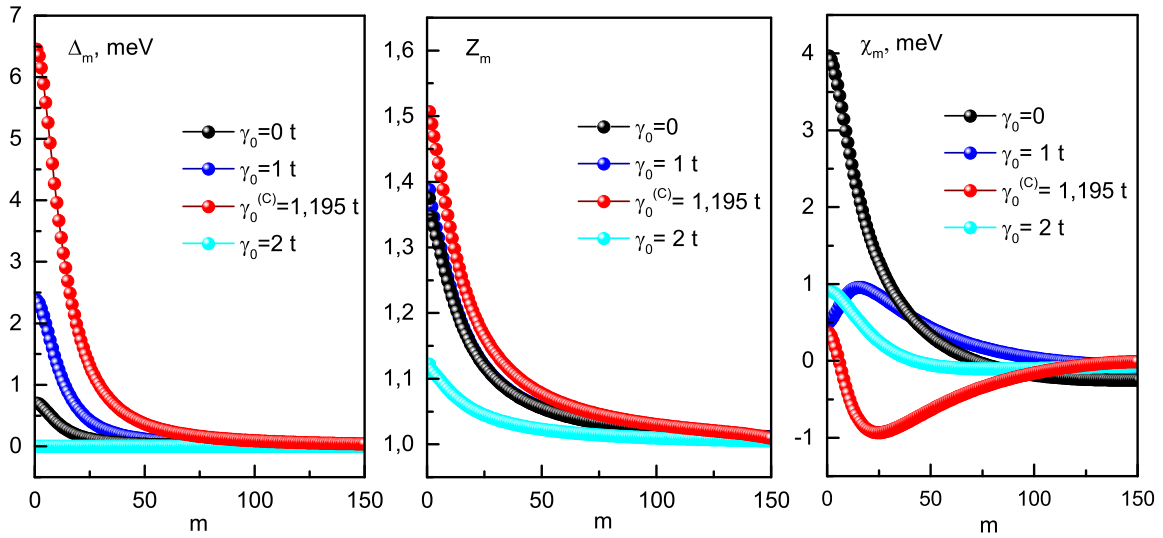
W przypadku sieci kwadratowej dla  $\gamma_0$  z zakresu 0-1, 1  $t$  oraz 1, 2-2  $t$  równania Eliashberga zostały rozwiązane dla  $M = 200$ , a dla  $\gamma_0$  z zakresu od 1, 17 do 1, 195  $t$  przyjęto  $M = 150$ . W przypadku sieci trójkątnej przyjęto  $M = 150$  dla całego zakresu  $\gamma_0$ .

W pierwszym kroku przeanalizowano wpływ sprzężenia spin-orbita na rozwiązania równań Eliashberga przyjmując bardzo niską wartość temperatury ( $k_B T = 0,004 t$  co dla  $t = 250$  meV daje  $T_0 = 10$  K). Na rysunku 4.11 zaprezentowano 150 pierwszych wartości parametru porządku  $\Delta_m$ , czynnika renormalizującego funkcję falową  $Z_m$  oraz funkcji przesunięcia energii  $\chi_m$  dla sieci kwadratowej, natomiast na rysunku 4.12 dla sieci trójkątnej. Na rysunku 4.13 przedstawiono natomiast maksymalne wartości omawianych funkcji w zależności od parametru  $\gamma_0$ . Na podstawie uzyskanych wyników można określić wartość stałej sprzężenia spin-orbita, dla której obserwujemy charakterystyczne piki - parametr porządku i czynnik renormalizujący funkcję falową przyjmują maksymalne wartości, natomiast funkcja przesunięcia energii jest minimalna. Jest to jednocześnie wartość, dla której stała sprzężenia elektron-fonon jest największa oraz uzyskujemy maksymalną elektronową gęstość stanów na powierzchni Fermiego. Dla omawianego przypadku amplituda sprzężenia spin-orbita wynosi  $\gamma_0^{(C)} = 1,195 t$  (sieć kwadratowa) oraz  $\gamma_0^{(C)} = 2,02 t$  (sieć trójkątna). Należy zwrócić uwagę, że w przypadku sieci trójkątnej  $\gamma_0^{(C)}$  została określona tylko na podstawie maksymalnej wartości  $Z_{m=1}$ , ponieważ w całym analizowanym zakresie  $\Delta_{m=1}$  wynosi 0. Warto podkreślić, że uzyskane wartości  $\gamma_0^{(C)}$  dokładnie pokrywają się z wartościami krytycznymi uzyskanymi w ramach podejścia analitycznego.

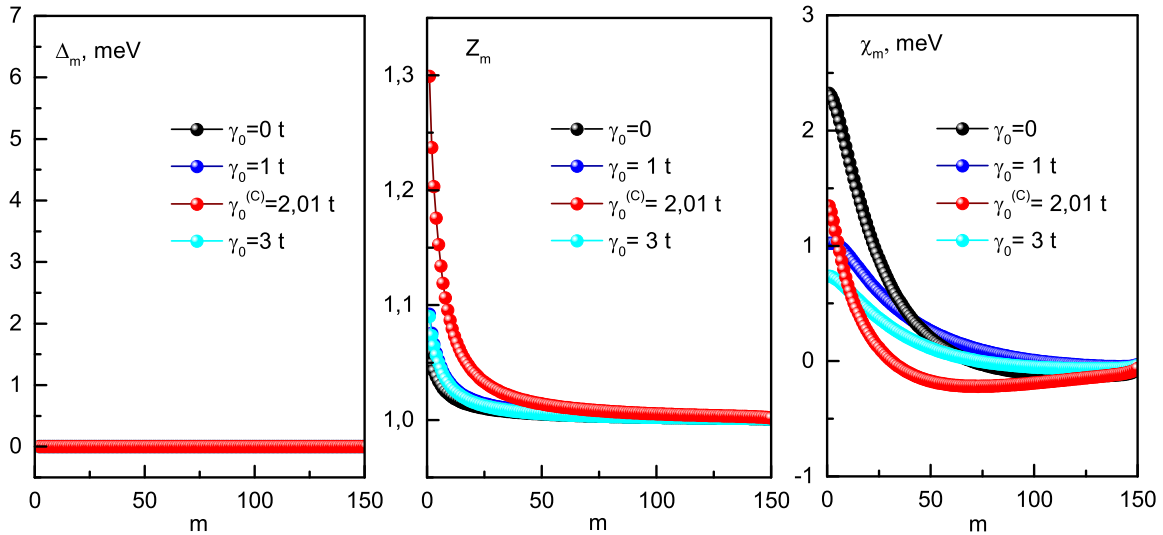
Z fizycznego punktu widzenia, wartość  $\Delta_{m=1} = 0$  oznacza brak fazy nadprzewodzącej, stąd należy wyciągnąć wniosek, że na sieci trójkątnej o przyjętych parametrach nie indukuje się stan nadprzewodzący w obecności sprzężenia spin-orbita. Z kolei dla sieci kwadratowej stan nadprzewodzący przestaje być stabilny dla  $\gamma_0 > 1,3$ . Niemniej jednak, dla  $\gamma_0^{(C)} = 1,195 t$  z powodzeniem można wyznaczyć parametry stanu nadprzewodzącego.

Na rysunku 4.14 przedstawiono wartości parametru porządku, czynnika renormalizującego funkcję falową oraz funkcji przesunięcia energii w funkcji temperatury dla sieci kwadratowej oraz  $\gamma_0^{(C)} = 1,195 t$ . Możemy zauważyć, że parametr porządku dąży do 0



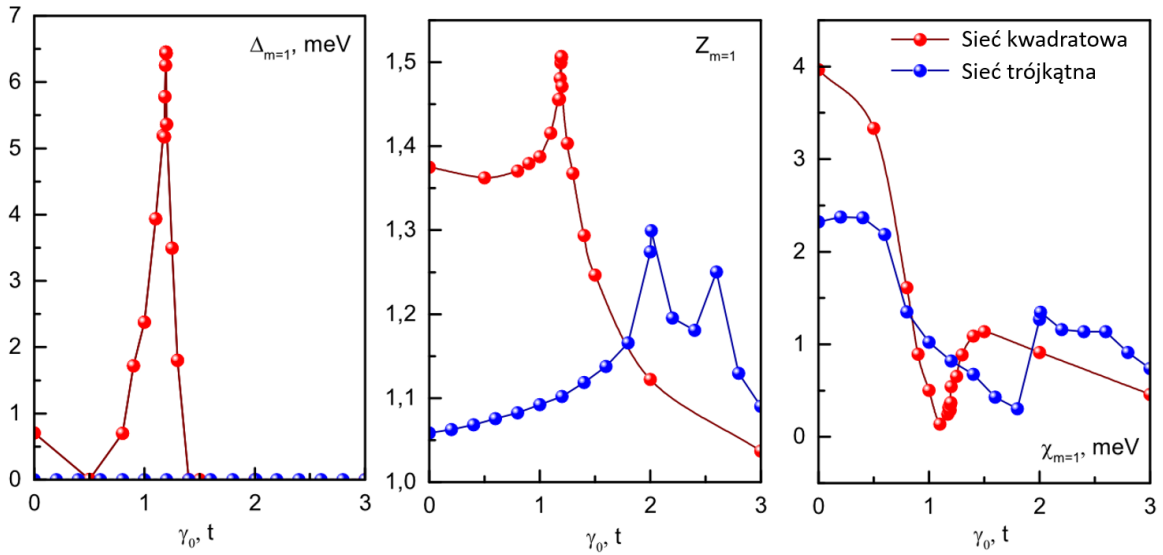


**Rys. 4.11:** Pierwszych 150 wartości parametru porządku, czynnika renormalizującego funkcję falową oraz funkcji przesunięcia energii dla wybranych wartości parametru  $\gamma_0$  ( $k_B T = 0,004 t$ ). Przypadek sieci kwadratowej.

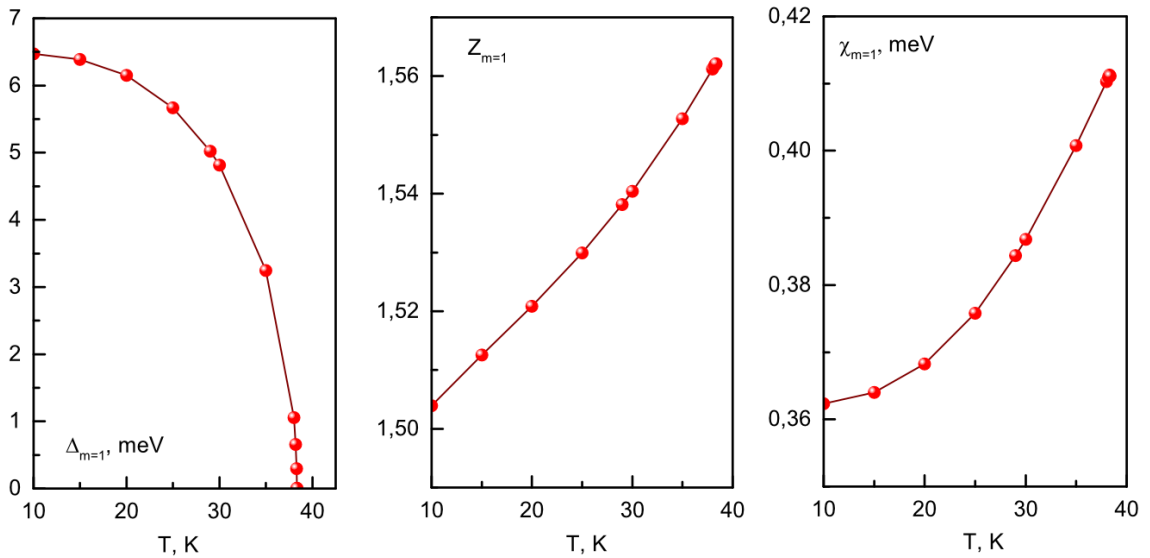


**Rys. 4.12:** Pierwszych 150 wartości parametru porządku, czynnika renormalizującego funkcję falową oraz funkcji przesunięcia energii dla wybranych wartości parametru  $\gamma_0$  ( $k_B T = 0,004 t$ ). Przypadek sieci trójkątnej.

w temperaturze  $T_C = 38,351$  K (a więc dużo niższej niż sugerowały przewidywania analityczne). Zarówno  $Z_{m=1}$  jak i  $\chi_{m=1}$  zwiększają się wraz ze wzrostem temperatury osiągając maksimum w  $T_C$ . Parametr porządku na osi urojonej pozwala określić szerokość przerwy energetycznej (korzystając z zależności  $\Delta_g \simeq 2\Delta_{m=1}$ ), która wynosi 12,94 meV. Czynniki renormalizujące funkcję falową wskazują wartość masy efektywnej elektronu w stosunku



**Rys. 4.13:** Wartości parametru porządku, czynnika renormalizującego funkcję falową oraz funkcji przesunięcia energii w zależności od stałej sprzężenia spin-orbita dla sieci kwadratowej oraz trójkątnej.



**Rys. 4.14:** Maksymalne wartości parametru porządku, czynnika renormalizującego funkcję falową oraz funkcji przesunięcia energii w zależności od temperatury dla sieci kwadratowej oraz  $\gamma_0^{(C)} = 1,195 t$ .

do jego masy pasmowej - w analizowanym przypadku, w temperaturze krytycznej wynosi ona  $m_e^* = 1,56 m_e$ .

Jak już wspomniano, wszystkie dotychczasowe wyniki w literaturze przedmiotu uzyskane są w ramach uproszczonych modeli, podobnych do dotychczasowych rozważań niniejszej pracy, czyli przy użyciu formalizmów niedostosowanych bezpośrednio do analizy

skutków występowania sprzężenia spin-orbita. Z tego powodu należy uznać, że zrozumienie zagadnienia nie jest jeszcze w pełni zadowalające, natomiast do polepszenia stanu dotychczasowej wiedzy z tej tematyki konieczne jest stworzenie odpowiedniego modelu. W kolejnym rozdziale zaprezentowano model uwzględniający oddziaływanie spin-orbita, będący uogólnieniem klasycznego formalizmu równań Eliashberga.

## 4.5 Pełny formalizm równań Eliashberga

Dlaczego w kontekście analizy stanu nadprzewodzącego w układach niskowymiarowych z istotnym sprzężeniem spin-orbita ważne jest udoskonalenie modelu Eliashberga? Otóż jednoatomowe warstwy nadprzewodzące posiadają zazwyczaj relatywnie wysoką wartość stałej sprzężenia elektron-fonon. To sugeruje, że efekty silnosprężeniowe i retardacyjne są istotne w opisie stanu nadprzewodzącego dla tego typu materiałów. Użycie formalizmu równań Eliashberga w tym problemie jest więc konieczne, jednakże równie istotne jest uwzględnienie w modelu wpływu oddziaływania spin-orbita, co jak dotąd w literaturze przedmiotu nie zostało zrobione w sposób pełny. Ponadto w pracy [72] pokazano, że silne sprzężenie spin-orbita prowadzi do wzmocnienia efektywnego oddziaływania elektron-fonon, nawet w układach, które należałoby klasyfikować jako układy o słabym sprzężeniu.

