

О сверхпроводимости плоских соединений углерода

Р. О. Зайцев¹⁾

Московский физико-технический институт, 141700 Долгопрудный, Россия

Поступила в редакцию 18 мая 2011 г.

После переработки 16 июня 2011 г.

На основе представления о сильном взаимодействии в одном и том же атоме ячейке установлена возможность существования куперовской неустойчивости в системе с перескоками между углеродными анионами, образующими решетку типа пчелиных сот. Построена фазовая диаграмма существования сверхпроводящего упорядочения и вычисляется константа БКШ в зависимости от степени заполнения π - или σ -оболочки.

1. Введение. Кулоновское взаимодействие электронов, принадлежащих одному атому углерода (≈ 10 эВ), значительно превышает величину так называемых резонансных интегралов (≈ 1 эВ) как для σ -, так и для π -электронов [1, 2].

Следовательно, для объяснения причин возникновения сверхпроводимости соединений углерода необходим учет сильных электрон-электронных корреляций уже в нулевом приближении. В настоящей работе используется обобщенный метод Хаббарда для p -электронов с бесконечно большой энергией кулоновского отталкивания в одном атоме углерода.

Гамильтониан системы записывается через операторы рождения и уничтожения и в простейшем случае переходов к ближайшим соседям имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_{i,k,\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\sigma} \hat{a}_{i,\sigma}^+(\mathbf{r}_1) \hat{b}_{k,\sigma}(\mathbf{r}_2) t_{i,k}^{ab}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) + \\ & + \sum_{i,k,\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\sigma} \hat{b}_{i,\sigma}^+(\mathbf{r}_1) \hat{a}_{k,\sigma}(\mathbf{r}_2) t_{i,k}^{ba}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) - \\ & - \mu \sum_{k,\mathbf{r},\sigma} \hat{a}_{k,\sigma}^+(\mathbf{r}) \hat{a}_{k,\sigma}(\mathbf{r}) - \mu \sum_{k,\mathbf{r},\sigma} \hat{b}_{k,\sigma}^+(\mathbf{r}) \hat{b}_{k,\sigma}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (1)$$

В случае π -электронов все индексы i, k равны z . В случае σ -электронов i, k независимо пробегает два значения: x и y . Индексы a, b соответствуют различным подрешеткам.

После перехода к атомному представлению операторы рождения и уничтожения выражаются в виде линейной комбинации X -операторов Хаббарда:

$$\hat{a}_{k,\sigma}^+(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} g_{\alpha}^{k,a,\sigma} \hat{X}_{\mathbf{r}}^{\alpha}, \quad \hat{b}_{p,\sigma}^+(\mathbf{r}) = \sum_{\gamma} g_{\gamma}^{p,b,\sigma} \hat{Y}_{\mathbf{r}}^{\gamma}. \quad (2)$$

Для наинизших высокоспиновых состояний коэффициенты $g_{\alpha}^{k,\sigma}$ выражаются через произведения спиновых коэффициентов векторного сложения, соответствующие отделению одной частицы. Здесь $X_{\mathbf{r}}^{\alpha}$ –

X -операторы ферми-типа, удовлетворяющие нефермижидкостным перестановочным соотношениям:

$$\{ \hat{X}_{\mathbf{r}}^{nm}, \hat{X}_{\mathbf{r}'}^{kp} \} = \delta_{\mathbf{r},\mathbf{r}'} \left(\delta_{mk} \hat{X}_{\mathbf{r}}^{np} + \delta_{pn} \hat{X}_{\mathbf{r}}^{km} \right). \quad (3)$$

Уравнения для нахождения средних чисел заполнения n_m находим из определения температурной функции Грина для каждой пары сопряженных X -операторов:

$$\begin{aligned} D^{\alpha,\beta}(\mathbf{r}, \tau; \mathbf{r}, \tau') = & -\Theta(\tau - \tau') \langle X_{\mathbf{r}}^{\alpha}(\tau) X_{\mathbf{r}}^{\beta}(\tau') \rangle + \\ & + \Theta(\tau' - \tau) \langle X_{\mathbf{r}}^{\beta}(\tau') X_{\mathbf{r}}^{\alpha}(\tau) \rangle. \end{aligned} \quad (4)$$

Для вычисления одночастичной функции Грина используем простейшее однопетлевое приближение самосогласованного поля. В этом приближении компоненты Фурье одночастичной функции Грина $D_{\omega}^{\alpha,\beta}(\mathbf{p})$ только множителями f_{β} отличаются от так называемой виртуальной функции Грина $G_{\omega}^{\alpha,\beta}(\mathbf{p})$, которая удовлетворяет уравнению типа Дайсона:

$$D_{\omega}^{\alpha,\beta}(\mathbf{p}) = G_{\omega}^{\alpha,\beta}(\mathbf{p}) f_{\beta};$$

$$\left\{ \hat{G}_{\omega}^{-1}(\mathbf{p}) \right\}_{\beta}^{\alpha} = \{ i\omega - \epsilon_m + \epsilon_s \} \delta(\alpha + \beta) - \Sigma_{\omega}^{\alpha,\beta}(\mathbf{p}). \quad (5)$$

Здесь $\epsilon_m - \epsilon_s$ – энергия перехода α , $\omega = T(2n + 1)\pi$.

