

RYSZARD GONCZAREK
MARTA GŁADYSIEWICZ-KUDRAWIEC

Scenariusz van Hove'a w nadprzewodnictwie
wysokotemperaturowym

Spis treści

Wstęp	5
Rozdział 1. Prezentacja problematyki	9
1.1. Wprowadzenie	9
1.1.1. Wybrane koncepcje nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego	12
1.1.2. Podejścia oparte na scenariuszu van Hove'a	24
1.2. Nadprzewodniki nowej generacji	34
1.2.1. YBCO	35
1.2.2. Bi22	37
1.2.3. Tl22	39
1.2.4. Inne związki nadprzewodzące nie zawierające płaszczyzn CuO	39
1.3. Scenariusz van Hove'a dla nadprzewodników typu s	41
1.4. Model Hubbarda	47
1.5. Scenariusz van Hove'a dla nadprzewodnictwa typu d	54
Rozdział 2. Transformacje przestrzeni i gęstość stanów	61
2.1. Ciecz Fermiego	61
2.2. Model anizotropowej cieczy Fermiego	63
2.3. Transformacje przestrzeni odwrotnej	66
2.3.1. Ortonormalizacja przestrzeni	66
2.3.2. Transformacje krzywoliniowe i pole gęstości stanów	68
2.3.3. Uogólniona transformacja konforemna	72
2.4. Model kwazicząstek	76
2.4.1. Układ anizotropowy	78
2.4.2. Jednopasmowy model Hubbarda	80
Rozdział 3. Rozszerzony scenariusz van Hove'a dla nadprzewodnika typu s	94

3.1.	Teoria typu BCS dla anizotropowego nadprzewodnika	94
3.2.	Analiza gęstości stanów w modelu ciasnego wiązania	98
3.3.	Aproksymacje funkcji i obliczenia numeryczne	102
3.4.	Własności nadprzewodnika ze sparowaniem s	108
3.4.1.	Wprowadzenie	108
3.4.2.	Formalizm	109
3.4.3.	Efekt izotopowy	114
3.4.4.	Efekty obecności fluktuacji w gęstości stanów	116
3.4.5.	Nieosiągalność nadprzewodnictwa	123
3.4.6.	Własności szczeliny energetycznej dla $T \rightarrow T_c$ i $T \rightarrow 0$	126
3.5.	Wnioski	128
Rozdział 4. Rozszerzony scenariusz van Hove'a dla nadprzewod-		
nika typu d		131
4.1.	Formalizm	131
4.2.	Przypadek temperatur podkrytycznych	134
4.3.	Wyniki numeryczne	140
4.3.1.	Temperatura krytyczna	140
4.3.2.	Skok ciepła właściwego i ciepło właściwe fazy normalnej . .	142
Rozdział 5. Podsumowanie		145
Bibliografia		154

Wstęp

Początek drugiej połowy lat osiemdziesiątych ubiegłego wieku okazał się przełomowy w badaniach nadprzewodnictwa. W pierwszych miesiącach 1986 roku J.G. Bednorz i K.A. Müller dokonali eksperymentalnego odkrycia zjawiska nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego, za które już w 1987 roku zostali uhonorowani nagrodą Nobla z dziedziny fizyki. Ten wielki przełom w poszukiwaniach nadprzewodników wysokotemperaturowych nastąpił 75 lat po odkryciu przez H. Kamerlingha-Onnesa zjawiska nadprzewodnictwa zaobserwowanego po raz pierwszy w rtęci w temperaturze wrzenia helu pod normalnym ciśnieniem.

Odkrycie nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego wywołało prawdziwą lawinę badań naukowych zarówno w zakresie poszukiwań eksperymentalnych, jak i teoretycznych. Problem nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego stanowi niezwykle ważne wyzwanie intelektualne o ogromnym potencjale zastosowań technologicznych. Gwałtownemu wzrostowi temperatury przejścia do stanu nadprzewodzącego, obserwowanemu w kolejnych latach badań, towarzyszył znaczący postęp w wyjaśnianiu zjawiska oraz jego technologicznemu zastosowaniu. Dotyczy to zwłaszcza badań mających na celu określenie symetrii parametru porządku oraz identyfikację mechanizmu parowania elektronów, a także wytworzenie prototypów nadprzewodzących przewodów charakteryzujących się wysokimi polami i prądami krytycznymi. Trudności, które pojawiły się w zastosowaniach technologicznych polikrystalicznych litych materiałów nadprzewodzących, wynikają przede wszystkim z małych wartości prądów krytycznych silnie obniżanych polem magnetycznym w otrzymanywanych strukturach, m.in. na skutek pojawiania się efektów perkolacyjnych. Dlatego

znaczący postęp w dziedzinie nadprzewodzących drutów został osiągnięty przez wytworzenie elastycznych nadprzewodzących taśm o strukturze epitaksjalnie narosłych cienkich warstw nadprzewodnika na odpowiednio dobranym podłożu krystalicznym.

Teoretyczne wyjaśnienie zjawiska nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego napotyka zasadnicze trudności. Pojawienie się nowej generacji związków nadprzewodzących, których niekonwencjonalne własności nie dawały się wyjaśnić za pomocą prostej teorii BCS, zainspirowało wielu badaczy do poszukiwań nowych rozwiązań, a także zrewidowania istniejących poglądów na temat mechanizmów nadprzewodnictwa. W wyniku ich prac powstało wiele nowych, jakościowo odmiennych od modelu BCS, modeli teoretycznych, które mają wyjaśnić niestandardowe własności nadprzewodników wysokotemperaturowych. Pomimo wieloletnich starań mających na celu dostarczenie jednolitego opisu tych związków, uwzględniających jednocześnie z fazą nadprzewodzącą rozmaite własności fazy normalnej, nie wydaje się, by którykolwiek z modeli można było uznać za w pełni satysfakcjonujący. Dlatego też żaden z nich nie został ogólnie zaakceptowany. Być może wynika to po części z nadmiernej liczby konkurujących modeli, a także z przekonania o ich fundamentalnej odrębności. Niemniej jednak badania te dostarczyły ważnych informacji dotyczących anomalnych własności stanu normalnego, symetrii nadprzewodzącego parametru porządku, faz wirów, a także własności termodynamicznych stanu nadprzewodzącego. Spowodowało to, że w ostatnim okresie obserwuje się odejście od egzotycznych modeli nadprzewodnictwa na rzecz modyfikowanych, anizotropowych modeli powstałych na bazie standardowego modelu typu BCS, w których dodatkowo uwzględnia się realistyczne uwarunkowania wynikające z warstwowej struktury materiałów oraz silnej anizotropii, co pozwala w znacznym stopniu wyjaśnić odmienne własności tych materiałów. Dlatego problem nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego stał się jednym z najbardziej inspirujących, fascynujących, a także kontrowersyjnych zagadnień współczesnej fizyki ciała stałego. Istotny wkład naukowy wniosło także wielu wybitnych polskich specjalistów zajmujących się zagadnieniem nadprzewodnictwa eksperymentalnie oraz teoretycznie. Są to między innymi profesorowie Andrzej Szytuła i Józef Spałek z grupy krakowskiej, profesorowie Jan Stankowski, Roman Micnas i Stanisław Robaszkiewicz z grupy

poznańskiej, profesor Karol I. Wysokiński z grupy lubelskiej, profesor Janusz Zieliński z grupy katowickiej, profesor Ritta Szymczak i profesor Dominik Rogula z grupy warszawskiej oraz profesorowie Zygmunt Galasiewicz, Jerzy Czerwonko i Jan Klamut z grupy wrocławskiej.

Chociaż mechanizm nadprzewodnictwa w nadprzewodnikach wysokotemperaturowych nie jest dotychczas wyjaśniony, a w prowadzonych badaniach są uwzględniane coraz to nowe koncepcje możliwych stanów stabilnych, istnieją podejścia trafnie oceniające przyczyny odmiennych zachowań nadprzewodników wysokotemperaturowych. Do takich właśnie należy prezentowany w niniejszej monografii rozszerzony scenariusz van Hove'a, który pozwala na systematyczne uwzględnienie własności nadprzewodnika związane z jego kwazidwuwymiarową budową, anizotropią struktury oraz oddziaływania, domieszkowaniem, symetrią oraz innymi efektami. Metoda rozszerzonego scenariusza van Hove'a, oparta na nieliniowych transformacjach przestrzeni pędów, pozwala na jej stosowanie zarówno do określania i badania własności stanów stabilnych, jak i do wyznaczania odpowiedzi układu na zaburzenia zewnętrzne, czyli np. współczynników kinetycznych.

Część pierwsza monografii jest wprowadzeniem do zagadnienia i zawiera wybrane informacje o nadprzewodnikach nowej generacji oraz stanowi przegląd zebranych wyników eksperymentalnych i teoretycznych dotyczących modeli nadprzewodnictwa, gęstości stanów i scenariusza van Hove'a. W części tej zostały omówione także warunki i wiążące się z nimi ograniczenia stosowalności opracowanego formalizmu.