W dotychczasowych rozważaniach istnienie sprzężenia spin-orbita zostało wprowadzone poprzez uwzględnienie go w funkcji Eliashberga, która następnie została wykorzystana do rozwiązania klasycznych izotropowych równań Eliashberga. Kolejnym krokiem jest więc wyprowadzenie pełnych równań termodynamicznych dla fononowo-indukowanego stanu nadprzewodzącego w obecności antysymetrycznego sprzężenia spin-orbita typu Rashby. Zastosowana metodyka jest analogiczna do postępowania w przypadku wyprowadzania klasycznych równań Eliashberga.

Standardowo właściwości termodynamiczne układu analizowane są przy pomocy skalarnych termodynamicznych funkcji Greena zdefiniowanych na osi urojonej. Zamknięty układ równań dla funkcji Matsubary uzyskuje się korzystając z twierdzenia Migdała, które pozwala zaniedbać wkłady do układu równań pochodzące od wyrażeń zawierających potęgi wyższe lub równe  $g_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}}^3$ .

Analizując problem uwzględnienia obecności oddziaływania spin-orbita w stanie nadprzewodzącym należy więc rozpocząć rozważania teoretyczne od odpowiedniego zdefiniowania przestrzeni funkcyjnej. W tym celu konieczne jest rozszerzenie, klasycznie wykorzystywanych w formalizmie równań Eliashberga, dwuskładnikowych spinorów Nambu do operatorów czteroskładnikowych. Uogólnione spinory przyjmują następującą postać:

$$\Psi_{\mathbf{k}} = \begin{pmatrix} c_{\mathbf{k}\uparrow} \\ c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \\ c_{\mathbf{k}\downarrow} \\ c_{-\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \end{pmatrix}, \quad \Psi_{\mathbf{k}}^\dagger = \left( c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \quad c_{-\mathbf{k}\downarrow} \quad c_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \quad c_{-\mathbf{k}\uparrow} \right). \quad (4.36)$$

Odpowiednia definicja spinorów Nambu jest fundamentalnym krokiem analizy, ponieważ jednoznacznie narzuca strukturę matematyczną wyprowadzanego modelu. Postać spinorów nie może być wybrana dowolnie, lecz musi brać pod uwagę dwa warunki. Po pierwsze, spinory  $\Psi_{\mathbf{k}}$  i  $\Psi_{\mathbf{k}}^\dagger$  muszą być określone tak, by przy ich pomocy można było zdefiniować skalarne funkcje Greena stanu normalnego i nadprzewodzącego. Drugi warunek wynika z faktu, że musimy mieć również możliwość konstrukcji skalnych funkcji Greena odpowiadających anomalnym średnim termodynamicznym oddziaływania spin-orbita. Uwzględnienie wszystkich warunków doprowadziło do zdefiniowania macierzowej funkcji Greena typu Matsubary następującej postaci:

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

$$= \begin{pmatrix} g_{\mathbf{k}}^{(11)}(i\omega_n) & g_{\mathbf{k}}^{(12)}(i\omega_n) & g_{\mathbf{k}}^{(13)}(i\omega_n) & g_{\mathbf{k}}^{(14)}(i\omega_n) \\ g_{\mathbf{k}}^{(21)}(i\omega_n) & g_{\mathbf{k}}^{(22)}(i\omega_n) & g_{\mathbf{k}}^{(23)}(i\omega_n) & g_{\mathbf{k}}^{(24)}(i\omega_n) \\ g_{\mathbf{k}}^{(31)}(i\omega_n) & g_{\mathbf{k}}^{(32)}(i\omega_n) & g_{\mathbf{k}}^{(33)}(i\omega_n) & g_{\mathbf{k}}^{(34)}(i\omega_n) \\ g_{\mathbf{k}}^{(41)}(i\omega_n) & g_{\mathbf{k}}^{(42)}(i\omega_n) & g_{\mathbf{k}}^{(43)}(i\omega_n) & g_{\mathbf{k}}^{(44)}(i\omega_n) \end{pmatrix}. \quad (4.37)$$

Ze względu na skomplikowaną strukturę funkcji  $G_{\mathbf{k}}(i\omega_n)$ , poniżej przedstawiono ją w formie schematycznej:

$$G_{\mathbf{k}}(i\omega_n) \rightarrow \begin{pmatrix} N & S^A & SO & S^R \\ S^A & N & S^R & SO \\ \overline{SO} & \overline{S}^R & \overline{N} & \overline{S}^A \\ \overline{S}^R & \overline{SO} & \overline{S}^A & \overline{N} \end{pmatrix}. \quad (4.38)$$

We wzorze (4.38) symbol  $N$  odnosi się do elementów macierzy powiązanych z właściwościami stanu normalnego (powyżej  $T_C$ ). Symbol  $S$  związany jest z elementami opisującymi fazę nadprzewodzącą o antyrównoległym ( $A$ ) lub równoległym ( $R$ ) ustawieniu spinów w parametrze porządku.  $SO$  to elementy macierzy, przy pomocy których można policzyć anomalne średnie termodynamiczne oddziaływania spin-orbita. Ponadto, symbole znajdujące się w pierwszym i drugim rzędzie macierzy to górna podprzestrzeń funkcyjna, a symbole z trzeciego i czwartego rzędu - dolna podprzestrzeń funkcyjna.

Tak zdefiniowana macierz  $G_{\mathbf{k}}(i\omega_n)$  posiada bardzo pożądaną cechę, mianowicie w ramach przybliżenia Migdała oraz przy wykorzystaniu twierdzenia Wicka, każdy element macierzy wiąże się w równaniach termodynamicznych tylko z innymi elementami macierzy  $G_{\mathbf{k}}(i\omega_n)$ . Fakt ten gwarantuje uzyskanie zamkniętego układu równań dla skalarnych funkcji Greena.

Wyrażenia na skalarne funkcje Greena wyprowadza się korzystając z równań ruchu [87]:

$$i\omega_n \langle\langle A|B \rangle\rangle_{i\omega_n} = \langle\{A, B\}\rangle + \langle\langle [A, H]|B \rangle\rangle_{i\omega_n} \quad (4.39)$$

oraz

$$i\omega_n \langle\langle A|B \rangle\rangle_{i\omega_n} = \langle\{A, B\}\rangle - \langle\langle A|[B, H] \rangle\rangle_{i\omega_n}, \quad (4.40)$$

przy czym zastosowano hamiltonian rozszerzony o operatory sprzężenia spin-orbita:

$$\begin{aligned} H &= \sum_{\mathbf{k}\sigma} \bar{\varepsilon}_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{q}} \omega_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}\sigma} g_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{q}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} \phi_{\mathbf{q}} \\ &+ \sum_{\mathbf{k}} \gamma(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\downarrow} + \sum_{\mathbf{k}} \gamma^*(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} \\ &+ \sum_{\mathbf{k}} \gamma_z(\mathbf{k}) (c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} - c_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\downarrow}) \end{aligned} \quad (4.41)$$

W przypadku wystąpienia mieszanych funkcji Greena należy rozseparować operatory fononowe od fermionowych stosując twierdzenie:

$$\langle\langle A_{\mathbf{k}\mathbf{q}} \phi_{\mathbf{q}} | B_{\mathbf{k}\mathbf{q}'} \phi_{\mathbf{q}'} \rangle\rangle_{i\omega_n} = -\delta_{(\mathbf{k}\mathbf{q})(\mathbf{k}\mathbf{q}')} \frac{1}{\beta} \sum_{\omega_m} \langle\langle A_{\mathbf{k}\mathbf{q}} | B_{\mathbf{k}\mathbf{q}'} \rangle\rangle_{i\omega_m} \langle\langle \phi_{\mathbf{q}} | \phi_{\mathbf{q}'} \rangle\rangle_{i(\omega_n - \omega_m)}, \quad (4.42)$$

gdzie  $\delta$  stanowi deltę Kroneckera, natomiast  $\beta = \frac{1}{k_B T}$  ( $k_B$  jest stałą Boltzmannna).

Stosując formalizm omówiony w pracy [87] otrzymano układ równań dla szesnastu skalarnych funkcji Greena. Opierając się na twierdzeniu Migdała można ograniczyć się w rozważaniach do członów oddziaływania elektron-fonon rzędu  $g_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{q}}^2$ . Uzyskany układ równań wygląda następująco:

$$\begin{aligned} g_{\mathbf{k}}^{(11)}(i\omega_n) &= g_{0\mathbf{k}}^-(i\omega_n) + g_{0\mathbf{k}}^-(i\omega_n) [\gamma(\mathbf{k}) g_{0\mathbf{k}}^{(-1)}(i\omega_n) g_{\mathbf{k}}^{(31)}(i\omega_n) \\ &+ \gamma_z(\mathbf{k}) g_{0\mathbf{k}}^{(-1)}(i\omega_n) g_{\mathbf{k}}^{(11)}(i\omega_n) \\ &- X_{\mathbf{k}}^{(1)}(i\omega_n) \cdot \frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{q}\omega_m} g_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, \mathbf{k}} g_{\mathbf{k}, \mathbf{k}-\mathbf{q}} g_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{(13)}(i\omega_m) \langle\langle \phi_{\mathbf{q}} | \phi_{-\mathbf{q}} \rangle\rangle_{i(\omega_n - \omega_m)} \\ &- Y_{\mathbf{k}}^{(1)}(i\omega_n) \cdot \frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{q}\omega_m} g_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, \mathbf{k}} g_{\mathbf{k}, \mathbf{k}-\mathbf{q}} g_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{(11)}(i\omega_m) \langle\langle \phi_{\mathbf{q}} | \phi_{-\mathbf{q}} \rangle\rangle_{i(\omega_n - \omega_m)}] g_{0\mathbf{k}}^-(i\omega_n), \end{aligned} \quad (4.43)$$

$$\begin{aligned}
 g_{\mathbf{k}}^{(12)}(i\omega_n) &= g_{0\mathbf{k}}^-(i\omega_n)[\gamma(\mathbf{k})g_{0\mathbf{k}}^{+(-1)}(i\omega_n)g_{\mathbf{k}}^{(32)}(i\omega_n) + \gamma_z(\mathbf{k})g_{0\mathbf{k}}^{+(-1)}(i\omega_n)g_{\mathbf{k}}^{(12)}(i\omega_n) \\
 &\quad - X_{\mathbf{k}}^{(2)}(i\omega_n) \cdot \frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{q}\omega_m} g_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\mathbf{k}}g_{-\mathbf{k}+\mathbf{q},-\mathbf{k}}g_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{(14)}(i\omega_m) \langle\langle\phi_{\mathbf{q}}|\phi_{-\mathbf{q}}\rangle\rangle_{i(\omega_n-\omega_m)} \\
 &\quad + Y_{\mathbf{k}}^{(2)}(i\omega_n) \cdot \frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{q}\omega_m} g_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\mathbf{k}}g_{-\mathbf{k}+\mathbf{q},-\mathbf{k}}g_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{(12)}(i\omega_m) \langle\langle\phi_{\mathbf{q}}|\phi_{-\mathbf{q}}\rangle\rangle_{i(\omega_n-\omega_m)}]g_{0\mathbf{k}}^+(i\omega_n),
 \end{aligned} \tag{4.44}$$

$$\begin{aligned}
 g_{\mathbf{k}}^{(13)}(i\omega_n) &= g_{0\mathbf{k}}^-(i\omega_n)[\gamma(\mathbf{k})g_{0\mathbf{k}}^{-(-1)}(i\omega_n)g_{\mathbf{k}}^{(33)}(i\omega_n) + \gamma_z(\mathbf{k})g_{0\mathbf{k}}^{-(-1)}(i\omega_n)g_{\mathbf{k}}^{(13)}(i\omega_n) \\
 &\quad - X_{\mathbf{k}}^{(3)}(i\omega_n) \cdot \frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{q}\omega_m} g_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\mathbf{k}}g_{\mathbf{k},\mathbf{k}-\mathbf{q}}g_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{(11)}(i\omega_m) \langle\langle\phi_{\mathbf{q}}|\phi_{-\mathbf{q}}\rangle\rangle_{i(\omega_n-\omega_m)} \\
 &\quad - Y_{\mathbf{k}}^{(3)}(i\omega_n) \cdot \frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{q}\omega_m} g_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\mathbf{k}}g_{\mathbf{k},\mathbf{k}-\mathbf{q}}g_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{(13)}(i\omega_m) \langle\langle\phi_{\mathbf{q}}|\phi_{-\mathbf{q}}\rangle\rangle_{i(\omega_n-\omega_m)}]g_{0\mathbf{k}}^-(i\omega_n),
 \end{aligned} \tag{4.45}$$

$$\begin{aligned}
 g_{\mathbf{k}}^{(14)}(i\omega_n) &= g_{0\mathbf{k}}^-(i\omega_n)[\gamma(\mathbf{k})g_{0\mathbf{k}}^{+(-1)}(i\omega_n)g_{\mathbf{k}}^{(34)}(i\omega_n) + \gamma_z(\mathbf{k})g_{0\mathbf{k}}^{+(-1)}(i\omega_n)g_{\mathbf{k}}^{(14)}(i\omega_n) \\
 &\quad - X_{\mathbf{k}}^{(4)}(i\omega_n) \cdot \frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{q}\omega_m} g_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\mathbf{k}}g_{-\mathbf{k}+\mathbf{q},-\mathbf{k}}g_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{(12)}(i\omega_m) \langle\langle\phi_{\mathbf{q}}|\phi_{-\mathbf{q}}\rangle\rangle_{i(\omega_n-\omega_m)} \\
 &\quad + Y_{\mathbf{k}}^{(4)}(i\omega_n) \cdot \frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{q}\omega_m} g_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\mathbf{k}}g_{-\mathbf{k}+\mathbf{q},-\mathbf{k}}g_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{(14)}(i\omega_m) \langle\langle\phi_{\mathbf{q}}|\phi_{-\mathbf{q}}\rangle\rangle_{i(\omega_n-\omega_m)}]g_{0\mathbf{k}}^+(i\omega_n),
 \end{aligned} \tag{4.46}$$