При заданных номерах одночастичного перехода $\beta(m, s)$ каждый концевой множитель f_{β} равен сумме средних чисел заполнения начального и конечного состояний $f_{\beta(s,m)} = n_s + n_m$. В нашем приближении собственно-энергетическая часть есть сумма произведений концевого множителя и обобщенной матрицы перескоков, а также однопетлевой поправки $\Sigma^{\alpha,\beta}$:

$$\Sigma^{\alpha,\beta}(\mathbf{p}) = f_{\alpha} t_{\beta}^{\alpha}(\mathbf{p}) + \Sigma^{\alpha,\beta}, \quad t_{\beta}^{\alpha}(\mathbf{p}) = g_{\alpha}^{k,a,\sigma} t_{k,s}^{\alpha,b}(\mathbf{p}) g_{\beta}^{s,b\sigma}. \quad (6)$$

Амплитуды двухчастичного рассеяния $\Gamma_{\alpha,\beta;\lambda,\nu}^0(\mathbf{p})$ определяются как коэффициенты при произведении операторов $\hat{X}_{\lambda} \hat{X}_{\nu}$, полученных в результате вычисления двойных коммутаторов $\{ \hat{X}_{\alpha}, [\hat{X}_{\beta}, \hat{H}] \}$, где \hat{H}

¹⁾ e-mail: Zaitsev_rogdai@mail.ru

есть оператор Гамильтона (1), выраженный через X -операторы.

В работе автора [3] было показано, что при заданных значениях одночастичных переходов, соответствующих противоположным знакам изменения проекции спина, амплитуда рассеяния распадается на четыре независимых слагаемых. В соответствии с этим аномальные функции Грина в первом приближении представляются в виде четырех замкнутых однопетлевых диаграмм.

Для написания уравнений сверхпроводимости запишем обратную функцию Грина с учетом наличия аномальных собственно-энергетических функций $\hat{\Sigma}^{an}$ и $\check{\Sigma}^{an}$ [2]:

$$\left[\hat{G}_\omega(\mathbf{p}) \right]^{-1} = \begin{pmatrix} \left[\hat{G}_\omega^{(0)}(\mathbf{p}) \right]^{-1} & -\hat{\Sigma}^{an} \\ -\check{\Sigma}^{(an)} & -\left[\hat{G}_{-\omega}^{(0)}(-\mathbf{p}) \right]^{-1} \end{pmatrix}. \quad (7)$$

Здесь $G^{(0)}$ – нулевая функция Грина, вычисленная в нуль-петлевом приближении. Для получения замкнутой системы уравнений Горькова [4] выразим компоненты каждой аномальной собственно-энергетической части через интегралы от компонент функции Грина, которые, в свою очередь, непосредственно определяются с помощью обращения матрицы (7).

2. Плоская модель; π -электроны. В качестве первого примера рассмотрим решетку типа пчелиных сот, содержащую два одинаковых атома в ячейке. Поскольку антикоммутируют, определяющие амплитуду рассеяния, отличны от нуля только для одного атома, аномальные собственно-энергетические матрицы, относящиеся к разным подрешеткам, следует считать равными нулю. В результате матрица, соответствующая обратной функции Грина, имеет следующий вид:

$$\hat{G}^{-1}(\omega, \mathbf{p}) = \begin{pmatrix} (E + \mu) & -ftU(\mathbf{p}) & \Sigma_{an}^{(a)} & 0 \\ -ftU(-\mathbf{p}) & (E + \mu) & 0 & \Sigma_{an}^{(b)} \\ \left(\Sigma_{an}^{(a)} \right)^* & 0 & (E - \mu) & ftU(-\mathbf{p}) \\ 0 & \left(\Sigma_{an}^{(b)} \right)^* & ftU(\mathbf{p}) & (E - \mu) \end{pmatrix}. \quad (8)$$

Здесь t – интеграл перескока к соседнему атому, f – концевой множитель, который выражается через электронную плотность n . В случае π -электронов $f = 1 - n/2$. Безразмерную часть амплитуды перехода к трем ближайшим соседям в случае решетки

типа пчелиных сот находим с помощью известного построения [1]:

$$U(\mathbf{p}) = 1 + \exp(i\alpha) + \exp(i\beta), \\ \alpha = aq_x \frac{\sqrt{3}}{2} + aq_y \frac{1}{2}, \quad \beta = aq_x \frac{\sqrt{3}}{2} - aq_y \frac{1}{2}. \quad (9)$$