Zasadnicze rozdziały, które dotyczą metod badania własności termodynamicznych lub określenia mechanizmów sterujących nadprzewodnictwem w układach anizotropowych z nietrywialnym widmem wzbudzeń oraz stanowią prezentację rozszerzonego scenariusza van Hove'a, zostały opracowane na podstawie oryginalnych publikacji [45, 46, 53, 55, 58] autorów monografii. W monografii zawarto także kilka nowych rezultatów analitycznych i numerycznych powstałych w ostatnim okresie, które nadają spójności rozwiniętemu formalizmowi oraz ukazują klarowność otrzymanych wyników.

Monografia jest kierowana do studentów ostatnich lat studiów oraz doktorantów specjalizujących się w teorii współczesnych zagadnień nadprzewodnictwa.

Rozdział 1

Prezentacja problematyki

1.1. Wprowadzenie

Nadprzewodnictwo wysokotemperaturowe zostało odkryte w 1986 roku, kiedy J. Georg Bednorz i K. Alex Müller [16], w trakcie systematycznych poszukiwań nowych nadprzewodników pośród metalicznych tlenków niklu i miedzi, stwierdzili na podstawie pomiarów oporu, iż duża część badanej przez nich próbki LaBaCuO przechodzi w stan nadprzewodnictwa w temperaturze około 30 K. Kolejne związki nadprzewodzące, jakie odkrywano, wykazywały coraz wyższe temperatury krytyczne i charakteryzowały się posiadaniem płaszczyzn miedziowo-tlenowych Cu-O. W krótkim czasie odkryto kilka innych nadprzewodników tlenkowo-miedziowych, których temperatura krytyczna przekroczyła temperaturę wrzenia azotu 77 K. W roku 1987 grupa C.W. Chu [169] otrzymała związek YBaCuO z temperaturą przejścia do fazy nadprzewodzącej około 90 K, a kolejne wyższe temperatury krytyczne osiągnięto w związkach BiSrCaCuO [97] oraz TlBaCaCuO [134]. Oto przykładowe tlenkowe nadprzewodniki wysokotemperaturowe (*high temperature superconductors*, HTSC) oraz ich temperatury krytyczne [29, 100, 144]: La₂Sr₂CuO₄ – 36 K, YBa₂Cu₃O_{7-δ} – 91 K, HgBa₂CuO₄ – 94 K, Bi₂Sr₃CaCu₂O₈ – 80 K, Tl₂Ba₂CaCu₂O₈ – 80 K, Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀ – 125 K, Tl₂BaCa₂Cu₃O₁₀ – 125 K, HgBa₂Ca₂Cu₃O₈ – 135 K, a pod ciśnieniem 150 kbar – 150 K. Z wyjątkiem niektórych tylko materiałów, jak np. Ba_{1-x}K_xBiO₃, nadprzewodniki wysokotemperaturowe zawierają miedź, a charakterystyczne w ich budowie płaszczyzny miedziowo-tlenowe mają dominujący wpływ na większość ich własności. Drugą istotną charakterystyczną cechą nadprzewodników wysokotemperaturowych jest ich metaliczny charakter, podczas gdy większość materiałów tlenkowych jest izolatorami.

Wszystko to spowodowało, że nadprzewodniki te stanowią nową klasę nadprzewodników różniących się ze względu na swoje charakterystyki od nadprzewodników konwencjonalnych.

Wysoką temperaturę przejścia do fazy nadprzewodzącej nie można było uzasadnić w ramach standardowego izotropowego modelu BCS na bazie ciecicy Fermiego ze słabym elektronowo-fononowym oddziaływaniem przyciągającym. Własności fazy normalnej nowych związków nadprzewodzących także okazały się odmienne od typowych własności metali, zwłaszcza własności elektronowe okazały się silnie anizotropowe, co wiązano z charakterystyczną strukturą tych związków, w której można wyróżnić kwazidwuwymiarowe podukłady, określane jako płaszczyzny miedziowo-tlenowe. Niezwykle istotną cechą tych związków jest pojawianie się antyferromagnetycznego uporządkowania przy niewielkiej różnicy w stechiometrii w stosunku do stopnia domieszkowania, przy którym występowało nadprzewodnictwo, np. związek $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ dla $x = 6,0$ wykazuje uporządkowanie antyferromagnetyczne, gdy x rośnie, temperatura Néela maleje, a przy $x \sim 6,35$ zanika faza antyferromagnetyczna i pojawia się faza nadprzewodząca z temperaturą przejścia $T_c \sim 25$ K. Dalsze zwiększanie zawartości tlenu wpływa na zwiększenie temperatury przejścia do stanu nadprzewodzącego [22, 100]. Odmienne od standardowych własności nadprzewodników wysokotemperaturowych spowodowały, zwłaszcza w bezpośrednim okresie po ich odkryciu, pojawienie się wielu różnych koncepcji starających się wyjaśnić zjawisko nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego. Niemniej jednak w prowadzonych badaniach można wyróżnić dwa zasadnicze nurty. Jeden z nich, w którym uwzględnia się bezpośrednio strukturę i stechiometrię związków nadprzewodzących, dotyczy poszukiwań mikroskopowego mechanizmu nadprzewodnictwa na podstawie występującego w nich i rozpoznanego oddziaływania. Rozważania takie oparte przede wszystkim na oddziaływaniach magnetycznych i elektronowych, zwłaszcza w ujęciu uogólnionych sformułowań hamiltonianu Hubbarda, pozwalają określić stany stabilne, powiązać je z koncentracją domieszek oraz uzyskać diagramy fazowe. Zaproponowano również bardziej egzotyczne mechanizmy, jak np. model nadprzewodnictwa anionowego, w którym wykorzystuje się odmienne od przestrzeni trójwymiarowej topologiczne własności płaszczyzny, prowadzące do możliwości odmiennej realizacji statystyk kwantowych [166].

Drugi nurt badań, w którym rozważa się modele nadprzewodnictwa opisane efektywnym hamiltonianem, ma charakter fenomenologiczny. Podstawę jego stanowią wyniki badań mikroskopowych mechanizmów oddziaływań, z których metodami teoriopowymi [1, 39, 102, 132] (transformacje kanoniczne, metody perturbacyjne, Hartree’go–Focka, RPA (*Random Phase Approximation*), CPA (*Coherent Phase Approximation*), efektywnego potencjału, transformacje do przestrzeni odwrotnej itp. otrzymuje się postać efektywnego hamiltonianu, zależnego od zespołu parametrów. Parametry te służą do określenia postaci widma wzbudzeń kwazicząstek (fermionów) i oddziaływań kwazicząstkowych, a zwłaszcza oddziaływania parującego, w ustanowionym modelu nadprzewodnika. Kwazicząstkami w takim modelu są gołe lub ubrane elektrony albo dziury, oddziaływanie parujące zaś powstaje w wyniku wymiany wirtualnych bozonów, którymi mogą być fonony, magnony, plazmony lub ekscytony. Znaczącym elementem dopełniającym to podejście stanowi możliwość wyznaczania parametrów modelu, dla poszczególnych związków nadprzewodzących, z pierwszych zasad. Celem tego nurtu badań jest przede wszystkim wyjaśnienie termodynamicznych własności nadprzewodników wysokotemperaturowych, takich jak wzrost temperatury krytycznej, zmiany wykładnika efektu izotopowego, zależność szczeliny energetycznej i ciepła właściwego od temperatury, wpływ pola magnetycznego, charakterystycznych proporcji itp. W badaniach tych, oprócz takich modeli jak uogólniony model typu BCS ze słabym sprzężeniem, wykorzystujący osobliwości gęstości stanów, związane z kwazidwuwymiarowym charakterem dynamiki elektronów w płaszczyznach miedziowo-tlenowych, rozpatruje się także rozmaite modele sparowania za pośrednictwem fononów w sformułowaniu silnego sprzężenia, ze szczególnym uwzględnieniem niektórych modów fononowych i efektów anharmonicznych.