$$\begin{aligned}
 g_{\mathbf{k}}^{(21)}(i\omega_n) &= -g_{0\mathbf{k}}^+(i\omega_n)[\gamma(-\mathbf{k})g_{0\mathbf{k}}^{-(-1)}(i\omega_n)g_{\mathbf{k}}^{(41)}(i\omega_n) \\
 &\quad - \gamma_z(-\mathbf{k})g_{0\mathbf{k}}^{-(-1)}(i\omega_n)g_{\mathbf{k}}^{(21)}(i\omega_n) \\
 &\quad - X_{\mathbf{k}}^{(1)}(i\omega_n) \cdot \frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{q}\omega_m} g_{-\mathbf{k},-\mathbf{k}+\mathbf{q}}g_{\mathbf{k},\mathbf{k}-\mathbf{q}}g_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{(23)}(i\omega_m) \langle\langle\phi_{\mathbf{q}}|\phi_{-\mathbf{q}}\rangle\rangle_{i(\omega_n-\omega_m)} \\
 &\quad - Y_{\mathbf{k}}^{(1)}(i\omega_n) \cdot \frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{q}\omega_m} g_{-\mathbf{k},-\mathbf{k}+\mathbf{q}}g_{\mathbf{k},\mathbf{k}-\mathbf{q}}g_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{(21)}(i\omega_m) \langle\langle\phi_{\mathbf{q}}|\phi_{-\mathbf{q}}\rangle\rangle_{i(\omega_n-\omega_m)}]g_{0\mathbf{k}}^-(i\omega_n),
 \end{aligned} \tag{4.47}$$

$$\begin{aligned}
 g_{\mathbf{k}}^{(22)}(i\omega_n) &= g_{0\mathbf{k}}^+(i\omega_n) - g_{0\mathbf{k}}^+(i\omega_n)[\gamma(-\mathbf{k})g_{0\mathbf{k}}^{+(-1)}(i\omega_n)g_{\mathbf{k}}^{(42)}(i\omega_n) \\
 &\quad - \gamma_z(-\mathbf{k})g_{0\mathbf{k}}^{+(-1)}(i\omega_n)g_{\mathbf{k}}^{(22)}(i\omega_n) \\
 &\quad - X_{\mathbf{k}}^{(2)}(i\omega_n) \cdot \frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{q}\omega_m} g_{-\mathbf{k},-\mathbf{k}+\mathbf{q}}g_{-\mathbf{k}+\mathbf{q},-\mathbf{k}}g_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{(24)}(i\omega_m) \langle\langle\phi_{\mathbf{q}}|\phi_{-\mathbf{q}}\rangle\rangle_{i(\omega_n-\omega_m)} \\
 &\quad + Y_{\mathbf{k}}^{(2)}(i\omega_n) \cdot \frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{q}\omega_m} g_{-\mathbf{k},-\mathbf{k}+\mathbf{q}}g_{-\mathbf{k}+\mathbf{q},-\mathbf{k}}g_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{(22)}(i\omega_m) \langle\langle\phi_{\mathbf{q}}|\phi_{-\mathbf{q}}\rangle\rangle_{i(\omega_n-\omega_m)}]g_{0\mathbf{k}}^+(i\omega_n),
 \end{aligned} \tag{4.48}$$

$$\begin{aligned}
 g_{\mathbf{k}}^{(23)}(i\omega_n) &= -g_{0\mathbf{k}}^+(i\omega_n)[\gamma(-\mathbf{k})g_{0\mathbf{k}}^{-(-1)}(i\omega_n)g_{\mathbf{k}}^{(43)}(i\omega_n) \\
 &\quad - \gamma_z(-\mathbf{k})g_{0\mathbf{k}}^{-(-1)}(i\omega_n)g_{\mathbf{k}}^{(23)}(i\omega_n) \\
 &\quad - X_{\mathbf{k}}^{(3)}(i\omega_n) \cdot \frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{q}\omega_m} g_{-\mathbf{k},-\mathbf{k}+\mathbf{q}}g_{\mathbf{k},\mathbf{k}-\mathbf{q}}g_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{(21)}(i\omega_m) \langle\langle\phi_{\mathbf{q}}|\phi_{-\mathbf{q}}\rangle\rangle_{i(\omega_n-\omega_m)} \\
 &\quad - Y_{\mathbf{k}}^{(3)}(i\omega_n) \cdot \frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{q}\omega_m} g_{-\mathbf{k},-\mathbf{k}+\mathbf{q}}g_{\mathbf{k},\mathbf{k}-\mathbf{q}}g_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{(23)}(i\omega_m) \langle\langle\phi_{\mathbf{q}}|\phi_{-\mathbf{q}}\rangle\rangle_{i(\omega_n-\omega_m)}]g_{0\mathbf{k}}^-(i\omega_n),
 \end{aligned} \tag{4.49}$$

$$\begin{aligned}
 g_{\mathbf{k}}^{(24)}(i\omega_n) &= -g_{0\mathbf{k}}^+(i\omega_n)[\gamma(-\mathbf{k})g_{0\mathbf{k}}^{+(-1)}(i\omega_n)g_{\mathbf{k}}^{(44)}(i\omega_n) \\
 &\quad - \gamma_z(-\mathbf{k})g_{0\mathbf{k}}^{+(-1)}(i\omega_n)g_{\mathbf{k}}^{(24)}(i\omega_n) \\
 &\quad - X_{\mathbf{k}}^{(4)}(i\omega_n) \cdot \frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{q}\omega_m} g_{-\mathbf{k},-\mathbf{k}+\mathbf{q}}g_{-\mathbf{k}+\mathbf{q},-\mathbf{k}}g_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{(22)}(i\omega_m) \langle\langle\phi_{\mathbf{q}}|\phi_{-\mathbf{q}}\rangle\rangle_{i(\omega_n-\omega_m)} \\
 &\quad + Y_{\mathbf{k}}^{(4)}(i\omega_n) \cdot \frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{q}\omega_m} g_{-\mathbf{k},-\mathbf{k}+\mathbf{q}}g_{-\mathbf{k}+\mathbf{q},-\mathbf{k}}g_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{(24)}(i\omega_m) \langle\langle\phi_{\mathbf{q}}|\phi_{-\mathbf{q}}\rangle\rangle_{i(\omega_n-\omega_m)}]g_{0\mathbf{k}}^+(i\omega_n),
 \end{aligned} \tag{4.50}$$

$$\begin{aligned}
 g_{\mathbf{k}}^{(31)}(i\omega_n) &= g_{0\mathbf{k}}^-(i\omega_n)[\gamma^*(\mathbf{k})g_{0\mathbf{k}}^{-(-1)}(i\omega_n)g_{\mathbf{k}}^{(11)}(i\omega_n) - \gamma_z(\mathbf{k})g_{0\mathbf{k}}^{-(-1)}(i\omega_n)g_{\mathbf{k}}^{(31)}(i\omega_n) \\
 &\quad - X_{\mathbf{k}}^{(1)}(i\omega_n) \cdot \frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{q}\omega_m} g_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\mathbf{k}}g_{\mathbf{k},\mathbf{k}-\mathbf{q}}g_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{(33)}(i\omega_m) \langle\langle\phi_{\mathbf{q}}|\phi_{-\mathbf{q}}\rangle\rangle_{i(\omega_n-\omega_m)} \\
 &\quad - Y_{\mathbf{k}}^{(1)}(i\omega_n) \cdot \frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{q}\omega_m} g_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\mathbf{k}}g_{\mathbf{k},\mathbf{k}-\mathbf{q}}g_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{(31)}(i\omega_m) \langle\langle\phi_{\mathbf{q}}|\phi_{-\mathbf{q}}\rangle\rangle_{i(\omega_n-\omega_m)}]g_{0\mathbf{k}}^-(i\omega_n),
 \end{aligned} \tag{4.51}$$

$$\begin{aligned}
 g_{\mathbf{k}}^{(32)}(i\omega_n) &= g_{0\mathbf{k}}^-(i\omega_n)[\gamma^*(\mathbf{k})g_{0\mathbf{k}}^{+(-1)}(i\omega_n)g_{\mathbf{k}}^{(12)}(i\omega_n) - \gamma_z(\mathbf{k})g_{0\mathbf{k}}^{+(-1)}(i\omega_n)g_{\mathbf{k}}^{(32)}(i\omega_n) \\
 &\quad - X_{\mathbf{k}}^{(2)}(i\omega_n) \cdot \frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{q}\omega_m} g_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\mathbf{k}}g_{-\mathbf{k}+\mathbf{q},-\mathbf{k}}g_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{(34)}(i\omega_m) \langle\langle\phi_{\mathbf{q}}|\phi_{-\mathbf{q}}\rangle\rangle_{i(\omega_n-\omega_m)} \\
 &\quad + Y_{\mathbf{k}}^{(2)}(i\omega_n) \cdot \frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{q}\omega_m} g_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\mathbf{k}}g_{-\mathbf{k}+\mathbf{q},-\mathbf{k}}g_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{(32)}(i\omega_m) \langle\langle\phi_{\mathbf{q}}|\phi_{-\mathbf{q}}\rangle\rangle_{i(\omega_n-\omega_m)}]g_{0\mathbf{k}}^+(i\omega_n),
 \end{aligned} \tag{4.52}$$

$$\begin{aligned}
 g_{\mathbf{k}}^{(33)}(i\omega_n) &= g_{0\mathbf{k}}^-(i\omega_n) + g_{0\mathbf{k}}^-(i\omega_n)[\gamma^*(\mathbf{k})g_{0\mathbf{k}}^{-(-1)}(i\omega_n)g_{\mathbf{k}}^{(13)}(i\omega_n) \\
 &\quad - \gamma_z(\mathbf{k})g_{0\mathbf{k}}^{-(-1)}(i\omega_n)g_{\mathbf{k}}^{(33)}(i\omega_n) \\
 &\quad - X_{\mathbf{k}}^{(3)}(i\omega_n) \cdot \frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{q}\omega_m} g_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\mathbf{k}}g_{\mathbf{k},\mathbf{k}-\mathbf{q}}g_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{(31)}(i\omega_m) \langle\langle\phi_{\mathbf{q}}|\phi_{-\mathbf{q}}\rangle\rangle_{i(\omega_n-\omega_m)} \\
 &\quad - Y_{\mathbf{k}}^{(3)}(i\omega_n) \cdot \frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{q}\omega_m} g_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\mathbf{k}}g_{\mathbf{k},\mathbf{k}-\mathbf{q}}g_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{(33)}(i\omega_m) \langle\langle\phi_{\mathbf{q}}|\phi_{-\mathbf{q}}\rangle\rangle_{i(\omega_n-\omega_m)}]g_{0\mathbf{k}}^-(i\omega_n),
 \end{aligned} \tag{4.53}$$

$$\begin{aligned}
 g_{\mathbf{k}}^{(34)}(i\omega_n) &= g_{0\mathbf{k}}^-(i\omega_n)[\gamma^*(\mathbf{k})g_{0\mathbf{k}}^{+(-1)}(i\omega_n)g_{\mathbf{k}}^{(14)}(i\omega_n) - \gamma_z(\mathbf{k})g_{0\mathbf{k}}^{+(-1)}(i\omega_n)g_{\mathbf{k}}^{(34)}(i\omega_n)] \\
 &\quad - X_{\mathbf{k}}^{(4)}(i\omega_n) \cdot \frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{q}\omega_m} g_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\mathbf{k}}g_{-\mathbf{k}+\mathbf{q},-\mathbf{k}}g_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{(32)}(i\omega_m) \langle\langle\phi_{\mathbf{q}}|\phi_{-\mathbf{q}}\rangle\rangle_{i(\omega_n-\omega_m)} \\
 &\quad + Y_{\mathbf{k}}^{(4)}(i\omega_n) \cdot \frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{q}\omega_m} g_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\mathbf{k}}g_{-\mathbf{k}+\mathbf{q},-\mathbf{k}}g_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{(34)}(i\omega_m) \langle\langle\phi_{\mathbf{q}}|\phi_{-\mathbf{q}}\rangle\rangle_{i(\omega_n-\omega_m)}]g_{0\mathbf{k}}^+(i\omega_n),
 \end{aligned} \tag{4.54}$$

$$\begin{aligned}
 g_{\mathbf{k}}^{(41)}(i\omega_n) &= -g_{0\mathbf{k}}^+(i\omega_n)[\gamma^*(-\mathbf{k})g_{0\mathbf{k}}^{-(-1)}(i\omega_n)g_{\mathbf{k}}^{(21)}(i\omega_n) \\
 &\quad + \gamma_z(-\mathbf{k})g_{0\mathbf{k}}^{-(-1)}(i\omega_n)g_{\mathbf{k}}^{(41)}(i\omega_n) \\
 &\quad - X_{\mathbf{k}}^{(1)}(i\omega_n) \cdot \frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{q}\omega_m} g_{-\mathbf{k},-\mathbf{k}+\mathbf{q}}g_{\mathbf{k},\mathbf{k}-\mathbf{q}}g_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{(43)}(i\omega_m) \langle\langle\phi_{\mathbf{q}}|\phi_{-\mathbf{q}}\rangle\rangle_{i(\omega_n-\omega_m)} \\
 &\quad - Y_{\mathbf{k}}^{(1)}(i\omega_n) \cdot \frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{q}\omega_m} g_{-\mathbf{k},-\mathbf{k}+\mathbf{q}}g_{\mathbf{k},\mathbf{k}-\mathbf{q}}g_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{(41)}(i\omega_m) \langle\langle\phi_{\mathbf{q}}|\phi_{-\mathbf{q}}\rangle\rangle_{i(\omega_n-\omega_m)}]g_{0\mathbf{k}}^-(i\omega_n),
 \end{aligned} \tag{4.55}$$

$$\begin{aligned}
 g_{\mathbf{k}}^{(42)}(i\omega_n) &= -g_{0\mathbf{k}}^+(i\omega_n)[\gamma^*(-\mathbf{k})g_{0\mathbf{k}}^{+(-1)}(i\omega_n)g_{\mathbf{k}}^{(22)}(i\omega_n) \\
 &\quad + \gamma_z(-\mathbf{k})g_{0\mathbf{k}}^{+(-1)}(i\omega_n)g_{\mathbf{k}}^{(42)}(i\omega_n) \\
 &\quad - X_{\mathbf{k}}^{(2)}(i\omega_n) \cdot \frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{q}\omega_m} g_{-\mathbf{k},-\mathbf{k}+\mathbf{q}}g_{-\mathbf{k}+\mathbf{q},-\mathbf{k}}g_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{(44)}(i\omega_m) \langle\langle\phi_{\mathbf{q}}|\phi_{-\mathbf{q}}\rangle\rangle_{i(\omega_n-\omega_m)} \\
 &\quad + Y_{\mathbf{k}}^{(2)}(i\omega_n) \cdot \frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{q}\omega_m} g_{-\mathbf{k},-\mathbf{k}+\mathbf{q}}g_{-\mathbf{k}+\mathbf{q},-\mathbf{k}}g_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{(42)}(i\omega_m) \langle\langle\phi_{\mathbf{q}}|\phi_{-\mathbf{q}}\rangle\rangle_{i(\omega_n-\omega_m)}]g_{0\mathbf{k}}^+(i\omega_n),
 \end{aligned} \tag{4.56}$$