В однопетлевом приближении аномальные собственно-энергетические части определяются через уравнения самосогласования:

$$\Sigma_{an}^{(a)} = tT \sum_{\omega, \mathbf{p}} U(\mathbf{p}) [G_\omega(\mathbf{p})]_{2,3}, \\ \Sigma_{an}^{(b)} = tT \sum_{\omega, \mathbf{p}} U(-\mathbf{p}) [G_\omega(\mathbf{p})]_{1,4}, \quad (10)$$

где $[G_\omega(\mathbf{p})]_{i,k}$ – матричные элементы гриновской функции, вычисляемые с помощью соответствующей обратной матрицы (8).

Из соображений симметрии следует, что $\Sigma_{an}^{(a)} = \Sigma_{an}^{(b)} = Q$. После суммирования по проекции спина, а также симметризации по импульсу \mathbf{p} получим уравнение для нахождения величины Q :

$$1 = ft^2 T \mu \sum_{\mathbf{p}, \omega_n} \left\{ [U(\mathbf{p}) + U(-\mathbf{p})]^2 [\det_{E=i\omega_n}(\mathbf{p})]^{-1} \right\}, \quad (11)$$

где $\omega_n = (2n+1)\pi T$, $\det_E(\mathbf{p})$ – определитель матрицы обратной функции Грина (11):

$$\det_E(\mathbf{p}) = \left[E^2 - E_{(+)}^2(\mathbf{p}) \right] \left[E^2 - E_{(-)}^2(\mathbf{p}) \right], \\ E_{(\pm)}^2(\mathbf{p}) = f^2 t^2 |U(\mathbf{p})|^2 + \mu^2 + |Q|^2 \pm \\ \pm 2ft \sqrt{(\mu |U(\mathbf{p})|)^2 + [Q |\text{Im}U(\mathbf{p})|]^2}. \quad (12)$$

Для нахождения температуры сверхпроводящего перехода положим $Q = 0$. Тогда соотношения (11), (12) при $T = T_c$ переписываются следующим образом:

$$1 = 4ft^2 T \mu \sum_{\mathbf{p}, \omega_n} \frac{[\text{Re}U(\mathbf{p})]^2}{[\omega_n^2 + \xi_+^2(\mathbf{p})] [\omega_n^2 + \xi_-^2(\mathbf{p})]} = \\ = 4ft^2 T \mu \sum_{\mathbf{p}, \omega_n} \frac{[\text{Re}U(\mathbf{p})]^2}{[\xi_+^2(\mathbf{p}) - \xi_-^2(\mathbf{p})]} \times \\ \times \left\{ \frac{1}{\omega_n^2 + \xi_-^2(\mathbf{p})} - \frac{1}{\omega_n^2 + \xi_+^2(\mathbf{p})} \right\}. \quad (13a)$$

Здесь $\xi_{\mp}(\mathbf{p})$ – связывающая и антисвязывающая часть спектра π -электронов:

$$\xi_{(\pm)}(\mathbf{p}) = \pm ft |U(\mathbf{p})| - \mu = \pm ft \sqrt{3 + 2\epsilon(\alpha, \beta)} - \mu, \quad (13b)$$

где $\epsilon(\alpha, \beta) = \cos\alpha + \cos\beta + \cos(\alpha - \beta)$.

К этому уравнению необходимо добавить уравнение состояния, связывающее химический потенциал и число электронов n , приходящихся на один из двух атомов элементарной ячейки:

$$n = f \sum_{\mathbf{p}, \nu=\pm} n_{\mathbf{F}}[\xi_{\nu}(\mathbf{p})], \quad f = 1 - n/2. \quad (14)$$

Заметим, что уравнение (13а) имеет конечное решение только при $\mu > 0$, т. е. при заполнении верхней, антисвязывающей подзоны. В соответствии с этим мы будем считать, что всегда $\xi_{-}(\mathbf{p}) < 0$. При этом интеграл, содержащий $\xi_{+}(\mathbf{p})$, является сингулярным, так что слагаемые, зависящие от $\xi_{-}(\mathbf{p})$, могут быть отброшены. Далее мы суммируем по ω_n и представим уравнение для T_c в следующей форме:

$$\begin{aligned} 1 + \frac{t}{2} \sum_{\mathbf{p}} \frac{[\operatorname{Re}U(\mathbf{p})]^2 \operatorname{th}[\xi_{-}(\mathbf{p})/2T_c]}{|U(\mathbf{p})| \xi_{-}(\mathbf{p})} = \\ = \frac{t}{2} \sum_{\mathbf{p}} \frac{[\operatorname{Re}U(\mathbf{p})]^2 \operatorname{th}[\xi_{+}(\mathbf{p})/2T_c]}{|U(\mathbf{p})| \xi_{+}(\mathbf{p})}. \end{aligned} \quad (15)$$

В правую часть выражения (15) необходимо подставить выражение для $U(\mathbf{p})$ через переменные α, β :

$$\operatorname{Re}U(\mathbf{p}) = 1 + \cos\alpha + \cos\beta,$$

$$|U(\mathbf{p})| = \sqrt{3 + 2\cos\alpha + 2\cos\beta + 2\cos(\alpha - \beta)}, \quad (16)$$

а затем проинтегрировать по всем $|\alpha| < \pi$ и $|\beta| < \pi$ с множителем $1/4\pi^2$.