W nadprzewodnikach wysokotemperaturowych powstają pary Coopera, co potwierdzają bezpośrednie pomiary kwantu strumienia magnetycznego w tych materiałach. Jest on równy $\phi_0 = hc/2e$. Szybki zanik podatności paramagnetycznej wraz z obniżaniem temperatury wskazuje na singletowy stan spinowy par Coopera, co powoduje, że symetria szczeliny energetycznej powinna odpowiadać sparowaniu *s* lub *d*. Podejmowane próby ustalenia symetrii szczeliny energetycznej metodami spektroskopii tunelowej i kątowno zorientowanej fotoemisji [113, 133] nie pozwoliły rozstrzygnąć ostate-

cznie, jaką symetrię ma dany nadprzewodnik s czy d , prowadząc nawet do sprzecznych ustaleń eksperymentalnych. Niemniej jednak doświadczenia, w których badano prąd tunelowy płynący przez tzw. złącze π Josephsona między nadprzewodzącymi Pb i YBCO, dały możliwość obserwacji interferencji singletowych funkcji falowych, co w połączeniu z teoretyczną analizą dla pierścienia z nieparzystą liczbą złącz π [137] stało się silnym argumentem za symetrią typu d w związkach YBCO [153]. W wielu innych doświadczeniach tego typu uzyskiwano potwierdzenia zarówno istnienia symetrii d , jak i s , co potwierdzało, że w nadprzewodnikach wysokotemperaturowych mogą być realizowane oba typy sparowania singletowego. Powoduje to, że poszukiwania wyjaśnienia niestandardowych zachowań nadprzewodników wysokotemperaturowych w ramach konwencjonalnych teorii, a zwłaszcza uogólnionego modelu BCS ze słabym sprzężeniem nie są zasadne, gdyż wiele argumentów wskazuje, że mechanizm sprzężenia elektronowo-fononowego odgrywa także istotną rolę w nadprzewodnikach tlenkowo-miedziowych. Przekonanie to znalazło swoje odzwierciedlenie m.in. w modelu Andersona ze sprzężeniem Josephsona jako głównym mechanizmem nadprzewodnictwa [6, 7, 23], który obecnie nie jest już forsowany przez jego twórcę. Chociaż w modelu tym samo sprzężenie fononowe nie prowadzi do bardzo wysokiej temperatury krytycznej, to dzięki specyficznej elektrodynamice w kierunku prostopadłym do płaszczyzn, sparowanie ładunków staje się możliwe w znacznie wyższych temperaturach. Ponadto słaby efekt izotopowy zależny od stechiometrii związku, mała długość koherencji oraz anizotropia głębokości wnikania pola magnetycznego, które są ważnymi czynnikami przy wyborze modelu nadprzewodnictwa, dają się wyjaśnić na gruncie uogólnionego modelu typu BCS nadprzewodnika ograniczonego do płaszczyzny z anizotropowym parametrem porządku.

1.1.1. Wybrane koncepcje nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego

Bezpośrednio po odkryciu nadprzewodnictwa (1911 r.) badania niskotemperaturowe prowadzono przede wszystkim na pierwiastkach metalicznych. Okazało się, że 25 spośród nich staje się nadprzewodnikami, a ich temperatury krytyczne mieszczą się w przedziale od 0,003 K dla rodu do 9,50 K dla niobu. W późniejszych latach badano związki międzymetaliczne

A_3B , zwane związkami A15, wśród których sześć ma temperaturę krytyczną powyżej 17 K, a najwyższą temperaturę krytyczną 23 K ma związek Nb_3Ge stabilizowany małymi ilościami tlenu. Problem możliwości istnienia nadprzewodnictwa w temperaturach znacznie przekraczających 23 K rozważany był wiele lat przed odkryciem nadprzewodników wysokotemperaturowych (1987 r.). Dlatego w krótkim omówieniu wybranych koncepcji należy odnieść się także do tamtych koncepcji.

Nadprzewodniki wysokotemperaturowe charakteryzują się bardzo małą długością koherencji ξ_0 , która przeważnie przyjmuje wartości od 5 Å do 20 Å, a więc jest ona kilka rzędów mniejsza od długości koherencji w konwencjonalnych nadprzewodnikach, gdzie wartości jej wynoszą od 10^3 Å do 10^4 Å, np. w czystym aluminium $\xi_0 = 16\,000$ Å ($T_c = 1,4$ K), a w czystym niobie $\xi_0 = 380$ Å. Dla nadprzewodników tlenkowo-miedziowych długość koherencji w jednostkach stałej sieciowej a jest zawarta pomiędzy $3 \div 4$, np. dla $YBa_2Cu_3O_7$ wynosi 3,9 ($\xi_0 = 15$ Å, $a = 3,85$ Å), natomiast dla związków $La_2Sr_xCuO_4$ wartości te wynoszą ok. 9,3 ($\xi_0 = 35$ Å, $a = 3,78$ Å). Ta bardzo mała długość koherencji, która jest proporcjonalna do rozmiaru pary Coopera, leży u podstaw poszukiwania nowych modeli nadprzewodnictwa. W wielu z nich koncentrowano się na możliwości uzyskania małych długości koherencji w ramach kwazidwuwymiarowego modelu BCS ze słabym sprzężeniem oraz modyfikacjami polegającymi na wprowadzeniu anizotropowego widma energetycznego i anizotropowego oddziaływania parującego. Dla takich układów ξ_0 jako funkcja domieszkowania (zapełnienia pasma) osiąga wartości najmniejsze dla wartości domieszkowania, w których temperatura krytyczna T_c osiąga najwyższe wartości. Małe wartości długości koherencji wskazują na istnienie silnego sprzężenia, w którym przejście do stanu nadprzewodzącego jest wynikiem kondensacji Bosego–Einsteina par Coopera traktowanych jako bozony.

Mechanizm ekscytonowy. Z analizy teorii BCS wynika, że w przypadku fononowego mechanizmu nadprzewodnictwa temperatura krytyczna nie może przekraczać wartości $30 \div 40$ K. Z drugiej zaś strony wiadomo, że w układzie elektronowym mogą występować innego rodzaju wzbudzenia – wzbudzenia ekscytonowe. Wydaje się, że w grę powinny tu wchodzić

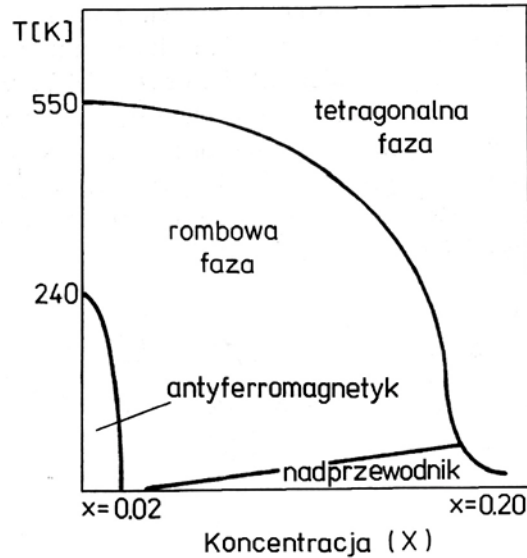
przede wszystkim wzbudzenia podłużne, których najbardziej znanym przykładem są drgania plazmowe (tzw. plazmony). Jeśli wzbudzenia tego typu istniałyby w odpowiednim zakresie częstości, to mogłyby one zastąpić fononowy mechanizm formowania się par elektronowych. Chodzi tu o to, by występowały one w obszarze wektora falowego $k \approx k_F$. Dla wzbudzeń typu ekscytonowego charakterystyczna częstość ω_e odpowiada energii ok. $0,1 \div 1$ eV, co daje charakterystyczną temperaturę $T_e \approx 10^3 \div 10^4$ K. Z otrzymanego oszacowania wynika, że już w przybliżeniu słabego sprzężenia można się spodziewać wysokich wartości w temperaturze krytycznej T_c . Istotnie, zastępując temperaturę Debye'a temperaturą T_e i kładąc $\lambda = 0,25$, na podstawie oszacowań teorii BCS, $T_c = T_e \exp(-1/\lambda)$, otrzymuje się, że $T_c = 180$ K. Bardziej precyzyjne oceny prowadzą do wniosku, że przy ekscytowanym mechanizmie nadprzewodnictwa $T_c \leq 300$ K [44]. Nie znaleziono jednak związku metalicznego z odpowiednim pasmem wzbudzeń ekscytonowych. Badane były także własności kwazijednowymiarowego elektronowo-ekscytonowego modelu, stosując perturbacyjną metodę słabego i silnego wiązania oraz techniki symulacyjne Monte Carlo w pośrednim obszarze sparowania. Stwierdzono wówczas, że dla pojedynczego elektronowo-ekscytonowego łańcucha istnieje możliwość dominacji korelacji parujących do stanu singletowego nad korelacjami gęstości fal spinowych (CDW) [68].