$$\begin{aligned}
 g_{\mathbf{k}}^{(43)}(i\omega_n) &= -g_{0\mathbf{k}}^+(i\omega_n)[\gamma^*(-\mathbf{k})g_{0\mathbf{k}}^{-(-1)}(i\omega_n)g_{\mathbf{k}}^{(23)}(i\omega_n) \\
 &\quad + \gamma_z(-\mathbf{k})g_{0\mathbf{k}}^{-(-1)}(i\omega_n)g_{\mathbf{k}}^{(43)}(i\omega_n) \\
 &\quad - X_{\mathbf{k}}^{(3)}(i\omega_n) \cdot \frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{q}\omega_m} g_{-\mathbf{k},-\mathbf{k}+\mathbf{q}}g_{\mathbf{k},\mathbf{k}-\mathbf{q}}g_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{(41)}(i\omega_m) \langle\langle\phi_{\mathbf{q}}|\phi_{-\mathbf{q}}\rangle\rangle_{i(\omega_n-\omega_m)} \\
 &\quad - Y_{\mathbf{k}}^{(3)}(i\omega_n) \cdot \frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{q}\omega_m} g_{-\mathbf{k},-\mathbf{k}+\mathbf{q}}g_{\mathbf{k},\mathbf{k}-\mathbf{q}}g_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{(43)}(i\omega_m) \langle\langle\phi_{\mathbf{q}}|\phi_{-\mathbf{q}}\rangle\rangle_{i(\omega_n-\omega_m)}]g_{0\mathbf{k}}^-(i\omega_n),
 \end{aligned} \tag{4.57}$$

$$\begin{aligned}
 g_{\mathbf{k}}^{(44)}(i\omega_n) &= g_{0\mathbf{k}}^+(i\omega_n) - g_{0\mathbf{k}}^+(i\omega_n)[\gamma^*(-\mathbf{k})g_{0\mathbf{k}}^{+(-1)}(i\omega_n)g_{\mathbf{k}}^{(24)}(i\omega_n) \\
 &\quad + \gamma_z(-\mathbf{k})g_{0\mathbf{k}}^{+(-1)}(i\omega_n)g_{\mathbf{k}}^{(44)}(i\omega_n) \\
 &\quad - X_{\mathbf{k}}^{(4)}(i\omega_n) \cdot \frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{q}\omega_m} g_{-\mathbf{k},-\mathbf{k}+\mathbf{q}}g_{-\mathbf{k}+\mathbf{q},-\mathbf{k}}g_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{(42)}(i\omega_m) \langle\langle\phi_{\mathbf{q}}|\phi_{-\mathbf{q}}\rangle\rangle_{i(\omega_n-\omega_m)} \\
 &\quad + Y_{\mathbf{k}}^{(4)}(i\omega_n) \cdot \frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{q}\omega_m} g_{-\mathbf{k},-\mathbf{k}+\mathbf{q}}g_{-\mathbf{k}+\mathbf{q},-\mathbf{k}}g_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{(44)}(i\omega_m) \langle\langle\phi_{\mathbf{q}}|\phi_{-\mathbf{q}}\rangle\rangle_{i(\omega_n-\omega_m)}]g_{0\mathbf{k}}^+(i\omega_n),
 \end{aligned} \tag{4.58}$$



gdzie:

$$X_{\mathbf{k}}^{(1)}(i\omega_n) = \frac{\gamma^*(\mathbf{k})(i\omega_n - \bar{\epsilon}_{\mathbf{k}})}{(i\omega_n - \bar{\epsilon}_{\mathbf{k}} - \gamma_z(\mathbf{k}))(i\omega_n - \bar{\epsilon}_{\mathbf{k}} + \gamma_z(\mathbf{k})) - |\gamma(\mathbf{k})|^2}, \quad (4.59)$$

$$X_{\mathbf{k}}^{(2)}(i\omega_n) = \frac{\gamma^*(-\mathbf{k})(i\omega_n + \bar{\epsilon}_{\mathbf{k}})}{(i\omega_n + \bar{\epsilon}_{\mathbf{k}} - \gamma_z(-\mathbf{k}))(i\omega_n + \bar{\epsilon}_{\mathbf{k}} + \gamma_z(-\mathbf{k})) - |\gamma(-\mathbf{k})|^2}, \quad (4.60)$$

$$X_{\mathbf{k}}^{(3)}(i\omega_n) = \frac{\gamma(\mathbf{k})(i\omega_n - \bar{\epsilon}_{\mathbf{k}})}{(i\omega_n - \bar{\epsilon}_{\mathbf{k}} + \gamma_z(\mathbf{k}))(i\omega_n - \bar{\epsilon}_{\mathbf{k}} - \gamma_z(\mathbf{k})) - |\gamma(\mathbf{k})|^2}, \quad (4.61)$$

$$X_{\mathbf{k}}^{(4)}(i\omega_n) = \frac{\gamma(-\mathbf{k})(i\omega_n + \bar{\epsilon}_{\mathbf{k}})}{(i\omega_n + \bar{\epsilon}_{\mathbf{k}} - \gamma_z(-\mathbf{k}))(i\omega_n + \bar{\epsilon}_{\mathbf{k}} + \gamma_z(-\mathbf{k})) - |\gamma(-\mathbf{k})|^2}, \quad (4.62)$$

$$Y_{\mathbf{k}}^{(1)}(i\omega_n) = \frac{(i\omega_n - \bar{\epsilon}_{\mathbf{k}} + \gamma_z(\mathbf{k}))(i\omega_n - \bar{\epsilon}_{\mathbf{k}})}{(i\omega_n - \bar{\epsilon}_{\mathbf{k}} - \gamma_z(\mathbf{k}))(i\omega_n - \bar{\epsilon}_{\mathbf{k}} + \gamma_z(\mathbf{k})) - |\gamma(\mathbf{k})|^2}, \quad (4.63)$$

$$Y_{\mathbf{k}}^{(2)}(i\omega_n) = \frac{(i\omega_n + \bar{\epsilon}_{\mathbf{k}} + \gamma_z(-\mathbf{k}))(i\omega_n + \bar{\epsilon}_{\mathbf{k}})}{(i\omega_n + \bar{\epsilon}_{\mathbf{k}} - \gamma_z(-\mathbf{k}))(i\omega_n + \bar{\epsilon}_{\mathbf{k}} + \gamma_z(-\mathbf{k})) - |\gamma(-\mathbf{k})|^2}, \quad (4.64)$$

$$Y_{\mathbf{k}}^{(3)}(i\omega_n) = \frac{(i\omega_n - \bar{\epsilon}_{\mathbf{k}} - \gamma_z(\mathbf{k}))(i\omega_n - \bar{\epsilon}_{\mathbf{k}})}{(i\omega_n - \bar{\epsilon}_{\mathbf{k}} + \gamma_z(\mathbf{k}))(i\omega_n - \bar{\epsilon}_{\mathbf{k}} - \gamma_z(\mathbf{k})) - |\gamma(\mathbf{k})|^2}, \quad (4.65)$$

$$Y_{\mathbf{k}}^{(4)}(i\omega_n) = \frac{(i\omega_n + \bar{\epsilon}_{\mathbf{k}} - \gamma_z(-\mathbf{k}))(i\omega_n + \bar{\epsilon}_{\mathbf{k}})}{(i\omega_n + \bar{\epsilon}_{\mathbf{k}} - \gamma_z(-\mathbf{k}))(i\omega_n + \bar{\epsilon}_{\mathbf{k}} + \gamma_z(-\mathbf{k})) - |\gamma(-\mathbf{k})|^2}. \quad (4.66)$$

Funkcje Greena bez oddziaływania zdefiniowane zostały przy pomocy wzorów:

$$g_{0\mathbf{k}}^-(i\omega_n) = \frac{1}{i\omega_n - \bar{\epsilon}_{\mathbf{k}}} \quad (4.67)$$

oraz

$$g_{0\mathbf{k}}^+(i\omega_n) = \frac{1}{i\omega_n + \bar{\epsilon}_{\mathbf{k}}}. \quad (4.68)$$

Na podstawie uzyskanych rezultatów można zauważyć, że skalarne równania typu Dysona otrzymano tylko dla funkcji Greena stanu normalnego. Funkcje opisujące właściwości stanu nadprzewodzącego spełniają okrojone równania Dysona, co wynika z faktu istnienia kondensatu nadprzewodzącego jedynie w przypadku niezerowego oddziaływania parującego. Należy podkreślić, że układ równań (4.43)-(4.58) jest naturalnym uogólnieniem klasycznych równań Eliashberga na przypadek stanu nadprzewodzącego indukowanego w obecności asymetrycznego sprzężenia spin-orbita. W trakcie jego wyprowadzania nie zastosowano żadnych dodatkowych przybliżeń ponad te, które standardowo stosuje się przy wyprowadzeniu klasycznych równań Eliashberga (tzn. twierdzenia Migdała i Wicka).

Propagator fononowy  $\langle\langle\phi_{\mathbf{q}}|\phi_{\mathbf{q}'}\rangle\rangle_{i(\omega_n-\omega_m)}$  należy zapisać w jawnej formie wykorzystując model nieoddziałującego gazu fononowego oraz posługując się równaniami ruchu dla operatorów bozonowych. Przyjmuje on następującą postać:

$$\begin{aligned} \langle\langle\phi_{\mathbf{q}}|\phi_{-\mathbf{q}}\rangle\rangle_{i\omega_l} &= -\frac{2\omega_{\mathbf{q}}}{\omega_l^2 + \omega_{\mathbf{q}}^2} + \left[ \frac{1}{(i\omega_l - \omega_{\mathbf{q}})^2} + \frac{1}{(i\omega_l + \omega_{\mathbf{q}})^2} \right] \\ &\times \sum_{\mathbf{k}\sigma} g_{\mathbf{k},\mathbf{k}-\mathbf{q}} g_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\mathbf{k}} \frac{f(\bar{\varepsilon}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}) - f(\bar{\varepsilon}_{\mathbf{k}})}{\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}} + i\omega_l}, \end{aligned} \quad (4.69)$$

przy czym bozonowa częstość Matsubary wyraża się wzorem:  $\omega_l = (\pi/\beta)2l$ . Funkcję Fermiego wygodnie jest przedstawić w postaci:  $f(\bar{\varepsilon}_{\mathbf{k}}) = \frac{1}{2} \left[ 1 - \tanh\left(\frac{\beta\bar{\varepsilon}_{\mathbf{k}}}{2}\right) \right]$ .

Układ równań 4.43-4.58 należy uzupełnić wyrażeniem na potencjał chemiczny:

$$\langle n \rangle = 1 + \frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{k}\omega_n} \left[ g_{\mathbf{k}}^{(11)}(i\omega_n) - g_{\mathbf{k}}^{(22)}(i\omega_n) \right]. \quad (4.70)$$

Aby uzyskać macierzowe równanie Dysona definiujemy bazę macierzy  $T_j^{\pm}$ :

$$\begin{aligned} T_0^+ &= \begin{pmatrix} \tau_0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, & T_0^- &= \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \tau_0 \end{pmatrix}, & T_1^+ &= \begin{pmatrix} \tau_1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, & T_1^- &= \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \tau_1 \end{pmatrix}, \\ T_2^+ &= \begin{pmatrix} \tau_2 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, & T_2^- &= \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \tau_2 \end{pmatrix}, & T_3^+ &= \begin{pmatrix} \tau_3 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, & T_3^- &= \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \tau_3 \end{pmatrix}, \\ T_4^+ &= \begin{pmatrix} 0 & \tau_0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, & T_4^- &= \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ \tau_0 & 0 \end{pmatrix}, & T_5^+ &= \begin{pmatrix} 0 & \tau_1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, & T_5^- &= \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ \tau_1 & 0 \end{pmatrix}, \\ T_6^+ &= \begin{pmatrix} 0 & \tau_2 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, & T_6^- &= \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ \tau_2 & 0 \end{pmatrix}, & T_7^+ &= \begin{pmatrix} 0 & \tau_3 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, & T_7^- &= \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ \tau_3 & 0 \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (4.71)$$

przy czym  $\tau_0 - \tau_3$  oznaczają macierze Pauliego:

$$\tau_0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \tau_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (4.72)$$

$$\tau_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \tau_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (4.73)$$

Macierzowe równanie Dysona otrzymane na podstawie układu równań 4.43-4.58 przyjmuje postać:

$$G_{\mathbf{k}}^{-1}(i\omega_n) = i\omega_n [T_0^+ + T_0^-] - \bar{\varepsilon}_{\mathbf{k}} [T_3^+ + T_3^-] - M_{\mathbf{k}}(i\omega_n), \quad (4.74)$$

przy czym macierzową energię własną  $M_{\mathbf{k}}(i\omega_n)$  można zapisać przy użyciu wzoru:

$$\begin{aligned}
 M_{\mathbf{k}}(i\omega_n) &= [\Gamma(\mathbf{k})(T_4^+ + T_4^-) + \Gamma_z(\mathbf{k})(T_3^+ - T_3^-)] G_{\mathbf{k}}(i\omega_n) G_{0\mathbf{k}}^{-1}(i\omega_n) \\
 &- \frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{q}\omega_m} g_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\mathbf{k}} g_{\mathbf{k},\mathbf{k}-\mathbf{q}} G_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_m) [(T_4^+ + T_4^-) X_{\mathbf{k}}(i\omega_n) - (T_3^+ + T_3^-) Y_{\mathbf{k}}(i\omega_n)] \\
 &\times \langle\langle \phi_{\mathbf{q}} | \phi_{-\mathbf{q}} \rangle\rangle_{i(\omega_n - \omega_m)},
 \end{aligned} \tag{4.75}$$

gdzie:

$$\Gamma(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \gamma(\mathbf{k}) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \gamma(-\mathbf{k}) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \gamma^*(\mathbf{k}) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \gamma^*(-\mathbf{k}) \end{pmatrix}, \tag{4.76}$$

$$\Gamma_z(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \gamma_z(\mathbf{k}) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \gamma_z(-\mathbf{k}) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \gamma_z(\mathbf{k}) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \gamma_z(-\mathbf{k}) \end{pmatrix}, \tag{4.77}$$

$$X_{\mathbf{k}}(i\omega_n) = \begin{pmatrix} X_{\mathbf{k}}^{(1)}(i\omega_n) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & X_{\mathbf{k}}^{(2)}(i\omega_n) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & X_{\mathbf{k}}^{(3)}(i\omega_n) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & X_{\mathbf{k}}^{(4)}(i\omega_n) \end{pmatrix}, \tag{4.78}$$

$$Y_{\mathbf{k}}(i\omega_n) = \begin{pmatrix} Y_{\mathbf{k}}^{(1)}(i\omega_n) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & Y_{\mathbf{k}}^{(2)}(i\omega_n) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & Y_{\mathbf{k}}^{(3)}(i\omega_n) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & Y_{\mathbf{k}}^{(4)}(i\omega_n) \end{pmatrix}. \tag{4.79}$$