Поскольку интегрирование ведется вблизи поверхности Ферми, которая определяется через $|U(\mathbf{p})| = \sqrt{3 + 2\epsilon}$, произведем интегрирование при заданном $\epsilon = \cos\alpha + \cos\beta + \cos(\alpha - \beta)$ по всевозможным значениям $s = \cos\alpha + \cos\beta$.

Уравнение для нахождения температуры сверхпроводящего перехода (15) переписывается в виде следующего интеграла:

$$1 = \frac{t}{2} \int_{-3/2}^3 \frac{J_{(1,2)}(\epsilon) \operatorname{th}[\xi(\epsilon)/2T_c]}{\sqrt{3 + 2\epsilon} \xi(\epsilon)} d\epsilon, \quad \xi(\epsilon) = ft\sqrt{3 + 2\epsilon} - \mu. \quad (17)$$

После перехода к интегрированию по переменной ξ получим общую формулу типа БКШ:

$$1 = \Lambda(\mu) \int_0^{\xi/(2T_c)} \frac{\operatorname{th}(x)}{x} dx,$$

$$\Lambda(\mu) = f(\tau)^{-1} J_{1,2} \left(\frac{\tau^2 - 3}{2} \right), \quad \tau = \frac{\mu}{ft}. \quad (18)$$

Здесь функции $J_{1,2}(\epsilon)$ выражаются через линейную комбинацию полных эллиптических интегралов I, II и III рода:

$$J_{1,2}(\epsilon) = \frac{1}{\pi^2} \times \int_{\epsilon_{1,2}}^{-1+\sqrt{3+2\epsilon}} \frac{(1+s)^2 ds}{\sqrt{(-\epsilon+s+1)(-2\epsilon+s^2+2s-2)(-1-\epsilon+s)}},$$

где $\epsilon_{1,2} = -1 + \max(\epsilon, -\sqrt{3+2\epsilon})$, $-3/2 < \epsilon < 3$.

Для нахождения концентрационной зависимости $T_c(n)$ получим явную зависимость плотности состояний по параметру ϵ :

$$\begin{aligned} \nu_0(\epsilon) &= \sum_{\mathbf{p}} \delta[\epsilon - \cos\alpha - \cos\beta - \cos(\alpha - \beta)] = \\ &= \nu_{1,2}(\epsilon) = \frac{1}{\pi^2} \times \end{aligned}$$

$$\int_{\epsilon_{1,2}}^{-1+\sqrt{3+2\epsilon}} \frac{ds}{\sqrt{(-\epsilon+s+1)(-2\epsilon+s^2+2s-2)(-1-\epsilon+s)}},$$

которая выражается через полный эллиптический интеграл I рода.

Поскольку нижняя (связывающая) часть поверхности Ферми считается заполненной, при заполнении верхней подзоны при $T = 0$ уравнение состояния (14) переписывается в виде параметрической зависимости от величины $\tau = \mu/ft$:

$$n_{\pi} = n(\tau) = 2 \frac{V(\tau)}{2 + V(\tau)}, \quad V(\tau) = 1 + W \left(\frac{\tau^2 - 3}{2} \right),$$

$$W(s) = \int_{-3/2}^s \nu_0(\epsilon) d\epsilon. \quad (19)$$

Используя определение константы БКШ через параметр τ , а также общие соотношения (17) и (19), удастся определить концентрационную зависимость величины Λ в параметрической форме. При этом концевой множитель f также выражается через параметр τ : $f = f(\tau) = 1 - n(\tau)/2$.

Как видно из рис. 1 концентрационная зависимость температуры сверхпроводящего перехода отлична от нуля, начиная с конечной концентрации, равной $2/3$. В этом смысле π -электроны не отличаются от обычной s -электронной хаббардовской системы [5]. Дальнейшее резкое повышение T_c обусловлено наличием ванхововской особенности, которая соответствует конечным значениям энергии одночастичных возбуждений, когда амплитуда перескока оказывается отрицательной ($1 + \cos(\alpha) + \cos(\beta) = -1$ при $\alpha = \pm\pi, \beta = \pm\pi$).