Mechanizm związany ze strukturalnym przejściem fazowym. Zakłada się, że w pobliżu temperatury przejścia strukturalnego występuje zjawisko mięknięcia mody (jednej z optycznych gałęzi fononowych), co powoduje zmniejszanie się charakterystycznej częstości fononowej ω . Prowadzi to wprawdzie do zmniejszania częstości Debye'a, ale jednocześnie zapewnia wzrost λ , które jest odwrotnie proporcjonalne do ω^2 . W rezultacie zwiększa się efektywna stała oddziaływania, co powinno powodować bardzo wyraźne podwyższenie temperatury krytycznej w stosunku do przypadku, w którym nie występuje przejście strukturalne. Wartość T_c zależy również od gęstości stanów na powierzchni Fermiego, a gęstość ta może ulec zmianie przy strukturalnym przejściu fazowym, co wynika z utworzenia się przerwy energetycznej na części powierzchni Fermiego. Jest to tak zwana częściowa *dielektryzacja* elektronów przewodnictwa. Jakkolwiek całkowita liczba

elektronów przewodnictwa pozostaje podczas tego procesu stała, to wzrost gęstości prowadzi do wzrostu T_c . Jeżeli dodatkowo uwzględnić, że przy przejściu strukturalnym mogą zachodzić zmiany stopnia utlenienia Cu, to otrzymuje się mechanizm bardzo wyraźnego podniesienia T_c . Mięknienie mody w pobliżu przejścia strukturalnego nie oznacza możliwości realizacji nadprzewodnictwa w dużej od niego temperaturowej odległości, i to również ze strony niskich temperatur. Można więc przypuszczać, że na tej drodze powstanie stan nadprzewodzący, realizowany tylko w wysokich temperaturach, a potem znikający podczas obniżania temperatury, co jednakże nie znajduje potwierdzenia.

Stan rezonującego wiązania walencyjnego – RVB. Pochodząca od Andersona [6, 7, 8] idea rezonujących wiązań walencyjnych (*resonating valence bond – RVB*) zakłada, w przeciwieństwie do teorii BCS, że elektrony oddziałują silnie. Gdy liczba elektronów jest równa liczbie atomów miedzi w kryształach, elektrony zapełniają wszystkie miejsca na powłokach elektronowych i substancja staje się tzw. izolatorem Motta–Hubbarda. Silne oddziaływania elektronów i stan Motta–Hubbarda prowadzą do porządku antyferromagnetycznego obserwowanego w La_2CuO_4 . W granicy słabej hybrydyzacji, związanej z obecnością jonów paramagnetycznych domieszek o małej koncentracji, oddziaływanie to przybiera postać wymiany Kondo, w której indukowane są korelacje wymienne pomiędzy spinami zlokalizowanych elektronów paramagnetycznych domieszek a spinami elektronów przewodnictwa [101]. Wprowadzenie domieszek dostarcza w rezultacie dziur, umożliwiając przepływ prądu.

Przyjmuje się, że powstanie dziur zmienia antyferromagnetyczną strukturę w stan rezonującego wiązania walencyjnego, w którym elektrony sąsiadujących ze sobą atomów sprzęgają się w tzw. singlety. W stanie RVB spin każdego z elektronów singletu jest średnio, przez połowę czasu, skierowany w dół, a przez pozostałą połowę w górę, przy czym oba spiny są stale przeciwnie skierowane. Zastępowanie elektronów dziurami, np. przez domieszkowanie, umożliwia przemieszczanie się dziur lub elektronów, a rezonujące spiny tworzące singlety rozpadają się i łączą. Ponieważ spiny elektronów tworzących singlet są w rezonansie, istniejącym w układzie dziurom nie można przypisać określonego spinu, przez co są one bozonami. Kondensacja



Rys. 1.1. Diagram fazowy układu $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ uzyskany za pomocą modelu RVB [8]

sacja tych bozonów prowadzi do nadprzewodnictwa. Takie podejście wyjaśnia brak efektu izotopowego.

Mechanizm rezonującego wiązania walencyjnego jest związany z wprowadzeniem do układu spinów czynnika zaburzającego porządek antyferromagnetyczny – tzw. frustracji. W przypadku płaskiej sieci trójkątnej z przeciwnymi oddziaływaniami spinów w węzłach nie istnieje możliwość antyferromagnetycznego uporządkowania spinów, co prowadzi do frustracji [149]. W temperaturze 0 K minimum energii odpowiada takiemu stanowi, w którym para spinów ustawionych antyrównolegle wymienia się miejscami. Dla płaskiej sieci kwadratowej, w węzłach której znajdują się spiny, stanem podstawowym jest antyferromagnetyczne uporządkowanie. Efekt frustracji w tym przypadku uzyskuje się po uwzględnieniu oddziaływania wymiany nie tylko z pierwszymi, ale również z drugimi sąsiadami.

Stan RVB, który jest mieszaniną singletowo sparowanych elektronów w różnych węzłach sieci, nie ma porządku dalekiego zasięgu. Wzbudzenia

stanu RVB, które mogą być trzech rodzajów, tj. fermionowe spinowe solitony zwane *spinonami*, bozonowe dziury zwane *holonami* obdarzone dodatnim ładunkiem elektronu i prawdziwe elektrony lub dziury, w poszczególnych fazach układu są złożeniem dwóch z nich. Model Andersona umożliwił uzyskanie diagramu fazowego dla $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ przedstawionego na rysunku 1.1, który jest zgodny z danymi doświadczalnymi [8].

Modele anizotropowe bazujące na modelu Hubbarda

Hamiltonian Hubbarda służy do opisu układów elektronów ściśle związanych z węzłami sieci krystalicznej. W takich układach oddziaływania można ograniczyć do kilku (1, 2 lub 3) najbliższych sąsiadów, dlatego rozważane sparowania w przestrzeni rzeczywistej mają swoje źródła właśnie w różnych sposobach wykorzystania modelu Hubbarda do opisu nadprzewodnictwa w strukturach tlenkowo-miedziowych. W formalizmie drugiego kwantowania dla układu jednopasmowego hamiltonian Hubbarda ma postać

$$H = \sum_{i,j,\sigma} t_{i,j} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{ij\sigma} \sum_{kl\sigma'} \langle ij|v|kl \rangle c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma'}^{\dagger} c_{l\sigma'} c_{k\sigma}, \quad (1.1)$$

gdzie parametr przeskoku

$$t_{ij} = t_{ji}^* = t(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) = - \int d\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r}) T(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r})$$

jest transformatą względem funkcji Wanniera $\phi_i(\mathbf{r})$ energii kinetycznej i oddziaływania z siecią, określonych w formalizmie pierwszego kwantowania, $T(\mathbf{r})$. Wyrażenie

$$\langle ij|v|kl \rangle = \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j^*(\mathbf{r}') v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \phi_k(\mathbf{r}') \phi_l(\mathbf{r}),$$

gdzie $v(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ jest oddziaływaniem dwucząstkowym, a $c_{i\sigma}^{\dagger}$ i $c_{i\sigma}$ to operatory anihilacji i kreacji cząstek w stanach opisywanych funkcjami Wanniera. Granice silnego i słabego sprzężenia odpowiadają odpowiednio warunkom $t_{ij} \ll \langle ij|v|kl \rangle$ oraz $t_{ij} \gg \langle ij|v|kl \rangle$.

Mechanizm bipolaronowy. W przypadku bardzo silnego sprzężenia elektronowo-fononowego, realizowanego przez lokalne drgania sieci krystalicznej, elektrony, które są zlokalizowane w węzłach sieci, tworzą układy związanego elektronu i deformacji sieci, tzw. polarony. Powstałe polarony określane jako małe polarony są przyciągane poprzez deformację sieci, co prowadzi do powstania bipolaronu (lub małego bipolaronu), tj. układu związanego dwóch polaronów o przeciwnych spinach, będącego odpowiednikiem pary Coopera w przestrzeni rzeczywistej [81]. W wąskim paśmie własności małych bipolaronów są identyczne z własnościami bozonów, co powoduje, że zachowanie się takich układów w fazie nadprzewodzącej (kondensacja Bosego–Einsteina) jest różne od przewidywanego przez model BCS [3, 129]. Wyjściowym hamiltonianem do opisu takiego układu jest hamiltonian Hubbarda z ujemną energią korelacji. W modelu tym w temperaturze $T = 0$ wszystkie elektrony są związane w pary zlokalizowane na węzłach sieci. Dla małych koncentracji par elektronowych wprowadza się, w przybliżeniu pola średniego, kwaziśrednie spełniające rolę parametru porządku, który zeruje się w temperaturze T_c przejścia w stan nadprzewodzący. Dokładna analiza modelu pokazuje, że dla przypadku zwiększonej koncentracji par elektronowych pojawia się periodyczne uporządkowanie ładunkowe, tzw. fale gęstości ładunku – CDW, mogące również współistnieć z porządkiem nadprzewodzącym. W czystej fazie CDW elektrony tworzące periodyczną strukturę ładunkową są dobrze zlokalizowane na węzłach sieci, co powoduje, że układ zachowuje się jak izolator.

Ponieważ wiele związków nadprzewodzących, np. typu A15, C15, fazy Chevrela, układy ciężkich fermionów i inne, wykazuje istnienie silnego sprzężenia d - i f -pasma, mechanizm bipolaronowy stał się inspiracją dla K.A. Müllera w poszukiwaniu nadprzewodników wysokotemperaturowych.