Jednocześnie zapostulowano następujący rozkład energii własnej w bazie macierzy  $T_j^{\pm}$ :

$$\begin{aligned}
 M_{\mathbf{k}}(i\omega_n) &= i\omega_n(1 - Z_{\mathbf{k}}(i\omega_n)) T_0^+ + \chi_{\mathbf{k}}(i\omega_n) T_3^+ + \varphi_{\mathbf{k}}^A(i\omega_n) T_1^+ + \phi_{\mathbf{k}}^A(i\omega_n) T_2^+ \\
 &+ i\omega_n(1 - \bar{Z}_{\mathbf{k}}(i\omega_n)) T_0^- + \bar{\chi}_{\mathbf{k}}(i\omega_n) T_3^- + \bar{\varphi}_{\mathbf{k}}^A(i\omega_n) T_1^- + \bar{\phi}_{\mathbf{k}}^A(i\omega_n) T_2^- \\
 &- i\omega_n S_{\mathbf{k}}(i\omega_n) T_4^+ + s_{\mathbf{k}}(i\omega_n) T_7^+ + \varphi_{\mathbf{k}}^R(i\omega_n) T_5^+ + \phi_{\mathbf{k}}^R(i\omega_n) T_6^+ \\
 &- i\omega_n \bar{S}_{\mathbf{k}}(i\omega_n) T_4^- + \bar{s}_{\mathbf{k}}(i\omega_n) T_7^- + \bar{\varphi}_{\mathbf{k}}^R(i\omega_n) T_5^- + \bar{\phi}_{\mathbf{k}}^R(i\omega_n) T_6^-.
 \end{aligned} \tag{4.80}$$

Symbole występujące we wzorze (4.80) mają następujące znaczenie:  $Z_{\mathbf{k}}(i\omega_n)$  oraz  $\bar{Z}_{\mathbf{k}}(i\omega_n)$  - czynnik renormalizujący funkcję falową, który określa renormalizację masy pasmowej

elektronu przez oddziaływanie elektron-fonon i sprzężenie spin-orbita. Na poziomie teorii BCS przyjmuje się:  $Z_{\mathbf{k}}(i\omega_n) = \bar{Z}_{\mathbf{k}}(i\omega_n) = 1$ , przy czym im wyższa wartość czynnika renormalizującego funkcję falową tym niższa wartość temperatury krytycznej. Symbole  $\chi_{\mathbf{k}}(i\omega_n)$  oraz  $\bar{\chi}_{\mathbf{k}}(i\omega_n)$  - funkcja przesunięcia energii pasmowej. W klasycznym formalizmie Eliashberga funkcja ta wprost renormalizuje energię pasmową elektronu. Dla do połowy wypełnionego pasma wynosi zero, natomiast staje się istotna przy innym wypełnieniu pasma niż 1. Dla nadprzewodników z szerokimi pasmami elektronowymi jej wartość wynosi zero (niezależnie od wypełnienia). Na poziomie teorii BCS funkcja ta jest pomijana. Wielkości  $\varphi_{\mathbf{k}}^A(i\omega_n)$  oraz  $\bar{\varphi}_{\mathbf{k}}^A(i\omega_n)$  - rzeczywista część parametru porządku typu A,  $\phi_{\mathbf{k}}^A(i\omega_n)$  oraz  $\bar{\phi}_{\mathbf{k}}^A(i\omega_n)$  - urojona część parametru porządku typu A,  $S_{\mathbf{k}}(i\omega_n)$ ,  $\bar{S}_{\mathbf{k}}(i\omega_n)$  oraz  $s_{\mathbf{k}}(i\omega_n)$  i  $\bar{s}_{\mathbf{k}}(i\omega_n)$  - funkcja odpowiadająca anomalnej średniej termodynamicznej sprzężenia spin-orbita,  $\varphi_{\mathbf{k}}^R(i\omega_n)$  oraz  $\bar{\varphi}_{\mathbf{k}}^R(i\omega_n)$  - rzeczywista część parametru porządku typu R,  $\phi_{\mathbf{k}}^R(i\omega_n)$  oraz  $\bar{\phi}_{\mathbf{k}}^R(i\omega_n)$  - urojona część parametru porządku typu R.

W kolejnym kroku należałoby opracować somouzgodniony sposób rozwiązywania tak zdefiniowanych równań, zależnych jednocześnie od  $\mathbf{k}$  i  $\omega_n$ . Uzyskane równania mogą zostać rozwiązane jedynie numerycznie, ze względu na bardzo skomplikowaną strukturę, a to oznacza, że konieczne jest utworzenie specjalnego oprogramowania. Zagadnienie to wykracza poza zakres rozprawy doktorskiej. Należy również podkreślić, że przedstawione podejście nie ogranicza się wyłącznie do sieci dwuwymiarowych, ale sprawdzi się też w analizie rzeczywistych układów objętościowych.

Szczególną uwagę należy zwrócić na fakt, iż wyprowadzony formalizm po odpowiednim przedefiniowaniu przestrzeni funkcyjnej skalarnych funkcji Matsubary może nadawać się do analizy innych równie ciekawych problemów, na które nie ma miejsca w klasycznym modelu Eliashberga, a które odgrywają istotną rolę w indukowaniu się fazy nadprzewodzącej. Do takich problemów należy między innymi: poprawne wyznaczenie właściwości termodynamicznych stanu nadprzewodzącego w obecności domieszek magnetycznych, problem istnienia i ewentualnego znaczenia skorelowanych czwórek i szóstek elektronowych lub zagadnienie poprawnego opisu dwupasmowego stanu nadprzewodzącego. Dla wymienionych zagadnień metoda rozszerzenia dwuskładnikowych spinorów Nambu do operatorów czteroelementowych wydaje się być doskonałym sposobem na uwzględnienie dodatkowych efektów. Oznacza to, że formalizm wyprowadzony w ramach pracy może stanowić pierwszy krok do stworzenia innych uogólnionych modeli do analizy fononowo-indukowanego stanu nadprzewodzącego z uwzględnieniem dodatkowych nietrywialnych oddziaływań.

# Podsumowanie

Teoria nadprzewodnictwa ma wieloletnią historię i pozwala obecnie ze stosunkowo dobrą dokładnością przewidywać właściwości nadprzewodników bez konieczności przeprowadzania kosztownych eksperymentów. Niemniej jednak, wraz ze wzrostem liczby znanych układów nadprzewodzących, okazuje się, że ich właściwości niejednokrotnie odbiegają od standardowych, przez co konieczne jest ciągłe udoskonalanie istniejących modeli teoretycznych. W ramach pracy doktorskiej przeanalizowano wybrane związki nadprzewodzące omawiając różne podejścia teoretyczne, pozwalające na uwzględnienie ich nietypowych cech i jak najdokładniejsze wyznaczenie właściwości termodynamicznych.

W ramach pracy omówiono jednopasmowe przybliżenie klasycznego formalizmu Eliashberga na przykładzie analizy właściwości selenu i telluru pod wpływem wysokiego ciśnienia. Analiza teoretyczna stanu nadprzewodzącego wspomnianych pierwiastków została przeprowadzona w ciśnieniach odpowiednio 250 GPa oraz 70 GPa, czyli tuż po transformacji struktury krystalicznej selenu i telluru z układu *bcc* do *fcc*. Uzyskane wartości temperatury krytycznej ( $[T_C]_{\text{Se}} = 8,13$  K,  $[T_C]_{\text{Te}} = 5,96$  K) okazały się wyższe od dotychczas szacowanych. Ponadto obliczone wartości  $T_C$  porównane z temperaturami tuż przed przemianą fazową, potwierdzają istnienie nagłego przeskoku wartości  $T_C$  wraz ze zmianą struktury krystalicznej. Wyznaczono również maksymalną wartość przerwy energetycznej ( $[\Delta_g]_{\text{Se}} = 2,56$  meV,  $[\Delta_g]_{\text{Te}} = 1,90$  meV) oraz masy efektywnej elektronu ( $[m_e^*]_{\text{Se}} = 1,61 m_e$ ,  $[m_e^*]_{\text{Te}} = 1,68 m_e$ ), które można zweryfikować eksperymentalnie. Analiza wartości stałych uniwersalnych modelu BCS wykazała, że zarówno w selenie jak i tellurze występują istotne efekty silnosprężeniowe i retardacyjne.

W dalszej części pracy przeanalizowane zostały cechy stanu nadprzewodzącego związku  $\text{CaC}_6$  w ramach przybliżenia sześciopasmowego, które pozwala analizować właściwości nadprzewodników o silnej anizotropii oddziaływania elektron-fonon znacznie skuteczniej niż klasyczny formalizm Eliashberga. Dodatkowo, uzyskane wyniki zostały porównane z rezultatami, jakie daje podejście jedno- oraz trójpasmowe. Przedstawione zależności parametrów fizycznych od temperatury ukazują nietrywialne znaczenie wielopasmowości badanego układu zwłaszcza przy niskich wartościach temperatury. W szczególności zaobserwowano istotny wpływ dodatkowych pasm na kształt krzywej termodynamicznego pola krytycznego w funkcji temperatury. Okazuje się, że podejście jednopasmowe istotnie

zawżyła uzyskiwane wartości, szczególnie dla niskich temperatur.

W rozdziale trzecim przebadano wysokociśnieniowe układy nadprzewodzące tworzące się przy zmiennym stosunku atomów wodoru do atomów toru oraz lantanu.

Analiza wodorków toru pozwoliła odkryć aż osiem nieznanymi dotąd stabilnych struktur, z których dwie okazały się być nadprzewodnikami wysokotemperaturowymi - ThH<sub>7</sub> ( $T_C = 62$  K) oraz ThH<sub>10</sub> ( $T_C = 241,2$  K). Badania wykazały, że związek ThH<sub>10</sub> charakteryzuje się ekstremalnie wysoką temperaturą krytyczną pod ciśnieniem 100 GPa, natomiast wraz ze wzrostem ciśnienia temperatura ta maleje, co związane jest ze spadkiem stałej sprzężenia elektron-fonon (od 2,5 w 100 GPa do 1,11 w 300 GPa). Dla ThH<sub>10</sub> pod ciśnieniem 100 GPa obliczono wartości parametru porządku oraz czynnika renormalizującego funkcję falową, co pozwoliło określić szerokość przerwy energetycznej oraz masy efektywnej elektronu, które wynoszą kolejno 104 meV oraz 3,63  $m_e$ . Wyznaczenie termodynamicznego pola krytycznego oraz skoku ciepła właściwego pozwoliło obliczyć wartości bezwymiarowych stosunków  $R_\Delta$ ,  $R_C$  oraz  $R_H$ , które wynoszą kolejno 5,0, 3,2 oraz 0,123, potwierdzając istnienie znacznych efektów silnosprężeniowych i retardacyjnych. Należy szczególnie podkreślić fakt, że związek ThH<sub>10</sub> nie został wcześniej przebadany ani teoretycznie ani eksperymentalnie, a uzyskana w ramach pracy doktorskiej  $T_C = 241,2$  K jest jedną z najwyższych temperatur krytycznych odnotowanych do tej pory w układach wysokociśnieniowych.

Analogiczne postępowanie przeprowadzono w układzie wodoru i lantanu, dla ciśnień z zakresu 50-300 GPa. W szczególności ustalono, że LaH<sub>10</sub> uzyskuje stabilność w dwóch różnych układach strukturalnych,  $R\bar{3}m$  oraz  $Fm\bar{3}m$ , różniących się istotnie właściwościami. Układ  $R\bar{3}m$  – LaH<sub>10</sub> charakteryzuje się niższą stałą sprzężenia elektron-fonon (2,77), częstością logarytmiczną (833 K) oraz temperaturą krytyczną (203 K) niż LaH<sub>10</sub> o strukturze  $Fm\bar{3}m$  ( $\lambda = 3,75$ ,  $\omega_{ln} = 906$  K,  $T_C = 271$  K). Należy zwrócić szczególną uwagę, że analizowany w ramach rozprawy doktorskiej związek LaH<sub>10</sub> charakteryzuje się drugą najwyższą temperaturą krytyczną (zaraz po odkrytym w 2020 roku układzie C-S-H) spośród wszystkich znanych nadprzewodników. Ponadto, omawiane wyniki stanowią istotny wkład w obecny stan wiedzy, ponieważ doskonale tłumaczą duże rozbieżności w wartościach temperatur krytycznych, które uzyskiwano podczas badań eksperymentalnych nad LaH<sub>10</sub>.

W ramach badań omówionych w rozdziale trzecim, odkryto również istnienie nieznanego dotąd nadprzewodnika wysokotemperaturowego LaH<sub>16</sub> o grupie przestrzennej  $P6/mmm$ , który uzyskuje stabilność pod ciśnieniem 150 GPa i osiąga temperaturę krytyczną 156 K.

W ostatniej części rozprawy przeanalizowano układ o najbardziej niestandardowych właściwościach, a mianowicie sieć dwuwymiarową, w której istotną rolę odgrywa oddziaływanie spin-orbita znoszące degenerację spinową. Wykazano, że uwzględnienie sprzężenia spin-orbita znacząco wpływa na uzyskiwane wyniki. Zarówno dla sieci kwadratowej

jak i efektywnej sieci trójkątnej odnotowano istotny wzrost stałej sprzężenia elektron-fonon dla pewnych wartości stałej sprzężenia spin-orbita, co jest bezpośrednio związane ze wzrostem elektronowej gęstości stanów na powierzchni Fermiego. Wyznaczono wartości krytyczne parametru  $\gamma_0$  modelującego oddziaływanie spin-orbita, dla których obserwuje się gwałtowny wzrost temperatury krytycznej. Dla sieci kwadratowej oraz trójkątnej wynoszą one kolejno  $1,195 t$  oraz  $2,02 t$  (gdzie  $t$  oznacza całkę przeskołu), a odpowiadające im temperatury krytyczne wyznaczone przy użyciu wzoru Allena-Dynesa 133,5 K oraz 20,4 K. W kolejnym kroku zastosowano bardziej zaawansowane podejście uwzględniające pełną postać elektronowej gęstości stanów, które wykazało, że  $T_C$  dla sieci kwadratowej jest dużo niższa niż szacowano i wynosi 38,4 K, natomiast na sieci trójkątnej o przyjętych parametrach stan nadprzewodzący w ogóle nie będzie się indukować. Analiza ta dowodzi, że prosta formuła Allena-Dynesa przy tak niestandardowym układzie całkowicie zawodzi i nie pozwala na uzyskanie wiarygodnych wyników. W ostatnim kroku zaproponowano najbardziej nowatorskie podejście polegające na wyprowadzeniu pełnego formalizmu Eliashberga uwzględniającego sprzężenie spin-orbita już na etapie zdefiniowania przestrzeni funkcyjnej termodynamicznych funkcji Greena oraz hamiltonianu. Co ważne, zaprezentowana metoda może posłużyć do wyprowadzenia modeli pozwalających na skuteczną analizę układów nadprzewodzących o innych niestandardowych właściwościach wynikających z obecności domieszek magnetycznych czy skorelowanych klastrów elektronowych.