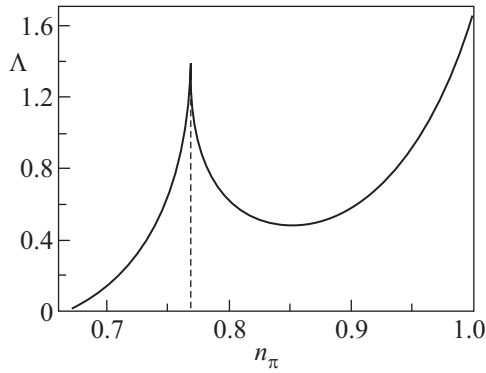


Рис. 1. Безразмерная константа БКШ в зависимости от концентрации π -электронов ($0 < n_\pi < 1$)

При концентрации, равной единице, величина Λ имеет краевой максимум: $\Lambda(1) = 3\sqrt{3}/\pi \approx 1.654$. Однако вблизи точки полного заполнения нижней подзоны Хаббарда, $n \approx 1$, рост параметра Λ ограничивается усилением влияния прямого кулоновского взаимодействия.

Важно отметить, что возрастание температуры перехода ограничивается возникновением неустойчивости, связанной с немонотонной зависимостью плотности от химического потенциала. Для того чтобы обнаружить эту неустойчивость, продифференцируем уравнение состояния (14) по химическому потенциалу. С учетом зависимости конечного множителя от концентрации ($f = 1 - n/2$) имеем

$$\delta n = -\frac{1}{2}\delta n \sum_{\mathbf{p}, \nu=\pm} n_{\mathbb{F}}[\xi_\nu(\mathbf{p})] - f \sum_{\mathbf{p}, \nu=\pm} \left\{ n'_{\mathbb{F}}[\xi_\nu(\mathbf{p})] \left[\frac{\nu}{2} t |U(\mathbf{p})| \delta n + \delta \mu \right] \right\}. \quad (20)$$

При заполнении нижней подзоны производная $\delta n/\delta \mu$ всегда положительна.

При заполнении верхней подзоны в пределе $T = 0$ граница устойчивости $n'(\tau) = \pm \infty$ определяется следующим уравнением:

$$1 + \frac{1}{2}V(\tau) = \frac{\tau^2}{2}\nu_{(0)} \left(\frac{\tau^2 - 3}{2} \right). \quad (21)$$

Численное решение этого уравнения показывает, что неустойчивость возникает в узком интервале вблизи точки ванхововской особенности:

$$\tau_{0\pm} = 1 \pm 2.1 \cdot 10^{-9}, \quad n_{c\pm} = 10/3 \pm 1.8 \cdot 10^{-8}. \quad (21a)$$

Таким образом, π -электронная система оказывается неустойчивой в очень узком интервале концентраций²⁾:

$$\Delta n = 3.6 \cdot 10^{-8}, \quad \text{вблизи } n_c = 0.76923. \quad (21b)$$

На рис. 1 эта область отмечена штриховой линией.

3. σ -электроны в области $0 < n_\sigma < 1$. Рассмотрим сначала область концентраций $0 < n_\sigma < 1$. С учетом наличия переходов между пустым и двумя одночастичными (ψ_x и ψ_y) состояниями запишем обратную четырехкомпонентную функцию Грина:

$$\hat{G}^{-1}(\omega, \mathbf{p}) = \begin{pmatrix} (E + \mu)\delta_{k_a, k'_a} - [\hat{T}_{ab}(\mathbf{p})]_{k'_b}^{k_a} & \Sigma_{an}^{(a)} & 0 & 0 \\ -[\hat{T}_{ba}(\mathbf{p})]_{k'_a}^{k_b} & (E + \mu)\delta_{k_b, k'_b} & 0 & \Sigma_{an}^{(b)} \\ \Sigma_{an}^{(a)} & 0 & (E - \mu)\delta_{k_a, k'_a} & [\hat{T}_{ab}(-\mathbf{p})]_{k'_b}^{k_a} \\ 0 & \Sigma_{an}^{(b)} & [\hat{T}_{ba}(-\mathbf{p})]_{k'_a}^{k_b} & (E - \mu)\delta_{k_b, k'_b} \end{pmatrix}. \quad (22)$$

Используя те же параметры α и β , что и для π -электронов, находим матрицу перескоков к ближайшим соседям [1]:

$$\hat{T}_{ab}(\mathbf{p}) = ft \times \begin{pmatrix} 1 + s^2 V_p(\mathbf{p}) & cs V_m(\mathbf{p}) \\ cs V_m(\mathbf{p}) & c^2 V_p(\mathbf{p}) \end{pmatrix},$$

где

$$V_p(\mathbf{p}) = \exp(i\alpha) + \exp(i\beta), \quad V_m(\mathbf{p}) = \exp(i\alpha) - \exp(i\beta), \quad (23)$$

$$c = \frac{\sqrt{3}}{2}, \quad s = \frac{1}{2}, \quad \hat{T}_{ba}(\mathbf{p}) = \hat{T}_{ab}^+(\mathbf{p}).$$