Wprowadzenie do opisu tzw. dużych bipolaronów (typu dysk), dla których efektywna (izotropowa) masa zależy od kształtu bipolaronu, zwiększyło zgodność wyznaczanych nadprzewodzących własności układu, a w szczególności temperatury przejścia oraz efektu izotopowego, z obserwowanymi w nadprzewodnikach wysokotemperaturowych [35].

Model Hirscha. W modelu zaproponowanym przez Hirscha [65, 66], a także niezależnie (i w tym samym czasie) przez Micnasa, Rannigera i Robaszkiewicza [107], gdzie ten sam mechanizm nazwano mechanizmem skorelowanego przeskoku, nośnikami ładunku są dziury, co występuje w większości rzeczywistych nadprzewodników tlenkowo-miedziowych, które przeskakują między węzłami sieci obsadzonymi jonami tlenu. Gdy dziur jest mniej niż węzłów, na których mogą się znajdować, stają się one mobilne. Dziura na jonie tlenu polaryzuje elektrony z zewnętrznej powłoki, jeśli przeskoczy na inny jon, to elektrony, które pozostają jeszcze przez pewien okres spolaryzowane, przyciągną inną dziurę z sąsiedztwa. Model ten we wstępnej fazie jest budowany dla elektronów, w którym oddziaływanie pochodzi od kulombowskich oddziaływań między elektronami. W modelu tym elektrony opisywane są funkcjami Blocha. Hirsch pokazał, że elektrony zapełniając stopniowo pasmo na początku zajmują stany, które są stanami wiążącymi sieć, a dopiero w fazie końcowej zajmowane są stany antywiązące, na których pojawia się oddziaływanie przyciągające. Dlatego nadprzewodnictwo występuje przy prawie całkowicie zapełnionym paśmie przewodnictwa i jest ono dziurowe, co oznacza, że nadprzewodnictwo w tym modelu jest wynikiem osłabienia stabilności sieci. Otrzymywany efektywnie potencjał parujący zależy od wektora falowego i jest anizotropowy.

Model t - J . Podstawą modelu jest mechanizm nadprzewodnictwa w zaproponowanym przez Andersona stanie RVB, oparty na efektach korelacji w płaszczyźnie CuO_2 [6, 8]. Hamiltonian dwuwymiarowego modelu t - J ma postać [28, 30, 76, 98]:

$$H = -t \sum_{i,j,\sigma} (c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + c_{j\sigma}^+ c_{i\sigma}) + J \sum_{ij} \left(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \frac{1}{4} n_i n_j \right), \quad (1.2)$$

gdzie \mathbf{S}_i jest operatorem spinu w i -tym węźle, przy czym

$$\mathbf{S}_i = \sum_{\alpha\beta} c_{i\alpha}^+ \sigma_{\alpha\beta} c_{i\beta}.$$

Pierwszy człon w hamiltonianie odpowiedzialny za oddziaływania dwucząstkowe jest równoważny hamiltonianowi Heisenberga dla antyferroma-

gnetyka, gdy $J > 0$. Stała J (całka wymiany w modelu Heisenberga) daje się wyrazić następująco:

$$J = \frac{4\tau_0^4}{U \epsilon_p^2} + \frac{4\tau_0^4}{2 \epsilon_p^3},$$

gdzie τ_0 jest amplitudą hybrydyzacji orbitali d i p , ϵ_p oznacza energię potrzebną do utworzenia dziury na orbitalu p , U wyraża energię odpychania kulombowskiego na węźle miedzi.

Efektywne oddziaływanie między bozonowymi dziurami, otrzymywane w ramach teorii BCS, w modelu t-J w kanale ładunku ma postać [170]:

$$V_0 \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} n_{i,-\sigma} - \sum_{ij\sigma} V_{ij} n_{i\sigma} n_{j,-\sigma}, \quad (1.3)$$

która prowadzi do d -falogo sparowania, gdy oddziaływanie na węźle jest odpychające ($V_0 > 0$), a oddziaływanie najbliższych sąsiadów przyciągające ($-V_{ij} < 0$). Taka postać oddziaływania zapewnia jego separowalność w przestrzeni odwrotnej.

Należy zaznaczyć, że hamiltonian (1.2), który zastosowano do opisu nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego, otrzymano przy udziale dwóch polskich badaczy – J. Spałka i A.M. Olesia, na długo przed odkryciem nadprzewodników wysokotemperaturowych [24, 140]. Prowadzone wówczas badania dotyczyły poszukiwania opisu przejścia antyferromagnetyk-paramagnetyk. Zasadniczym ich elementem było wykonanie pewnej szczególnej transformacji kanonicznej, tzw. kanonicznego rozwinięcia perturbacyjnego (por. [132]) w odniesieniu do hamiltonianu Hubbarda, w wyniku czego efektywny hamiltonian został otrzymany w postaci (1.2).

Kwazidwuwymiarowość nadprzewodników wysokotemperaturowych

Struktura krystaliczna nadprzewodników wysokotemperaturowych składa się z warstw (płaszczyzn) obsadzonych przez atomy CuO_2 . W pierwszym przybliżeniu oddziaływanie między momentami magnetycznymi zlokalizowanymi na atomach Cu można opisać za pomocą dwóch całek wymiany, tj. pierwszej opisującej oddziaływanie w warstwie

i drugiej opisującej oddziaływanie między warstwami. To, że druga całka wymiany jest znacznie mniejsza od pierwszej, powoduje, że oddziaływania między płaszczyznami są pomijane w wielu modelach, które traktują nadprzewodnik jako układ kwazidwuwymiarowy. Należy jednak pamiętać, że efekty międzywarstwowego *hoppingu* tudzież tunelowania par mają wpływ na sparowanie, oraz że mechanizm sprzężenia w trzecim wymiarze, którego natura ma charakter sprzężenia josephsonowskiego, stabilizuje fazę nadprzewodzącą [79, 108].

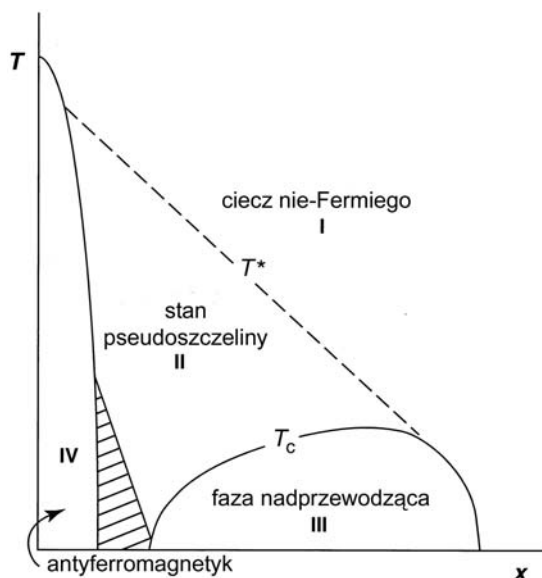
Przejście Kosterlitz–Thoulessa. Sprzężenie międzypłaszczyznowe, istniejące w niskich temperaturach powoduje, że nie obserwowane są zjawiska przewidziane dla układów ściśle dwuwymiarowych, związane z realizacją w układach niskowymiarowych innego typu porządku dalekiego zasięgu. W dwuwymiarowych układach staje się możliwy tzw. porządek topologiczny, który wiąże się z dopuszczalnymi defektami w przestrzeni parametru porządku. Jeżeli w układzie nie występują pojedyncze wiry, a tylko ściśle ze sobą związane pary wir–antwir, powodujące wyłącznie lokalne zaburzenie w przestrzeni parametru porządku, porządek topologiczny jest dalekiego zasięgu. Przejście do fazy wysokotemperaturowej – tzw. przejście Kosterlitz–Thoulessa [31], jest związane z rozrywaniem się par wir–antwir oraz pojawianiem się pojedynczych termicznie wzbudzanych wirów. Jeśli traktować stan singletowy nadprzewodzący jako fazę typu Kosterlitz–Thoulessa, to temperatura przejścia, w której następuje rozpad skorelowanego układu wir–antwir, zależy od oddziaływania między wirem i antywirem. Dlatego przejście fazowe Kosterlitz–Thoulessa w skończonych temperaturach do singletowego stanu nadprzewodzącego prowadzi do potęgowego zaniku korelacji parujących w wytworzonym domieszkowaniem stanie metalicznym [36, 108].

Koncepcja pseudoszczeliny. Ponieważ temperatura przejścia między stanami normalnym i nadprzewodzącym ujawnia wiele anomalnych własności zarówno w fazie normalnej, jak i nadprzewodzącej, których naturę można przypisać istnieniu niezależnych widm wzbudzeń dla ładunku i spinu, Anderson [9] określił ten kolektywny stan jako *kwantowy protektorat*.