# Bibliografia

- [1] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer. Theory of superconductivity. *Physical Review*, 108:1175–1204, 1957.
- [2] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer. Microscopic theory of superconductivity. *Physical Review*, 106:162–164, 1957.
- [3] G. M. Eliashberg. Interactions between electrons and lattice vibrations in a superconductor. *Soviet Physics JETP*, 11:696–702, 1960.
- [4] A. P. Drozdov, M. I. Erements, I. A. Troyan, V. Ksenofontov, S. I. Shylin. Conventional superconductivity at 203 Kelvin at high pressures in the sulfur hydride system. *Nature*, 525:73–76, 2015.
- [5] A. P. Drozdov, V. S. Minkov, S. P. Besedin, P. P. Kong, M. A. Kuzovnikov, D. A. Knyazev, M. I. Erements. Superconductivity at 215 K in lanthanum hydride at high pressures. *arXiv:1808.07039*, 2018.
- [6] N. W. Ashcroft. Metallic hydrogen: A high-temperature superconductor? *Physical Review Letters*, 21:1748–1749, 1968.
- [7] 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.
- [8] P. Cudazzo, G. Profeta, A. Sanna, A. Floris, A. Continenza, S. Massidda, E. K. U. Gross. Electron-phonon interaction and superconductivity in metallic molecular hydrogen. I. electronic and dynamical properties under pressure. *Physical Review B*, 81:134505, 2010.
- [9] 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.
- [10] R. P. Dias, I. F. Silvera. Observation of the Wigner-Huntington transition to metallic hydrogen. *Science*, 355:715–718, 2017.



- 
- [11] A. F. Goncharov, V. V. Struzhkin. Comment on “Observation of the Wigner-Huntington transition to metallic hydrogen”. *Science*, 357, 2017.
- [12] 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, 2017.
- [13] J. M. McMahon, D. M. Ceperley. High-temperature superconductivity in atomic metallic hydrogen. *Physical Review B*, 84:144515, 2011.
- [14] R. Szczyński, M. W. Jarosik. The superconducting state in metallic hydrogen under pressure at 2000 GPa. *Solid State Communications*, 149(45):2053 – 2057, 2009.
- [15] E. G. Maksimov, D. Y. Savrasov. Lattice stability and superconductivity of the metallic hydrogen at high pressure. *Solid State Communications*, 119(10):569 – 572, 2001.
- [16] Y. Yan, J. Gong, Y. Liu. Ab initio studies of superconductivity in monatomic metallic hydrogen under high pressure. *Physics Letters A*, 375(9):1264 – 1268, 2011.
- [17] A. P. Durajski, R. Szczyński, A. M. Duda. High temperature superconducting properties of atomic hydrogen at 802 GPa. *Solid State Communications*, 195:55 – 60, 2014.
- [18] N. W. Ashcroft. Hydrogen dominant metallic alloys: High temperature superconductors? *Physical Review Letters*, 92:187002, 2004.
- [19] H. Wang, J. S. Tse, K. Tanaka, T. Iitaka, Y. Ma. Superconductive sodalite-like clathrate calcium hydride at high pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109:6463–6466, 2012.
- [20] Z. Shao, D. Duan, Y. Ma, H. Yu, H. Song, H. Xie, D. Li, F. Tian, B. Liu, T. Cui. Unique phase diagram and superconductivity of calcium hydrides at high pressures. *Inorganic Chemistry*, 58:2558–2564, 2019.
- [21] 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.
- [22] M. Kostrzewa, R. Szczyński, J. K. Kalaga, I. A. Wrona. Anomalously high value of coulomb pseudopotential for the  $\text{H}_5\text{S}_2$  superconductor. *Scientific Reports*, 8:11957–11969, 2018.

- [23] H. Liu, I. I. Naumov, R. Hoffmann, N. W. Ashcroft, R. J. Hemley. Potential high-Tc superconducting lanthanum and yttrium hydrides at high pressure. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 114:6990–6995, 2017.
- [24] I. A. Kruglov, D. V. Semenok, H. Song, R. Szcześniak, I. A. Wrona, R. Akashi, M. M. D. Esfahani, D. Duan, T. Cui, A. G. Kvashnin, A. R. Oganov. Superconductivity of LaH<sub>10</sub> and LaH<sub>16</sub> polyhydrides. *Physical Review B*, 101:024508, 2020.
- [25] M. Kostrzewa, K. M. Szcześniak, A. P. Durajski, R. Szcześniak. From LaH<sub>10</sub> to room-temperature superconductors. *Scientific Reports*, 10:1592, 2020.
- [26] K. Abe. Hydrogen-rich scandium compounds at high pressures. *Physical Review B*, 96:144108, 2017.
- [27] S. Qian, X. Sheng, X. Yan, Y. Chen, B. Song. Theoretical study of stability and superconductivity of ScH<sub>n</sub> ( $n = 4-8$ ) at high pressure. *Physical Review B*, 96:094513, 2017.
- [28] X. Ye, N. Zarifi, E. Zurek, R. Hoffmann, N. W. Ashcroft. High hydrides of scandium under pressure: Potential superconductors. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122:6298–6309, 2018.
- [29] A. G. Kvashnin, D. V. Semenok, I. A. Kruglov, I. A. Wrona, A. R. Oganov. High-temperature superconductivity in a Th-H system under pressure conditions. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10:43809–43816, 2018.
- [30] D. V. Semenok, A. G. Kvashnin, I. A. Kruglov, A. R. Oganov. Actinium hydrides AcH<sub>10</sub>, AcH<sub>12</sub>, and AcH<sub>16</sub> as high-temperature conventional superconductors. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 9:1920–1926, 2018.
- [31] 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.
- [32] A. P. Drozdov, P. P. Kong, V. S. Minkov, S. P. Besedin, M. A. Kuzovnikov, S. Mozaffari, L. Balicas, F. F. Balakirev, D. E. Graf, V. B. Prakapenka, E. Greenberg, D. A. Knyazev, M. Tkacz, M. I. Eremets. Superconductivity at 250 K in lanthanum hydride under high pressures. *Nature*, 569:528–531, 2019.
- [33] D. V. Semenok, A. G. Kvashnin, A. G. Ivanova, V. Svitlyk, V. Yu. Fominski, A. V. Sadakov, O. A. Sobolevskiy, V. M. Pudalov, I. A. Troyan, A. R. Oganov. Superconductivity at 161 K in thorium hydride ThH<sub>10</sub>: Synthesis and properties. *Materials Today*, 33:36 – 44, 2020.

- 
- [34] V. V. Struzhkin, R. J. Hemley, H. Mao, Y. A. Timofeev. Superconductivity at 10-17 K in compressed sulphur. *Nature*, 390:382–384, 1997.
- [35] 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.
- [36] 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, 2015.
- [37] A. P. Durajski, R. Szcześniak, Y. Li. Non-BCS thermodynamic properties of H<sub>2</sub>S superconductor. *Physica C*, 515:1, 2015.
- [38] I. Errea, M. Calandra, Ch. 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.
- [39] A. P. Durajski, R. Szcześniak, L. Pietronero. High-temperature study of superconducting hydrogen and deuterium sulfide. *Annalen der Physik*, 528:358–364, 2016.
- [40] A. P. Durajski, R. Szcześniak. First-principles study of superconducting hydrogen sulfide at pressure up to 500 GPa. *Scientific Reports*, 7:4473, 2017.
- [41] W. Cui, T. Bi, J. Shi, Y. Li, H. Liu, E. Zurek, R. J. Hemley. Route to high- $T_C$  superconductivity via CH<sub>4</sub>-intercalated H<sub>3</sub>S hydride perovskites. *Physical Review B*, 101:134504, 2020.
- [42] 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.
- [43] Y. Li, J. Hao, H. Liu, J. S. Tse, Y. Wang, Y. Ma. Pressure-stabilized superconductive yttrium hydrides. *Scientific Reports*, 5:9948, 2015.
- [44] I. A. Troyan, D. V. Semenov, A. G. Kvashnin, A. V. Sadakov, O. A. Sobolevskiy, V. M. Pudalov, A. G. Ivanova, V. B. Prakapenka, E. Greenberg, A. G. Gavriliuk, I. S. Lyubutin, V. V. Struzhkin, A. Bergara, I. Errea, R. Bianco, M. Calandra, F. Mauri, L. Monacelli, R. Akashi, A. R. Oganov. Anomalous high-temperature superconductivity in YH<sub>6</sub>. *arXiv:1908.01534*, 2020.
- [45] D. Y. Kim, R. H. Scheicher, H. Mao, T. W. Kang, R. Ahuja. General trend for pressurized superconducting hydrogen-dense materials. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107:2793–2796, 2010.

- 
- [46] K. Tanaka, J. S. Tse, H. Liu. Electron-phonon coupling mechanisms for hydrogen-rich metals at high pressure. *Physical Review B*, 96:100502, 2017.
- [47] X. C. Zhang, A. Pfeuffer-Jeschke, K. Ortner, V. Hock, H. Buhmann, C. R. Becker, G. Landwehr. Rashba splitting in n-type modulation-doped HgTe quantum wells with an inverted band structure. *Physical Review B*, 63:245305, 2001.
- [48] Y. S. Gui, C. R. Becker, N. Dai, J. Liu, Z. J. Qiu, E. G. Novik, M. Schäfer, X. Z. Shu, J. H. Chu, H. Buhmann, L. W. Molenkamp. Giant spin-orbit splitting in a HgTe quantum well. *Physical Review B*, 70:115328, 2004.
- [49] S. LaShell, B. A. McDougall, E. Jensen. Spin splitting of an Au(111) surface state band observed with angle resolved photoelectron spectroscopy. *Physical Review Letters*, 77:3419–3422, 1996.
- [50] Y. M. Koroteev, G. Bihlmayer, J. E. Gayone, E. V. Chulkov, S. Blügel, P. M. Echenique, Ph. Hofmann. Strong spin-orbit splitting on Bi surfaces. *Physical Review Letters*, 93:046403, 2004.
- [51] K. Sugawara, T. Sato, S. Souma, T. Takahashi, M. Arai, T. Sasaki. Fermi surface and anisotropic spin-orbit coupling of Sb(111) studied by angle-resolved photoemission spectroscopy. *Physical Review Letters*, 96:046411, 2006.
- [52] E. Rotenberg, J. W. Chung, S. D. Kevan. Spin-orbit coupling induced surface band splitting in Li/W(110) and Li/Mo(110). *Physical Review Letters*, 82:4066–4069, 1999.
- [53] D. Pacilé, C. R. Ast, M. Papagno, C. Da Silva, L. Moreschini, M. Falub, A. P. Seitsonen, M. Grioni. Electronic structure of an ordered Pb/Ag(111) surface alloy: Theory and experiment. *Physical Review B*, 73:245429, 2006.
- [54] C. R. Ast, G. Wittich, P. Wahl, R. Vogelgesang, D. Pacilé, M. C. Falub, L. Moreschini, M. Papagno, M. Grioni, K. Kern. Local detection of spin-orbit splitting by scanning tunneling spectroscopy. *Physical Review B*, 75:201401, 2007.
- [55] C. R. Ast, J. Henk, A. Ernst, L. Moreschini, M. C. Falub, D. Pacilé, P. Bruno, K. Kern, M. Grioni. Giant spin splitting through surface alloying. *Physical Review Letters*, 98:186807, 2007.
- [56] I. Barke, Fan Zheng, T. K. Rügheimer, F. J. Himpsel. Experimental evidence for spin-split bands in a one-dimensional chain structure. *Physical Review Letters*, 97:226405, 2006.

- 
- [57] E. Bauer, G. Hilscher, H. Michor, Ch. Paul, E. W. Scheidt, A. Griбанov, Yu. Seropegin, H. Noel, M. Sigrist, P. Rogl. Heavy fermion superconductivity and magnetic order in noncentrosymmetric CePt<sub>3</sub>Si. *Physical Review Letters*, 92:027003, 2004.
- [58] T. Akazawa, H. Hidaka, T. Fujiwara, T. Kobayashi, E. Yamamoto, Y. Haga, R. Settai, Y. Onuki. Pressure-induced superconductivity in ferromagnetic UIr without inversion symmetry. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16:L29eL32, 2004.
- [59] N. Kimura, K. Ito, K. Saitoh, Y. Umeda, H. Aoki, T. Terashima. Pressure-induced superconductivity in noncentrosymmetric heavy-fermion CeRhSi<sub>3</sub>. *Physical Review Letters*, 95:247004, 2005.
- [60] H. Q. Yuan, D. F. Agterberg, N. Hayashi, P. Badica, D. Vandervelde, K. Togano, M. Sigrist, M. B. Salamon. S-wave spin-triplet order in superconductors without inversion symmetry: Li<sub>2</sub>Pd<sub>3</sub>B and Li<sub>2</sub>Pt<sub>3</sub>B. *Physical Review Letters*, 97:017006, 2006.
- [61] K. Togano, P. Badica, Y. Nakamori, S. Orimo, H. Takeya, K. Hirata. Superconductivity in the metal rich Li-Pd-B ternary boride. *Physical Review Letters*, 93:247004, 2004.
- [62] E. Bauer, R. T. Khan, H. Michor, E. Royanian, A. Grytsiv, N. Melnychenko-Koblyuk, P. Rogl, D. Reith, R. Podloucky, E. W. Scheidt, W. Wolf, M. Marsman. BaPtSi<sub>3</sub>: a noncentrosymmetric BCS-like superconductor. *Physical Review B*, 80:064504, 2009.
- [63] H.Y. Uzunok, H. M. Tutuncu, G. P. Srivastava, A. Basoglu. The influence of spin orbit interaction on phonons and superconductivity in the noncentrosymmetric superconductors LaPt<sub>3</sub>Si and LaPtSi<sub>3</sub>. *Intermetallics*, 86:1, 2017.
- [64] V. K. Anand, D. Britz, A. Bhattacharyya, D. T. Adroja, A. D. Hillier, A. M. Strydom, W. Kockelmann, B. D. Rainford, K. A. McEwen. Physical properties of noncentrosymmetric superconductor LaIrSi<sub>3</sub>: a  $\mu$ SR study. *Physical Review B*, 90:014513, 2014.
- [65] R. P. Singh, A. D. Hillier, D. Chowdhury, J. A. T. Barker, D. M. Paul, M. R. Lees, G. Balakrishnan. Probing the superconducting ground state of the noncentrosymmetric superconductors CaTSi<sub>3</sub> (T = Ir, Pt) using muon-spin relaxation and rotation. *Physical Review B*, 90:104504, 2014.
- [66] R. Singh, A. Hillier, B. Mazidian, J. Quintanilla, F. Annett, D. M. Paul, G. Balakrishnan, M. Lees. Detection of time-reversal symmetry breaking in the noncentro-

- symmetric superconductor  $\text{Re}_6\text{Zr}$  using muon-spin spectroscopy. *Physical Review Letters*, 112:107002, 2014.
- [67] M. Sahakyan, V. H. Tran. Effect of asymmetric spin-orbit coupling on the electronic structure properties of noncentrosymmetric superconductor  $\text{Th}_7\text{Fe}_3$ . *Philosophical Magazine*, 97:957, 2017.
- [68] M. Sahakyan, V. H. Tran. Physical properties and electronic band structure of non-centrosymmetric  $\text{Th}_7\text{Co}_3$  superconductor. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 28:205701, 2016.
- [69] L. P. Gorkov, E. I. Rashba. Superconducting 2D system with lifted spin degeneracy: Mixed singlet-triplet state. *Physical Review Letters*, 87:037004, 2001.
- [70] S. D. Ganichev, W. Prettl. Spin photocurrents in quantum wells. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15:R935, 2003.
- [71] S. D. Ganichev, V. V. Belkov, L. E. Golub, E. L. Ivchenko, P. Schneider, S. Gignberger, J. Eroms, J. De Boeck, G. Borghs, W. Wegscheider, D. Weiss, W. Prettl. Experimental separation of Rashba and Dresselhaus spin splittings in semiconductor quantum wells. *Physical Review Letters*, 92:256601, 2004.
- [72] E. Cappelluti, C. Grimaldi, F. Marsiglio. Electron-phonon effects on spin-orbit split bands of two dimensional systems. *Physical Review B*, 76:085334, 2007.
- [73] I. Y. Sklyadneva, R. Heid, K.-B. Bohnen, P. M. Echenique, G. Benedek, E. V. Chulkov. The effect of spin-orbit coupling on the surface dynamical properties and electron-phonon interaction of  $\text{Tl}(0001)$ . *The Journal of Physical Chemistry A*, 115:7352, 2011.
- [74] I. Y. Sklyadneva, R. Heid, K.-B. Bohnen, P. M. Echenique, E. V. Chulkov. Surface phonons on  $\text{Pb}(111)$ . *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24:104004, 2012.
- [75] I. Y. Sklyadneva, R. Heid, K.-P. Bohnen, P. M. Echenique, E. V. Chulkov. Mass enhancement parameter in free-standing ultrathin  $\text{Pb}(111)$  films: The effect of spin-orbit coupling. *Physical Review B*, 87:085440, 2013.
- [76] M. Iskin. Trapped Fermi gases with Rashba spin-orbit coupling in two dimensions. *Physical Review B*, 86:065601, 2012.
- [77] S.-T. Lo, S.-W. Lin, Y.-T. Wang, S.-D. Lin, C.-T. Liang. Spin-orbit-coupled superconductivity. *Scientific Reports*, 4:5438, 2014.