Аномальная собственно-энергетическая часть выражается через величину параметра порядка $Q_a = Q_b = Q$:

$$\hat{\Sigma}_{an}^{(a)} = \hat{\Sigma}_{an}^{(b)} = \begin{pmatrix} Q & 0 \\ 0 & Q \end{pmatrix}. \quad (24)$$

Уравнение для нахождения величины Q запишем в однопетлевом приближении:

$$Q = 2tT \sum_{\mathbf{p}\omega} \left\{ c^2 V_p(\mathbf{p}) [G_\omega(\mathbf{p})]_{3,5} + cs V_m(\mathbf{p}) [G_\omega(\mathbf{p})]_{4,5} \right\}. \quad (25)$$

Можно заметить, что при нормальной фазе (при $Q = 0$) в системе имеется четыре неперекрывающихся ветви спектра:

$$\xi_{\mathbf{p}}^{(2,3)} =$$

²⁾ В s -электронной модели Хаббарда конечная область возникновения неоднородных состояний (страйпов) была обнаружена в работах [6, 7].

$$= \mp \frac{1}{2} ft \sqrt{3 + 2\cos(p_x) + 2\cos(p_y) + 2\cos(p_x - p_y)} - \mu, \quad (26)$$

$$\xi^{(1,4)} = \mp \frac{3}{2} ft.$$

Вторая и третья ветви только множителем $1/2$ отличаются от спектра π -электронов. Кроме того, $f = 1 - 3n/4$, что соответствует четырехкратному вырождению одночастичных атомных состояний.

В линейном приближении по Q находим уравнение для температуры сверхпроводящего перехода. Правая часть уравнения превращается в сумму полюсных слагаемых:

$$1 = 2T \sum_{\omega_n, k, \mathbf{p}} \frac{A^k(\mathbf{p})}{\omega_n^2 + (\xi_{\mathbf{p}}^{(k)})^2} = \sum_{k, \mathbf{p}} \frac{A^k(\mathbf{p})}{\xi_{\mathbf{p}}^{(k)}} \text{th} \frac{\xi_{\mathbf{p}}^{(k)}}{2T_c}. \quad (27)$$

Выражения для коэффициентов $A^k(\mathbf{p})$ имеют весьма сложный вид. Однако можно доказать, что в точках ван Хофа ($\alpha = \pm\pi$, $\beta = \pm\pi$ и при $\mu = \pm ft/2$) они обращаются в нуль. Дополнительное исследование для дираковской точки ($\alpha = -\beta = \pm 2\pi/3$ и при $\mu = 0$) позволяет построить простую интерполяционную кривую для всех положительных значений параметра μ , где существует сверхпроводимость. В результате оказывается, что константа БКШ обратно пропорциональна конечному множителю $f = 1 - 3n/4$ и выражается через параметр $\tau = \mu/ft$:

$$\Lambda(\tau) = \frac{3\tau^2}{\pi f(\tau)} \frac{2\tau + 1}{(3 + \tau)^2}. \quad (28)$$

Электронная концентрация n_σ определяется через интегралы от той же плотности состояний (20а) и (20b), что и для π -электронов, но с другими коэффициентами:

$$n = n(\tau) = 4 \frac{V(\tau)}{4 + 3V(\tau)}, \quad f(\tau) = \frac{4}{4 + 3V(\tau)}. \quad (29a)$$

При этом в области $0 < \tau < 3/2$ и $-3/2 < s < 3$ имеем

$$V(\tau) = 2 + W \left(\frac{4\tau^2 - 3}{2} \right), \quad W(s) = \int_{-3/2}^s \nu_{(0)}(\epsilon) d\epsilon. \quad (29b)$$

Уравнения (27), (29a) и (29b) определяют концентрационную зависимость константы БКШ, которая изображена на рис. 2. Концентрационная зависимость температуры сверхпроводящего перехода не имеет особенностей в точке $\tau = 1/2$ (или $n_\sigma = 0.8372$), которая соответствует особенности ван Хофа. Как и в случае π -электронов, вблизи этой точки в системе

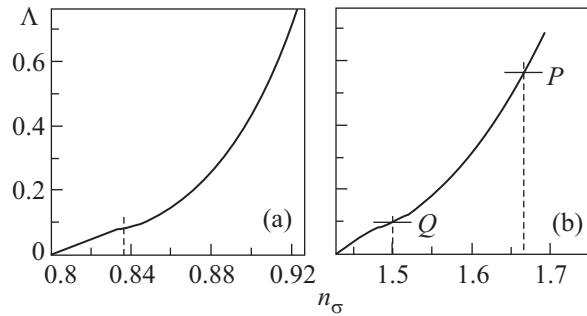


Рис. 2. Безразмерная константа БКШ в зависимости от концентрации σ -электронов ($0 < n_\sigma < 2$)

имеется экспоненциально узкая область неоднородных электронных состояний (на рис. 2а она отмечена штриховой линией).