W teorii BCS korelacje między elektronami w nadprzewodnikach sprawiają, że elektrony łączą się w tzw. pary Coopera. Są one wzbudzeniami w kryształach, mają właściwości bozonów (spin $S = 0$ lub 1), a ich energia leży poniżej energii Fermiego. Pary Coopera tworzą ciecz słabo oddziałujących par, która jest cieczą bozonową. Dlatego ciecz par Coopera, która nie podlega regule Pauliego, obsadza poziomy w sposób przewyższający gęstość stanów. Po przekroczeniu gęstości krytycznej par Coopera, w ustalonej temperaturze, następuje kondensacja Bosego–Einsteina. Jej przejawem w nadprzewodnikach jest zanik oporu elektrycznego oraz idealny diamagnetyzm. Prąd par Coopera płynie przez kryształ bez strat, gdyż pary Coopera tworzą stan koherentny. Występowanie jednej temperatury krytycznej T_c , oddzielającej obszar normalnej cieczy Fermiego od obszaru nadprzewodnictwa, powoduje, że w modelu BCS tworzenie się par Coopera i kondensacja Bosego–Einsteina BEC następują w tej samej temperaturze.

Nadprzewodnictwo wysokotemperaturowe występuje w materiałach o bardzo małej koncentracji nośników i wiąże się z silnymi fluktuacjami ładunku. Fluktuacje te sprawiają, że już w temperaturze $T^* > T_c$ pojawiają się nieoddziałujące lokalne pary Coopera, tworzące ciecz o właściwościach bozonowych, która dopiero w T_c tworzy kondensat Bosego–Einsteina. W zakresie temperatur $T_c < T < T^*$ występują zjawiska polegające na oscylacji stanów spinowych (fale gęstości spinowej – SDW) i na oscylacji stanów ładunkowych (fale gęstości ładunku – CDW) elektronów wędrujących. Jest to obszar pseudoszczeliny (pseudogap). Własności cieczy fermionów w stanie normalnym są związane z niejednorodnością rozkładu ładunku w kryształach. W obszarze pseudoszczeliny istnieje ciecz bozonów, występuje przerwa spinowa, a nie występuje przerwa ładunkowa obejmująca cały nadprzewodnik. Dlatego w tym obszarze pojawiają się skomplikowane struktury wykazujące obecność fal gęstości ładunku lub spinu. Zjawiska związane ze zmianą koncentracji dzielą płaszczyznę diagramu fazowego (rys. 1.2) na dwie części leżące odpowiednio w zakresie poddomieszkowanych (*underdoped*) oraz naddomieszkowanych (*overdoped*) stanów.

Obszar występowania nadprzewodnictwa $T_c > 0$ rozpoczyna się powyżej krytycznej koncentracji domieszkowania, po czym T_c rośnie ze



Rys. 1.2. Ogólny diagram fazowy nadprzewodnika wysokotemperaturowego w zależności od domieszkowania [9]

wzrostem x , osiągając wartość maksymalną przy pewnej optymalnej koncentracji, powyżej której następuje spadek temperatury T_c .

Głównym reprezentantem nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego jest związek $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, który jest złożonym tlenkiem o warstwowej strukturze płaszczyzn CuO połączonych łańcuchami miedziowo-tlenowymi. Dobór koncentracji tlenu x w łańcuchach pozwala na kontrolowane zmiany koncentracji nośników prądu płynących równolegle do płaszczyzn. Dzięki temu w YBCO można śledzić korelacje spinowe i ładunkowe w fazie uporządkowania antyferromagnetycznego dla $x < 0,5$ oraz w fazie nadprzewodzącej, gdy $0,5 < x < 1$.

W przedstawionym modelu parowania, gdy koncentracja nośników jest mniejsza od koncentracji optymalnej, silne korelacje w cieczy fermionów poniżej temperatury T^* tworzą ciecz bozonów, która z kolei ulega kondensacji Bosego–Einsteina w temperaturze T_c ($T_c < T^*$), tworząc nadprzewodzący kondensat obejmujący cały kryształ. Korelacje dwójkowe, które pojawiają się począwszy od temperatury T^* , zmieniają się z krótkozasięgowych

na obejmujące całą fazę nadprzewodzącą, gdy temperatura obniża się do T_c . Dla silnych oddziaływań istnieją dwa przejścia, między którymi realizowany jest stan pseudoszczeliny, poprzedzający sparowanie [168]. Pseudoszczelinę obserwuje się w słabo domieszkowanych tlenkach miedzi, w których wraz ze wzrostem domieszkowania maleje T^* , a T_c rośnie, doprowadzając przy optymalnym domieszkowaniu do zrównania się obu temperatur [14, 99]. Ponieważ małe domieszkowanie odpowiada małym gęstościom nośników, obszar ten zmierza do granicy kondensacji niezależnych bozonów. Zmniejszanie gęstości nośników oznacza obniżanie temperatury kondensacji, co prowadzi do wejścia (przy stałym oddziaływaniu) w obszar sparowania bez natychmiastowej kondensacji. Z kolei w magnetycznie poddomieszkowanych nadprzewodnikach złożoność obserwowanych zjawisk prowadzi do coraz bardziej złożonych interpretacji ich zachowań. Zgodnie z ideą kwantowych protektoratów prawie antyferromagnetycznej cieczy Fermiego, na diagramie fazowym należy wyróżnić dwa obszary, tj. słabej i silnej pseudoszczeliny z wyraźnie zaznaczonym przejściem, zdeterminowane odpowiednio przez maksimum w jednorodnej, zależnej od temperatury podatności oraz przez stopień relaksacji spinowej sieci [124] (rys. 1.2).

W zakresie dużych koncentracji nośników i słabych oddziaływań, fluktuacje nośników pomijają się, a obie temperatury T^* i T_c są równe. Dlatego tworzeniem się par Coopera i pojawienie się nadprzewodzącego kondensatu następują równocześnie. Jest to obszar stosowalności teorii BCS [141, 145].

Przejście od granicy silnego sprzężenia, tj. tworzenia się i kondensacji bozonów, do granicy słabego sprzężenia z niestabilnością Coopera prowadzącą bezpośrednio do nadprzewodnictwa, chociaż ujawnia różne zachowania się układu nie ma charakteru przejścia fazowego i jest to tzw. *crossover* [25]. Dowodzi to jednolitej natury zjawiska nadprzewodnictwa. Nadprzewodniki tlenkowo-miedziowe są układami realizującymi się w pośrednim zakresie omawianych zjawisk, na to wskazują takie ich charakterystyki, jak długość koherencji, gęstość nośników, czy umiarkowane relacje między temperaturami T_c , T^* i T_F , których oszacowania wynikają z wykresów Uemury [158].

1.1.2. Podejścia oparte na scenariuszu van Hove'a

Mechanizm nadprzewodnictwa w nadprzewodnikach wysokotemperaturowych nie został dotychczas w pełni wyjaśniony, zdobyta wiedza pozwala

przewodników wysokotemperaturowych na podstawie modeli nadprzewodnictwa opisanych efektywnym hamiltonianem, gdzie oddziaływanie w kanale parującym jest rozpatrywane w ramach teorii BCS. Zasadniczy nurt tych badań, zwany scenariuszem van Hove'a, który dotyczy zakresu dużych koncentracji nośników, tj. naddomieszkowania, wiąże się z uwzględnieniem, w zależności od energii kwazicząstek gęstości stanów $N(\xi)$, osobliwości (van Hove'a *singularity*) na poziomie Fermiego. W rozważanych modelach istnienie takiej lokalnej, gwałtownej zmiany (wzrostu) gęstości stanów prowadzi do wzrostu temperatury przejścia T_c , co wskazuje na trafność podejścia. Podstawą rozważań jest sformułowany dla kwazicząstek fermionowych (elektronów lub dziur) efektywny hamiltonian typu BCS, z charakterystycznym dla danego związku widmem wzbudzeń jednocząstkowych oraz anizotropowym oddziaływaniem w kanale parującym, którego medium wiążącym cząstki w pary Coopera są ogólnie wirtualne bozony. W rozpatrywanych modelach nadprzewodniki wysokotemperaturowe są stanem metalicznym realizowanym w wąskim paśmie, ale aby przyjrzeć się ich odmiennej naturze dopuszcza się, że mogą być one traktowane jako bliskie odpowiedniemu zlokalizowanemu stanowi Motta, jak w przypadku metali ziem rzadkich lub aktywnowców.