- 
- [78] J. Noffsinger, M. L. Cohen. Superconductivity in monolayer Pb on Si(111) from first principles. *Solid State Communications*, 151:421, 2011.
- [79] H. Nam, H. Chen, T. Liu, J. Kim, Ch. Zhang, J. Yong, T. R. Lemberger, P. A. Kratz, J. R. Kirtley, K. Moler, P. W. Adams, A. H. MacDonald, Ch.-K. Shih. Ultrathin two-dimensional superconductivity with strong spin-orbit coupling. *PNAS*, 113:10513, 2016.
- [80] M. Ligges, M. Sandhofer, I. Sklyadneva, R. Heid, K.-P. Bohnen, S. Freutel, L. Rettig, P. Zhou, P. M. Echenique, E. V. Chulkov, U. Bovensiepen. Electron-phonon coupling in quantum-well states of the Pb/Si(111) system. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 26:352001, 2014.
- [81] T. Zhang, P. Cheng, W.-J. Li, Y.-J. Sun, G. Wang, X.-G. Zhu, K. He, L. Wang, X. Ma, X. Chen, Y. Wang, Y. Liu, H.-Q. Lin, J.-F. Jia, Q.-K. Xue. Superconductivity in one-atomic-layer metal films grown on Si(111). *Nature Physics*, 6:104, 2010.
- [82] D. Szczyński, I. A. Wrona, E. A. Drzazga, A. Z. Kaczmarek, K. A. Szewczyk. On the critical temperature discontinuity at the theoretical *bcc*–*fcc* phase transition in compressed selenium and tellurium superconductors. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29:445602, 2017.
- [83] E. A. Drzazga, I. A. Wrona, R. Szczyński. Revealing the anisotropy effects on the critical magnetic field in  $\text{CaC}_6$  superconductor. *Modern Physics Letters B*, 33:1950089, 2019.
- [84] P. Giannozzi et al. Quantum ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29:465901, 2009.
- [85] P. Giannozzi et al. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21:395502, 2017.
- [86] F. Giustino, M. L. Cohen, S. G. Louie. Electron-phonon interaction using Wannier functions. *Physical Review B*, 76:165108, 2007.
- [87] K. Elk, W. Gasser. *Die Methode der Greenshen Funktionen in der Festkörperphysik*. Akademie-Verlag, 1979.
- [88] W. Gasser, E. Heiner, K. Elk. *Greenshe Funktionen in Festkörper- und Vielteilchenphysik*. VILEY-VCH Verlag GmbH, 1999.

- 
- [89] J. P. Carbotte, F. Marsiglio. *Electron-Phonon Superconductivity. In The Physics of Superconductors edited by K. H. Bennemann and J. B. Ketterson.* Springer Berlin Heidelberg, 2003.
- [90] J. P. Carbotte. Properties of boson-exchange superconductors. *Reviews of Modern Physics*, 62:1027–1157, 1990.
- [91] O. V. Dolgov, R. S. Gonnelli, G. A. Ummarino, A. A. Golubov, S. V. Shulga, J. Kortus. Extraction of the electron-phonon interaction from tunneling data in the multigap superconductor MgB<sub>2</sub>. *Physical Review B*, 68:132503, 2003.
- [92] M. Schackert, T. Märkl, J. Jandke, M. Hölzer, S. Ostanin, E. K. U. Gross, A. Ernst, W. Wulfhekkel. Local measurement of the Eliashberg function of Pb islands: Enhancement of electron-phonon coupling by quantum well states. *Physical Review Letters*, 114:047002, 2015.
- [93] P. Morel, P. W. Anderson. Calculation of the superconducting state parameters with retarded electron-phonon interaction. *Physical Review*, 125:1263–1271, 1962.
- [94] W. L. McMillan. Transition temperature of strong-coupled superconductors. *Physical Review*, 167:331–344, 1968.
- [95] E. Gregoryanz, V. V. Struzhkin, R. J. Hemley, M. I. Eremets, H. Mao, Y. A. Timofeev. Superconductivity in the chalcogens up to multimegabar pressures. *Physical Review B*, 65:064504, 2002.
- [96] K. Shimizu, K. Suhara, M. Ikumo, M. I. Eremets, K. Amaya. Superconductivity in oxygen. *Nature*, 393:767–769, 1998.
- [97] G. Kalpana, B. Palanivel, B. Kousalya, M. Rajagopalan. Band structure and superconductivity of *bcc* tellurium under pressure. *Physica B: Condensed Matter*, 191:287–292, 1993.
- [98] Y. Akahama, M. Kobayashi, H. Kawamura. High-pressure phase transition to  $\beta$ -polonium type structure in selenium. *Solid State Communications*, 83:273–276, 1992.
- [99] S. Ohmura, F. Shimojo. Ab initio molecular dynamics study of the metallization of liquid selenium under pressure. *Physical Review B*, 83:134206, 2011.
- [100] S. P. Rudin, A. Y. Liu, J. K. Freericks, A. Quandt. Comparison of structural transformations and superconductivity in compressed sulfur and selenium. *Physical Review B*, 63:224107, 2001.



- 
- [101] Y. Akahama, M. Kobayashi, H. Kawamura. Pressure-induced structural phase transition in sulfur at 83 GPa. *Physical Review B*, 48:6862–6864, 1993.
- [102] N. Suzuki, M. Otani. The role of the phonon anomaly in the superconductivity of vanadium and selenium under high pressures. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19:125206, 2007.
- [103] D. Zhou et al. The predicted *fcc* superconducting phase for compressed Se and Te. *Chinese Physics Letters*, 30:027401, 2013.
- [104] R. Szcześniak. The selected thermodynamic properties of the strong-coupled superconductors in the van Hove scenario. *Solid State Communications*, 138:347–352, 2006.
- [105] R. Szcześniak. The numerical solution of the imaginary-axis Eliashberg equations. *Acta Physica Polonica A*, 109:179–186, 2006.
- [106] M. Sakata, Y. Nakamoto, K. Shimizu, T. Matsuoka, Y. Ohishi. Superconducting state of Ca-VII below a critical temperature of 29 K at a pressure of 216 GPa. *Physical Review B*, 83:220512, 2011.
- [107] F. Mauri, O. Zakharov, S. de Gironcoli, S. G. Louie, M. L. Cohen. Phonon softening and superconductivity in tellurium under pressure. *Physical Review Letters*, 77:1151–1154, 1996.
- [108] Y. Akahama, M. Kobayashi, H. Kawamura. Pressure-induced superconductivity and phase transition in selenium and tellurium. *Solid State Communications*, 84:803–806, 1992.
- [109] M. Monni, F. Bernardini, A. Sanna, G. Profeta, S. Massidda. Origin of the critical temperature discontinuity in superconducting sulfur under high pressure. *Physical Review B*, 95:064516, 2017.
- [110] 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*, 61:5147–5157, 2000.
- [111] B. M. Ludbrook, G. Levy, P. Nigge, M. Zonno, M. Schneider, D. J. Dvorak, C. N. Veenstra, S. Zhdanovich, D. Wong, P. Dosanjh, C. Straßer, A. Stöhr, S. Forti, C. R. Ast, U. Starke, A. Damascelli. Evidence for superconductivity in Li-decorated monolayer graphene. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112:11795–11799, 2015.

- 
- [112] A. Sanna, G. Profeta, A. Floris, A. Marini, E. K. U. Gross, S. Massidda. Anisotropic gap of superconducting  $\text{CaC}_6$ : A first-principles density functional calculation. *Physical Review B*, 75:020511, 2007.
- [113] L. Lang, S. Doyen-Lang, A. Charlier, M. F. Charlier. Dynamical study of graphite and graphite intercalation compounds. *Physical Review B*, 49:5672–5681, 1994.
- [114] Y. B. Kudasov, A. S. Korshunov. Electronic structure of layered compounds. *JETP Letters*, 83:584, 2006.
- [115] M. Calandra, F. Mauri. Theoretical explanation of superconductivity in  $\text{CaC}_6$ . *Physical Review Letters*, 95:237002, 2005.
- [116] J. S. Kim, L. Boeri, J. R. O'Brien, F. S. Razavi, R. K. Kremer. Superconductivity in heavy alkaline-earth intercalated graphites. *Physical Review Letters*, 99:027001, 2007.
- [117] T. E. Weller, M. Ellerby, S. S. Saxena, R. P. Smith, N. T. Skipper. Superconductivity in the intercalated graphite compounds  $\text{C}_6\text{Yb}$  and  $\text{C}_6\text{Ca}$ . *Nature Physics*, 1:39–41, 2005.
- [118] N. Emery, C. Hérold, M. d'Astuto, V. Garcia, Ch. Bellin, J. F. Marêché, P. Lagrange, G. Loupiau. Superconductivity of bulk  $\text{CaC}_6$ . *Physical Review Letters*, 95:087003, 2005.
- [119] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus. Intercalation compounds of graphite. *Advances in Physics*, 51:1–186, 2002.
- [120] S. Massidda, F. Bernardini, C. Bersier, A. Continenza, P. Cudazzo, A. Floris, H. Glawe, M. Monni, S. Pittalis, G. Profeta, A. Sanna, S. Sharma, E. K. U. Gross. The role of Coulomb interaction in the superconducting properties of  $\text{CaC}_6$  and H under pressure. *Superconductor Science and Technology*, 22:034006, 2009.
- [121] R. Szczyński, E. A. Drzazga, D. Szczyński. Isotropic and anisotropic description of superconducting state in  $\text{CaC}_6$  compound. *The European Physical Journal B*, 88:52, 2015.
- [122] A. B. Migdal. Interaction between electrons and lattice vibrations in a normal metal. *Soviet Physics JETP*, 34:996–1001, 1958.
- [123] A. Sanna, S. Pittalis, J. K. Dewhurst, M. Monni, S. Sharma, G. Ummarino, S. Massidda, E. K. U. Gross. Phononic self-energy effects and superconductivity in  $\text{CaC}_6$ . *Physical Review B*, 85:184514, 2012.

- 
- [124] B. B. Cunningham, J. C. Wallmann. Crystal structure and melting point of curium metal. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 26:271, 1964.
- [125] J. Griveau, E. Colineau. Superconductivity in transuranium elements and compounds. *Comptes Rendus Physique*, 15:599 – 615, 2014.
- [126] W. Müller, R. Schenkel, H. E. Schmidt, J. C. Spirlet, D. L. McElroy, R. O. A. Hall, M. J. Mortimer. The electrical resistivity and specific heat of americium metal. *Journal of Low Temperature Physics*, 30:561–578, 1978.
- [127] W. R. Decker, D. K. Finnemore. Critical-field curves for gapless superconductors. *Physical Review*, 172:430–436, 1968.
- [128] H. L. Skriver, I. Mertig. Electron-phonon coupling of the actinide metals. *Physical Review B*, 32:4431–4441, 1985.
- [129] P. B. Allen. Empirical electron-phonon  $\lambda$  values from resistivity of cubic metallic elements. *Physical Review B*, 36:2920–2923, 1987.
- [130] H. L. Skriver, O. Eriksson, I. Mertig, E. Mrosan. Electron-phonon coupling in the actinides. *Physical Review B*, 37:1706–1710, 1988.
- [131] M. Dietrich, W. Gey, H. Rietschel, C. B. Satterthwaite. Pressure dependence of the superconducting transition temperature of  $\text{Th}_4\text{H}_{15}$ . *Solid State Communications*, 15:941 – 943, 1974.
- [132] J. H. Weaver, J. A. Knapp, D. E. Eastman, D. T. Peterson, C. B. Satterthwaite. Electronic structure of the thorium hydrides  $\text{ThH}_2$  and  $\text{Th}_4\text{H}_{15}$ . *Physical Review Letters*, 39:639–642, 1977.
- [133] I.R. Shein, K.I. Shein, N.I. Medvedeva, A.L. Ivanovskii. Electronic band structure of thorium hydrides:  $\text{ThH}_2$  and  $\text{Th}_4\text{H}_{15}$ . *Physica B: Condensed Matter*, 389:296 – 301, 2007.
- [134] A. R. Oganov, C. W. Glass. Crystal structure prediction using *abinitio* evolutionary techniques: Principles and applications. *Journal of Chemical Physics*, 124:244704, 2006.
- [135] A. R. Oganov, A. O. Lyakhov, M. Valle. How evolutionary crystal structure prediction works - and why. *Accounts of Chemical Research*, 44:227, 2011.
- [136] A. O. Lyakhov, A. R. Oganov, H. T. Stokes, Q. Zhu. New developments in evolutionary structure prediction algorithm USPEX. *Computer Physics Communications*, 184:1172 – 1182, 2013.