Максимальное значение константы БКШ, равное 0.7775, достигается при $\tau = 3/2$ ($n_\sigma = 0.924$). Непосредственное вычисление Λ для максимальной плотности $n_\sigma = 1$ приводит к меньшему значению, $\Lambda = 0.402$.

4. σ -электроны в области $1 < n_\sigma < 2$. В этой области система резонирует между четырьмя одночастичными состояниями со спином $1/2$ и тремя наименьшими состояниями со спином единица. В соответствии с этим каждый оператор рождения или уничтожения представляется в виде линейной комбинации двух X -операторов Хаббарда:

$$\hat{a}_{x\sigma}^+ = \hat{X}^{y\sigma} |II(\sigma) + \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{X}^{y-\sigma} |II(0),$$

$$\hat{a}_{y\sigma}^+ = -\hat{X}^{x\sigma} |II(\sigma) - \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{X}^{x-\sigma} |II(0). \quad (30)$$

Тогда конечной множитель $f = (n + 2)/12$, а обратная одночастичная функция Грина представляется в виде матрицы 16×16 :

$$\hat{G}^{-1}(\omega, \mathbf{p}) = \begin{pmatrix} (E + \mu)\delta_{k_a, k'_a} - [\hat{T}_{ab}(\mathbf{p})]_{k'_b}^{k_a} & \Sigma_{an}^{(a)} & 0 & 0 \\ -[\hat{T}_{ba}(\mathbf{p})]_{k'_a}^{k_b} & (E + \mu)\delta_{k_b, k'_b} & 0 & \Sigma_{an}^{(b)} \\ \Sigma_{an}^{(a)} & 0 & (E - \mu)\delta_{k_a, k'_a} & [\hat{T}_{ab}(-\mathbf{p})]_{k'_b}^{k_a} \\ 0 & \Sigma_{an}^{(b)} & [\hat{T}_{ba}(-\mathbf{p})]_{k'_a}^{k_b} & (E - \mu)\delta_{k_b, k'_b} \end{pmatrix}, \quad (31)$$

$$\hat{T}_{ab}(\mathbf{p}) = ft \times$$

$$\begin{pmatrix} c^2 V_p(\mathbf{p}) a_1^2 & c^2 V_p(\mathbf{p}) a_1 a_2 & cs V_m(\mathbf{p}) a_1 a_3 & cs V_m(\mathbf{p}) a_1 a_4 \\ c^2 V_p(\mathbf{p}) a_1 a_2 & c^2 V_p(\mathbf{p}) a_2^2 & cs V_m(\mathbf{p}) a_2 a_3 & cs V_m(\mathbf{p}) a_2 a_4 \\ cs V_m(\mathbf{p}) a_1 a_3 & cs V_m(\mathbf{p}) a_2 a_3 & [1 + s^2 V_p(\mathbf{p})] a_3^2 & [1 + s^2 V_p(\mathbf{p})] a_3 a_4 \\ cs V_m(\mathbf{p}) a_1 a_4 & cs V_m(\mathbf{p}) a_2 a_4 & [1 + s^2 V_p(\mathbf{p})] a_3 a_4 & [1 + s^2 V_p(\mathbf{p})] a_4^2 \end{pmatrix},$$

$$V_p(\mathbf{p}) = \exp(-i\alpha) + \exp(-i\beta),$$

$$\begin{aligned}
 V_m(\mathbf{p}) &= \exp(-i\alpha) - \exp(-i\beta), \quad (32) \\
 c &= \frac{\sqrt{3}}{2}, \quad s = \frac{1}{2}, \quad a_1 = -a_3 = 1, \\
 a_2 = -a_4 &= \frac{\sqrt{2}}{2}, \quad \hat{T}_{ba}(\mathbf{p}) = \hat{T}_{ab}^+(\mathbf{p}).
 \end{aligned}$$

Различные компоненты аномальной собственной энергетической части отличаются только произведениями множителей $a_i a_k$ и выражаются через величину параметра порядка $Q_a = Q_b = Q$:

$$\begin{aligned}
 \hat{\Sigma}_{an}^{(a)} &= \hat{\Sigma}_{an}^{(b)} = \\
 &= \begin{pmatrix} 0 & -a_1 a_2 Q & 0 & 0 \\ -a_1 a_2 Q & a_2^2 Q & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -a_3 a_4 Q \\ 0 & 0 & -a_3 a_4 Q & a_4^2 Q \end{pmatrix}. \quad (33)
 \end{aligned}$$