Badania własności nadprzewodników opisanych efektywnym hamiltonianem są oparte na standardowym formalizmie średniego pola z zastosowaniem matsubarowskich funkcji Greena [39] lub metodzie Bogolubowa według konstrukcji aproksymującego hamiltonianu, która zapewnia, że wyznaczony potencjał termodynamiczny dąży do potencjału termodynamicznego efektywnego hamiltonianu w granicy termodynamicznej ($N, V \rightarrow \infty, N/V = \text{const}$). W metodzie Bogolubowa równanie na szczelinę oraz wyrażenia określające liczbę cząstek, prąd cząstek i inne stanowią pochodne funkcjonalne energii swobodnej [18, 48]. W przypadku silnego wiązania formalizm funkcji Greena prowadzi do równań Eliashberga. Można też posłużyć się równaniami Bogolubowa–de Gennesa. Oba podejścia, podobnie jak przybliżenie słabego wiązania, pozwalają wyznaczyć samozgodne równanie na szczelinę, która może przyjmować złożoną postać [4, 17, 64, 91, 103, 126, 127, 162, 172]. Do wyznaczania widma wzbudzeń (relacji dyspersji) stosuje się podejścia ciasnego wiązania, uwzględniające dwuwymiarową strukturę pasmową nadprzewodzących związków, wybraną

zgodnie z wynikami pomiarów fotoemisji i przybliżeniem lokalnej gęstości (LDA). W stosowanych przybliżeniach uwzględnia się jedynie przeskoki do kilku najbliższych sąsiadów. Najczęściej stosuje się model jednopasmowy na sieci kwadratowej, w którym uwzględnia się jeden orbital na jednostkę CuO_2 [13, 20, 21, 61, 135, 136, 170]. Ale istnieją także inne podejścia wielopasmowe, w których uwzględnia się cztery, sześć lub osiem ortogonalnych orbitali w warstwie na jednostkę CuO_2 [118, 147].

Metoda Eliashberga. Zastosowanie formalizmu funkcji Greena do rozważania zagadnienia nadprzewodnictwa, tj. do układu cząstek lub kwazicząstek oddziałujących w kanałach cząstka–dziura i cząstka–cząstka (oddziaływanie parujące), prowadzi do otrzymania samozgodnej formuły dla energii własnej stanu nadprzewodzącego wyrażonej w notacji macierzy Nambu, gdzie część diagonalna odpowiada renormalizacji operatora masowego (energii własnej) stanu normalnego, a część pozadiagonalna pozwala uzyskać równanie na nadprzewodzącą szczelinę energetyczną. Aby rozwiązać otrzymany zespół równań, stosuje się rozwinięcia perturbacyjne ze względu na stałe parametry oddziaływania w obu kanałach. W przypadku słabego wiązania wystarczy ograniczyć się do liniowych wyrazów rozwinięcia, wówczas rozważane równania stają się niezależne, co odpowiada modelowi BCS. W przypadku silnego sprzężenia mamy do czynienia z równaniami Eliashberga, dla których potencjał parujący pośredniczących bozonów (fononów Einsteina lub fluktuacji spinowych) jest zależny od struktury w przestrzeni pędów. W rozważaniach tlenkowo-miedziowych nadprzewodników wysokotemperaturowych do równań Eliashberga należy dołączyć wyrażenie określające ustalone wypełnienie pasma, aby właściwie wyjaśnić ubytek symetrii cząstka–dziura w oddziałującym układzie. Zastosowanie metody Eliashberga do układów nieizotropowych o dowolnym widmie wzbudzeń jednocząstkowych wymaga znajomości potencjału parującego g^2P w zależności od różnicy pędów i różnicy matsubarowskich częstości uczestniczących fermionów oraz postaci widma wzbudzeń $\xi(\mathbf{k})$. Zastosowanie scenariusza van Hove’a pozwala w równaniach Eliashberga, po uwzględnieniu gęstości stanów jako funkcji energii, przejść do całkowania po energii. Należy zauważyć, że schemat ten odnosi się do wszystkich

równań Eliashberga, co powoduje, że osobliwości van Hove'a występujące w gęstości stanów pojawiają się w wyrażeniu na potencjał parujący.

Szczegółowe rozważania numeryczne, dotyczące temperatury przejścia T_c oraz wartości wykładnika efektu izotopowego α , wykonano dla następujących podejść: silnego wiązania ograniczonego do powierzchni Fermiego, silnego wiązania i dokładnych równań Eliashberga oraz słabego wiązania opartego na modelu BCS, wykorzystujące metodę scenariusza van Hove'a, zostały przeprowadzone w pracach [126, 127]. Badane układy to rodzina miedziowo-tlenowych związków z dwiema ustalonymi postaciami relacji dyspersji wyznaczonymi dla dwuwymiarowego modelu ciasnego wiązania oraz dwoma formami potencjału parującego prowadzącymi do s -falowego sparowania, gdy bozonami pośredniczącymi są fonony Einsteina, lub d -falowego sparowania, gdy bozonami pośredniczącymi są antyferromagnetyczne fluktuacje spinowe. Taki wybór relacji dyspersji powoduje, że w gęstości stanów pojawia się osobliwość logarytmiczna [67]. We wszystkich trzech podejściach oraz rozważanych przypadkach największy wzrost T_c obserwuje się, gdy osobliwość van Hove'a leży w bliskim sąsiedztwie poziomu Fermiego. Jednakże silny wzrost T_c wywołany w podejściu słabego wiązania przez osobliwości van Hove'a jest znacznie pomniejszony przez efekty silnego wiązania. Ponadto rozwiązania otrzymane dla podejścia słabego wiązania ujawniają silny wpływ mocy osobliwości van Hove'a na T_c i istnienie uniwersalnego oddziaływania parującego w badanych związkach, podczas gdy obliczenia wykonane dla silnego wiązania wykazują zredukowaną wrażliwość T_c na osobliwości i ich moc, a zatem nie wspierają argumentów, że to efekty struktury pasmowej mogą wyjaśnić duże wartości T_c . Dlatego jeżeli osobliwości van Hove'a są odpowiedzialne za obserwowany wzrost T_c , będą one wchodzić do rozwiązań poprzez poprawki perturbacyjne pochodzące od oddziaływań w obu kanałach lub efekty wielopasmowe. W podejściu silnego wiązania ograniczonego do powierzchni Fermiego w przypadku zapełnienia pasma z dala od osobliwości wartości T_c są zbieżne z otrzymanymi dla ścisłych równań silnego wiązania. Gdy zapełnienie pasma zbliża się do osobliwości, wówczas temperatura T_c wykazuje bardzo gwałtowny wzrost, który pojawia się także na krawędzi zapełnionego pasma, co stanowi niefizyczny rezultat. Podejście to można traktować jako konsekwencję twierdzenia

Migdała, zgodnie z którym w konwencjonalnych nadprzewodnikach, gdzie pośredniczą fonony, wolno wszystkie wielkości ograniczyć efektywnie do powierzchni Fermiego.

Z przytoczonych rozważań wynika, że gdy w podejściu stosuje się ściśle równania Eliashberga, nie ma obserwowanych wartości T_c , a ich lepsze dopasowanie może się wiązać z koniecznością wyjścia poza teorię Eliashberga, której podstawą jest samozgodne wyznaczenie energii własnej nadprzewodnika w przybliżeniu Focka.

W rozważaniach opartych na podejściu silnego wiązania Eliashberga nie należy pomijać tego, że poprawki wyższego rzędu są redukowane przez efekty czasu życia, ale nie eliminuje to wzrostu temperatury T_c , który zachodzi, gdy osobliwości van Hove'a zbiegają się z poziomem Fermiego [67].

Rozszerzony scenariusz van Hove'a. W scenariuszu van Hove'a, który stanowi rozszerzenie formalizmu BCS, osobliwości w gęstości stanów wynikają z własności stanów energetycznych kwazicząstek. Uwzględnienie w równaniu na szczelinę oraz innych równaniach określających parametry układu gęstości stanów zawierającej osobliwości, prowadzi do rezultatów zbieżnych z otrzymywanymi eksperymentalnie dla nadprzewodników wysokotemperaturowych. Rozważania, które dotyczą istoty scenariusza van Hove'a i jego rozszerzenia w przypadku układów z anizotropowym oddziaływaniem parującym, opracowane metody analityczne oraz otrzymane wyniki zaprezentowano w kolejnych rozdziałach.