- 
- [137] G. Varelogiannis. On the limits of consistency of Eliashberg theory and the density of states of high-Tc superconductors. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 104:411–422, 1997.
- [138] Z. M. Geballe, H. Liu, A. K. Mishra, M. Ahart, M. Somayazulu, Y. Meng, M. Baldini, R. J. Hemley. Synthesis and stability of lanthanum superhydrides. *Angewandte Chemie International Edition*, 57:688–692, 2018.
- [139] 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*, 119:107001, 2017.
- [140] I. A. Kruglov, A. G. Kvashnin, A. F. Goncharov, A. R. Oganov, S. S. Lobanov, N. Holtgrewe, S. Jiang, V. B. Prakapenka, E. Greenberg, A. V. Yanilkin. Uranium polyhydrides at moderate pressures: Prediction, synthesis, and expected superconductivity. *Science Advances*, 4, 2018.
- [141] A. G. Kvashnin, I. A. Kruglov, D. V. Semenov, A. R. Oganov. Iron superhydrides FeH<sub>5</sub> and FeH<sub>6</sub>: Stability, electronic properties, and superconductivity. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122:4731–4736, 2018.
- [142] D. V. Semenov, I. A. Kruglov, A. G. Kvashnin, A. R. Oganov. On distribution of superconductivity in metal hydrides. *arXiv:1806.00865*, 2018.
- [143] N. P. Salke, M. M. D. Esfahani, Y. Zhang, I. A. Kruglov, J. Zhou, Y. Wang, E. Greenberg, V. B. Prakapenka, A. R. Oganov, J. Lin. Synthesis of clathrate cerium superhydride CeH<sub>9</sub> below 100 GPa with atomic hydrogen sublattice. *arXiv:1805.02060*, 2019.
- [144] J. Fabian, S. Das Sarma. Phonon-induced spin relaxation of conduction electrons in aluminum. *Physical Review Letters*, 83:1211–1214, 1999.
- [145] R. Heid, K.-P. Bohnen, I. Yu. Sklyadneva, E. V. Chulkov. Effect of spin-orbit coupling on the electron-phonon interaction of the superconductors Pb and Tl. *Physical Review B*, 81:174527, 2010.
- [146] D. F. Shao, X. Luo, W. J. Lu, L. Hu, X. D. Zhu, W. H. Song, X. B. Zhu, Y. P. Shun. Spin-orbit coupling enhanced superconductivity in Bi-rich compounds ABi<sub>3</sub> (A=Sr and Ba). *Scientific Reports*, 6:21484, 2016.
- [147] O. De la Peña Seaman, R. Heid, K.-P. Bohnen. Electron-phonon interaction and superconductivity in Tl-Pb-Bi alloys from first principles: Importance of spin-orbit coupling. *Physical Review B*, 86:184507, 2012.

- [148] B. Wiendlocha, R. Szcześniak, A. P. Durajski, M. Muras. Pressure effects on the unconventional superconductivity of noncentrosymmetric  $\text{LaNiC}_2$ . *Physical Review B*, 94:134517, Oct 2016.
- [149] E. Dagotto. Correlated electrons in high-temperature superconductors. *Reviews of Modern Physics*, 66:763, 1994.
- [150] M. P. Allan, M. H. Fischer, O. Ostojic, A. Andringa. Creating better superconductors by periodic nanopatterning. *arXiv: 1704.06805v1*, 2017.
- [151] O. Madelung. *Introduction to Solid-State Theory*. Springer Verlag, 1978.
- [152] P. Coleman. *Introduction to Many-Body Physics*. Cambridge University Press, 2015.
- [153] F. Giustino. Electron-phonon interactions from first principles. *Reviews of Modern Physics*, 89:015003, 2017.
- [154] F. Bloch. Über die quantenmechanik der elektronen in kristallgittern. *Zeitschrift für Physik*, 52:555, 1928.
- [155] D. Grzybowska, G. Harań. Superconducting instability of a non-centrosymmetric system. *The European Physical Journal B*, 90:47, 2017.

# Spis rysunków

2.1	Funcja Eliashberga dla selenu pod ciśnieniem 250 GPa i telluru pod ciśnieniem 70 GPa [103]. . . . .	18
2.2	Parametr porządku na osi urojonej dla selenu i telluru. . . . .	19
2.3	Czynnik renormalizujący funkcję falową na osi urojonej dla selenu i telluru. . . . .	19
2.4	Znormalizowana elektronowa gęstość stanów dla wybranych wartości temperatury dla a) selenu i b) telluru. . . . .	21
2.5	Stosunek masy efektywnej elektronu do masy pasmowej w funkcji temperatury dla selenu i telluru. . . . .	23
2.6	Termodynamiczne pole krytyczne selenu i telluru w funkcji temperatury (górny panel) oraz różnica energii swobodnej między stanem nadprzewodzącym a normalnym (dolny panel). . . . .	25
2.7	Ciepło stanu normalnego i nadprzewodzącego selenu i telluru w funkcji temperatury. . . . .	25
2.8	Graficzna reprezentacja indeksów pasmowych w ramach trójpasmowego (A) i sześciopasmowego (B) przybliżenia powierzchni Fermiego dla związku $\text{CaC}_6$ . . . . .	27
2.9	Maksymalna wartość parametru porządku w funkcji charakterystycznej częstości fononowej w temperaturze krytycznej dla $\text{CaC}_6$ , uzyskana w ramach sześciopasmowego formalizmu Eliashberga. . . . .	30
2.10	Termodynamiczne pole krytyczne w funkcji temperatury (górny panel) oraz temperaturowa zależność różnicy energii swobodnej między stanem nadprzewodzącym a normalnym (dolny panel) dla $\text{CaC}_6$ w ujęciu jedno- i sześciopasmowym. . . . .	30
3.1	Diagram fazowy struktur tworzących się w ciśnieniu z zakresu 0-200 GPa przy zmiennym stosunku atomów toru do atomów wodoru. . . . .	33
3.2	Struktura krystaliczna, fononowa i elektronowa gęstość stanów dla a) $R\bar{3}m$ – $\text{ThH}_3$ pod ciśnieniem 90 GPa, b) $Immm$ – $\text{Th}_3\text{H}_{10}$ 10 GPa, c) $I4mmm$ – $\text{ThH}_4$ 85 GPa, d) $P2_1c$ – $\text{ThH}_7$ 85 GPa. . . . .	34

3.3	Struktura krystaliczna, fononowa gęstość stanów (górny panel) oraz struktura pasmowa i elektronowa gęstość stanów (dolny panel) $Fm\bar{3}m$ – ThH <sub>10</sub> pod ciśnieniem 100 GPa. . . . .	36
3.4	a) Funkcja Eliashberga dla ThH <sub>10</sub> pod ciśnieniem 100, 200 i 300 GPa, b) stała sprzężenia elektron-fonon i $\omega_{ln}$ w funkcji ciśnienia, c) przewidywana temperatura krytyczna i stała sprzężenia elektron-fonon dla szerokiego zakresu ciśnień. . . . .	39
3.5	Parametr porządku na osi urojonej dla wybranych wartości temperatury dla ThH <sub>10</sub> pod ciśnieniem 100 GPa. . . . .	40
3.6	Maksymalna wartość parametru porządku w funkcji temperatury dla ThH <sub>10</sub> pod ciśnieniem 100 GPa. . . . .	40
3.7	Czynnik renormalizujący funkcję falową na osi urojonej dla wybranych wartości temperatur dla ThH <sub>10</sub> pod ciśnieniem 100 GPa. . . . .	41
3.8	Temperaturowa zależność maksymalnej wartości czynnika renormalizującego funkcję falową dla ThH <sub>10</sub> pod ciśnieniem 100 GPa. . . . .	41
3.9	Parametr porządku dla ThH <sub>10</sub> pod ciśnieniem 100 GPa na osi rzeczywistej dla wybranych wartości temperatur. Dodatkowo w tle naniesiono funkcję Eliashberga (przemnożoną przez 40 dla łatwiejszego zobrazowania zależności). . . . .	42
3.10	Czynnik renormalizujący funkcję falową dla ThH <sub>10</sub> pod ciśnieniem 100 GPa na osi rzeczywistej dla wybranych wartości temperatur. . . . .	42
3.11	Termodynamiczne pole krytyczne dla ThH <sub>10</sub> pod ciśnieniem 100 GPa w funkcji temperatury (górny panel) oraz różnica energii swobodnej między stanem nadprzewodzącym a normalnym w funkcji temperatury (dolny panel). . . . .	44
3.12	Ciepło właściwe stanu normalnego i nadprzewodzącego dla ThH <sub>10</sub> pod ciśnieniem 100 GPa w funkcji temperatury. . . . .	44
3.13	Stabilne (czarne koła) i metastabilne (niebieskie kwadraty) struktury w typu La <sub>x</sub> H <sub>y</sub> w ciśnieniach a) 50 GPa, b) 100 GPa, c) 150 GPa i d) 200 GPa. . . . .	46
3.14	Elektronowa gęstość stanów $Cmcm$ – LaH <sub>3</sub> i $Cmmm$ – La <sub>3</sub> H <sub>10</sub> w ciśnieniu 150 GPa. . . . .	47
3.15	Elektronowa gęstość stanów $I4mmm$ – LaH <sub>4</sub> i $P\bar{1}$ – LaH <sub>5</sub> . . . . .	50
3.16	Temperatura krytyczna (górny panel) i magnetyczne pole krytyczne (dolny panel) dla LaH <sub>y</sub> (y=4-11), pod ciśnieniem 150 oraz 180 GPa. . . . .	51
3.17	Różnica entalpii między $Fm\bar{3}m$ – LaH <sub>10</sub> , a $R\bar{3}m$ – LaH <sub>10</sub> . . . . .	52
3.18	Struktura krystaliczna a) $R\bar{3}m$ – LaH <sub>10</sub> i b) $Fm\bar{3}m$ – LaH <sub>10</sub> w ciśnieniu 150 GPa. . . . .	53

3.19	Funkcja Eliashberga (czarna krzywa), $\omega_{\text{ln}}$ (czerwona krzywa), stała sprzężenia elektron-fonon (niebieska krzywa) oraz temperatura krytyczna (zielona krzywa) dla $R\bar{3}m - \text{LaH}_{10}$ (150 GPa) oraz $Fm\bar{3}m - \text{LaH}_{10}$ (200 GPa). . . . .	55
3.20	Elektronowa (A) oraz fononowa (B) gęstość stanów $Fm\bar{3}m - \text{LaH}_{10}$ pod ciśnieniem 200 GPa i $R\bar{3}m - \text{LaH}_{10}$ pod ciśnieniem 150 GPa. . . . .	55
3.21	Struktura krystaliczna $P6mmm - \text{LaH}_{16}$ pod ciśnieniem 150 GPa. . . . .	57
3.22	Elektronowa gęstość stanów $P6mmm - \text{LaH}_{16}$ pod ciśnieniem 200, 250 i 300 GPa. Na wstawce DOS w pobliżu powierzchni Fermiego. . . . .	58
3.23	Struktura pasmowa oraz elektronowa gęstość stanów $P6mmm - \text{LaH}_{16}$ pod ciśnieniem 250 GPa. . . . .	58
3.24	Funkcja Eliashberga (czarna krzywa), $\omega_{\text{ln}}$ (czerwona krzywa), stała sprzężenia elektron-fonon (niebieska krzywa) oraz temperatura krytyczna (zielona krzywa) dla $P6mmm - \text{LaH}_{16}$ pod ciśnieniem 200 GPa, 250 GPa i 300 GPa. . . . .	59
3.25	Zależność stałej sprzężenia elektron-fonon i $\omega_{\text{ln}}$ od ciśnienia dla $P6mmm - \text{LaH}_{16}$ . . . . .	60
3.26	Fononowa gęstość stanów $\text{LaH}_{10}$ w ciśnieniach 100-200 GPa i $\text{LaH}_{16}$ w ciśnieniach 150-200 GPa. . . . .	61
3.27	Elektronowa gęstość stanów w pobliżu poziomu Fermiego dla $\text{LaH}_{10}$ i $\text{LaH}_{16}$ w ciśnieniu 200 GPa. . . . .	61
4.1	Efektywna elektronowa relacja dyspersyjna dla sieci kwadratowej dla stałej sprzężenia spin-orbita $\gamma_0 = 4t$ . Ze względu na obecność oddziaływania spin-orbita degeneracja spinowa zanika i elektronowa relacja dyspersyjna rozdziela się na dwa pasma. . . . .	63
4.2	Energia stanu elektronowego na sieci kwadratowej dla wybranych wartości amplitudy sprzężenia spin-orbita. . . . .	67
4.3	Energia stanu elektronowego na sieci trójkątnej dla wybranych wartości amplitudy sprzężenia spin-orbita. . . . .	67
4.4	Fononowa relacja dyspersyjna kolejno dla sieci kwadratowej oraz trójkątnej. . . . .	67
4.5	Elektronowa gęstość stanów kolejno dla sieci kwadratowej i trójkątnej oraz wybranych wartości stałej sprzężenia spin-orbita. Linia przerywaną oznaczono poziom Fermiego. . . . .	69
4.6	Elektronowa gęstość stanów na poziomie Fermiego w funkcji stałej sprzężenia spin-orbita dla sieci kwadratowej (a) i trójkątnej (b). . . . .	69
4.7	Funkcje Eliashberga kolejno dla sieci kwadratowej (a) i trójkątnej (b) oraz wybranych wartości stałej sprzężenia spin-orbita. . . . .	70
4.8	Zależność stałej sprzężenia elektron-fonon $\lambda$ (a) oraz logarytmicznej częstości fononowej $\omega_{\text{ln}}$ (b) od wartości parametru $\gamma_0$ dla sieci kwadratowej oraz trójkątnej. . . . .	70



4.9	Zależność temperatury krytycznej obliczonej przy pomocy wzoru Allena-Dynesa od wartości parametru $\gamma_0$ dla sieci kwadratowej (a) oraz trójkątnej (b). . . . .	73
4.10	Zależność bezwymiarowych stosunków $R_\Delta$ , $R_C$ oraz $R_H$ od wartości parametru $\gamma_0$ dla sieci kwadratowej oraz trójkątnej. . . . .	73
4.11	Pierwszych 150 wartości parametru porządku, czynnika renormalizującego funkcję falową oraz funkcji przesunięcia energii dla wybranych wartości parametru $\gamma_0$ ( $k_B T = 0,004 t$ ). Przypadek sieci kwadratowej. . . . .	76
4.12	Pierwszych 150 wartości parametru porządku, czynnika renormalizującego funkcję falową oraz funkcji przesunięcia energii dla wybranych wartości parametru $\gamma_0$ ( $k_B T = 0,004 t$ ). Przypadek sieci trójkątnej. . . . .	76
4.13	Wartości parametru porządku, czynnika renormalizującego funkcję falową oraz funkcji przesunięcia energii w zależności od stałej sprzężenia spin-orbita dla sieci kwadratowej oraz trójkątnej. . . . .	77
4.14	Maksymalne wartości parametru porządku, czynnika renormalizującego funkcję falową oraz funkcji przesunięcia energii w zależności od temperatury dla sieci kwadratowej oraz $\gamma_0^{(C)} = 1,195 t$ . . . . .	77