Уравнение для нахождения величины Q имеет вид

$$\begin{aligned}
 a_2 Q &= tT \sum_{\mathbf{p}\omega} (c^2 V_p(\mathbf{p}) \{a_1 [G_\omega(\mathbf{p})]_{5,10} + a_2 [G_\omega(\mathbf{p})]_{6,10}\} + \\
 &+ cs V_m(\mathbf{p}) \{a_3 [G_\omega(\mathbf{p})]_{7,10} + a_4 [G_\omega(\mathbf{p})]_{8,10}\}). \quad (34)
 \end{aligned}$$

При $Q = 0$ четыре ветви спектра имеют тот же вид, что и в области $0 < n_\sigma < 1$:

$$\begin{aligned}
 \xi_{\mathbf{p}}^{2,3} &= \pm \frac{3}{4} ft \sqrt{3 + 2\cos(\alpha) + 2\cos(\beta) + 2\cos(\alpha - \beta)} - \mu, \\
 \xi_{\mathbf{p}}^{1,4} &= \pm \frac{9}{4} ft. \quad (35)
 \end{aligned}$$

Уравнение состояний, относящееся к нормальной фазе, имеет следующий общий вид:

$$n_\sigma = 1 + \frac{3}{4} f \sum_{k,\mathbf{p}} n_F(\xi_{\mathbf{p}}^k), \quad f = \frac{n_\sigma + 2}{12}. \quad (36)$$

В низкотемпературном пределе это уравнение переписывается через функции параметра $\tau = \mu/ft$:

$$n_\sigma = n(\tau) = 2 \frac{8 + V(\tau)}{16 - V(\tau)}, \quad f(\tau) = \frac{4}{16 - V(\tau)}. \quad (37)$$

Для положительных значений параметра $\tau = \mu/ft$, когда заполнены две нижние подзоны, имеем

$$V(\tau) = 2 + W \left(\frac{16\tau^2 - 27}{18} \right), \quad W(s) = \int_{-3/2}^s \nu_0(\epsilon) d\epsilon, \quad (38)$$

где $-3/2 < s < 3$, или $0 < \tau < 9/4$.

Для вычисления константы БКШ следует использовать общие формулы (31)–(34), из которых с помощью интерполяции находим

$$\Lambda(\tau) = \frac{32\tau^2}{9\pi f(\tau)} \frac{4\tau + 3}{(9 + 4\tau)^2}, \quad (39)$$

где параметр $\tau = \mu/ft$ изменяется в пределах от 0 до 9/4.

Как видно из рис. 2b, максимальное значение константы БКШ, равное 0.689, можно обнаружить при $\tau = 9/4$ ($n_\sigma = 22/13 \approx 1.69$).

В отличие от случая заполнения $0 < n_\sigma < 1$, область возникновения структурной неустойчивости в данном случае находится в предельно узкой области вблизи от точки $n_\sigma = 1.368$ при $\mu < 0$, т.е. вне области существования сверхпроводящего упорядочения.

5. Заключение. Полученные результаты удается сравнить с экспериментальными данными для металлических соединений на основе графита (GICs – graphite intercalation compounds) [8]. Соединения с весьма малым перенесенным зарядом, такие, как $\text{Li}^+\text{C}_8^{-1/8}$, не являются сверхпроводниками. Соединения типа $\text{Na}^+\text{C}_2^{-1/2}$ с половинным переносом заряда имеют T_c порядка нескольких градусов, в то время как соединение $\text{Ca}^{2+}\text{C}_6^{-1/3}$ имеет $T_c = 11.5$ К. Как видно из рис. 2b, эти результаты качественно согласуются с предлагаемой теорией. Точка Q соответствует соединению NaC_2 , а точка P – соединению CaC_6 , в то время как соединение LiC_8 находится вне области существования сверхпроводимости.

Работа была поддержана грантом Министерства образования и науки #РН ПВШ 2.1.1/13789.

1. А. А. Левин, *Введение в квантовую химию твердого тела*, М.: Изд-во химия, 1974 [A. A. Levin, *Solid state quantum chemistry*, N-Y: Mc Graw-Hill, 1977].
2. Т. О. Wehling, E. Şaşıoğlu, C. Friedrich et al., *Phys. Rev. Lett.* **106**, 236805 (2011).
3. Р. О. Зайцев, *Письма в ЖЭТФ* **92**, 47 (2010).
4. Л. П. Горьков, *ЖЭТФ* **34**, 735 (1958).
5. R. O. Zaitsev, *Phys. Lett. A* **134**, 199 (1988).
6. A. Trandon, Z. Wang, and G. Kotliar, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2046 (1999).
7. Р. О. Зайцев, *Письма в ЖЭТФ* **86**, 54 (2007).
8. M. Sutherland, N. Doiron-Leyrand, L. Taillefer et al., *Phys. Rev. Lett.* **98**, 067003 (2007).