W badaniach dotyczących nadprzewodnictwa oddziaływanie kwazicząstek w osobliwej kwazidwuwymiarowej cieczy Fermiego (zwanej także cieczą nie-Fermiego), uwzględniające anizotropowe parowanie w kanale ładunku, można przyjąć w postaci

$$V(\mathbf{k} - \mathbf{k}') = V_L \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} - V_0 - V_1 [\cos(k_1 - k'_1) + \cos(k_2 - k'_2)], \quad (1.4)$$

gdzie pierwszy człon $V_L \geq 0$, odpowiadający dalekozasięgowemu i jednorodnemu (na jednostkowym obszarze) oddziaływaniu odpychającemu w przestrzeni rzeczywistej, dyskryminuje w przestrzeni odwrotnej obsadzanie stanów z tymi samymi pędami. W granicznym przypadku, gdy $V_L \rightarrow \infty$, w osobliwej cieczy Fermiego stany z tym samym pędem mogą być obsadzone co najwyżej pojedynczo [160]. Istnienie takiego

oddziaływania wykluczającego podwójne obsadzenie stanów w przestrzeni pędów prowadzi do niezerowej wartości energii wiązania pary począwszy od $T_M > T_c$. W wyniku obniżenia temperatury do T_c następuje zgodna z teorią Bosego i Einsteina kondensacja; w układzie realizowany jest koherentny stan nadprzewodzący [49, 50]. Zmniejszanie wartości V_L tego oddziaływania przeprowadza układ do obszaru stosowalności teorii BCS. Można zatem uważać, że przypadek $V_L > 0$ odpowiada zakresowi poddomieszkowania, podczas gdy przypadek $V_L = 0$ pokrywa się z zakresem naddomieszkowania. Stan układu między temperaturą T_c i T_M , w której mogą istnieć pary, ale nie istnieje kondensat, jest zatem stanem pseudoszczeliny. W zależności od wartości względnej V_0 i V_1 , gdy $V_0 > 0$ i $V_1 > 0$, poniżej T_c w układzie jest realizowany stan nadprzewodzący o symetrii s , gdy $V_0 \gg V_1$, lub o symetrii d , gdy $V_0 \ll V_1$.

Model Balseiro–Falicova. Odmienne rozszerzenie scenariusza van Hove’a odnosi się do zakresu otwarcia pseudoszczeliny w poddomieszkowanych związkach i jej ewolucji w nadprzewodzącą szczelinę ze wzrostem domieszkowania. W modelu Balseiro–Falicova [104] rozważa się konkurujący parametr porządku (całkowitą szczelinę), osiągający maksimum w punkcie $(\pi, 0)$ strefy Brillouina (relacja dyspersji określona jest w odniesieniu do modelu ciasnego wiązania) w postaci

$$\Delta_t = \sqrt{\Delta_{\mathbf{k}}^2 + G_{\mathbf{k}}^2},$$

gdzie $\Delta_{\mathbf{k}}$ jest s -falową nadprzewodzącą szczeliną, $G_{\mathbf{k}}$ jest szczeliną fal gęstości ładunku.

W podejściu tym osobliwość van Hove’a jest zakotwiczona blisko poziomu Fermiego. Efekt ten jest związany z tzw. brzegową osobliwością gęstości stanów, gdzie zwiększoną gęstość stanów obserwuje się na obszarze powierzchni Fermiego graniczącym ze szczeliną $G_{\mathbf{k}}$. Wraz ze wzrostem szczeliny resztkowa powierzchnia Fermiego przesuwa się w kierunku punktów związanych z osobliwością van Hove’a i na bardzo małym obszarze powierzchni Fermiego współistnieją dwie osobliwości [10, 25]. Dlatego szczelina związana z falami gęstości ładunku podwyższa temperaturę przejścia T_c w przypadku sparowania izotropowego. W przypadku sparowania typu d wzrost T_c zapewnia szczelina fal gęstości spinu.

Pseudoszczelina może ujawnić się w gęstości stanów, prowadząc do zmniejszenia jej wartości wokół poziomu Fermiego, które zwiększa się wraz z obniżaniem się temperatury [36]. Faza pseudoszczeliny może być także fazą antyferromagnetyczną lub fazą fluksów, która jest postacią dynamicznej fali gęstości ładunku, albo fazą stripów, tj. o budowie typu wstążki (tasiemki lub paska), która jest kombinacją dwóch podanych faz.

Faza stripów powstaje w wyniku sparowania pojedynczej jednowymiarowej wstążki z dwuwymiarowym stanem RVB tła za pośrednictwem jednocząstkowych procesów przeskoku. W fazie normalnej (niekoherentnej) prowadzi to do powstania szczeliny spinowej i stan pseudoszczeliny zostaje wywołany w sektorze wstążek spinów. W fazie nadprzewodzącej natomiast istnienie ogólnej koherencji związanej ze sparowaniem przyczynia się do otwarcia nadprzewodzącej szczeliny w sektorach spinowym i ładunkowym [94, 164]. Koncepcja stripów do zinterpretowania diagramu fazowego została także wykorzystana w ujęciu stripów polaronowych i bipolaronowych [34].

Podejścia numeryczne. Scenariusz van Hove'a stanowi analityczną metodę badania modeli nadprzewodnictwa, która jest wspomagana obliczeniami numerycznymi. W przypadku złożonych struktur widma wzbudzeń i oddziaływania parującego, metody analityczne stają się silnie złożone. Zastosowanie czysto numerycznych metod obliczeniowych, zwłaszcza metody kwantowej Monte Carlo symulacji numerycznej, pozwala wyznaczyć dla ustalonych mikroskopowych parametrów układu, wielkości charakteryzujące układ, takie jak: temperatura krytyczna i gęstość stanów oraz pojemność cieplną, głębokość wnikania i amplitudę szczeliny energetycznej w zależności od temperatury [30, 33, 148]. Zgodność otrzymanych rezultatów z danymi eksperymentalnymi pozwala weryfikować podstawy modelu [128, 176, 177].

Przedstawione informacje o stanie teorii nadprzewodników wysokotemperaturowych pokazują jedynie jak bardzo problem ten jest złożony. Istnieje jeszcze wiele innych zagadnień oraz związanych z nimi wielkości, które są przedmiotem badań teoretycznych nadprzewodników wysokotemperaturowych. W większości z nich stosuje się rozwinięty model Hubbarda, uwzględniający szeroką gamę oddziaływań lokalnych (w węzle i z bliskimi sąsiadami), pośrednich (słabych i silnych korelacji), elektrostatycznych,

spinowych (np. pseudospinu) i innych. Badania te pozwalają wyznaczyć takie wielkości, jak: długość koherencji, głębokość wnikania pola magnetycznego, magnetyczne pola krytyczne i prądy krytyczne, wykładniki krytyczne, a także określić własności struktury sieci, istnienie dalekozasięgowego porządku, stabilność możliwych stanów [108]. Dlatego badania teoretyczne oparte na scenariuszu van Hove'a, które pozwalają częściowo wyjaśnić niektóre charakterystyki i własności nadprzewodników wysokotemperaturowych, dobrze wpisują się w wielowątkowy nurt badań. Genezy scenariusza van Hove'a należy szukać jeszcze przed odkryciem nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego. Już w latach siedemdziesiątych [88, 115, 120] zwrócono uwagę na gwałtowne zmiany elektronowej gęstości stanów w pobliżu poziomu Fermiego w międzymetalicznych związkach typu A_3B (inaczej β -wolframu, czyli: A_3B ($A = V, Nb$; $B = Si, Ge, Al, Ga, Sn$)). Z faktem tym powiązano wysoką temperaturę przejścia fazowego, w porównaniu z czystymi nadprzewodzącymi metalami. Już wówczas w pracach teoretycznych przewidywano nie tylko zwiększenie temperatury krytycznej, ale również jej obniżanie związane z postacią fluktuacji gęstości stanów. W pracach [88, 115, 120] przedstawiono obliczenia, w których korzystano z podanego przez Eliashberga równania uwzględniającego wpływ zmiany elektronowej gęstości stanów na temperaturę krytyczną. Pokazano również [88], że konkretna postać gęstości stanów $N(\xi)$ nie ma wpływu na kształt funkcjonału $\delta T_c / \delta N(\xi)$ (wariacja temperatury krytycznej po funkcji gęstości stanów), który jest uniwersalną funkcją ξ/T_c (ξ jest energią mierzoną od poziomu Fermiego). Zwrócono również uwagę na to, że zmienna gęstości stanów wymaga innego określenia dla występującego w teorii BCS bezwymiarowego parametru oddziaływania parującego $\lambda = N(0)V$. Postać fluktuacji została zaproponowana w kolejnych pracach [110, 131], to pik lorentzowski i osobliwość trójkątna. Odmienną niż w teorii BCS postać elektronowej gęstości stanów zaczęto wiązać z innymi zmianami niż tylko podwyższona temperatura krytyczna ($T_c \sim 20$ K), ale także z takimi, jak np. zależność podatności magnetycznej od temperatury oraz niestabilność struktury krystalograficznej. Zapoczątkowało to poszukiwania teoretyczne istnienia odpowiednich fluktuacji gęstości stanów. W latach osiemdziesiątych, jeszcze przed odkryciem nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego [67], takie fluktuacje powiązano z teorią

stworzoną przez van Hove'a [159]. Van Hove sklasyfikował osobliwości mogące teoretycznie istnieć w elektronowej gęstości stanów w przypadku dwu- i trójwymiarowego kryształu oraz pokazał, że pewne zaskakujące właściwości rozpatrywanego układu mogą być związane z istnieniem tego typu osobliwości. W 1986 roku Hirsch i Scalapino rozważali dwuwymiarowy model Hubbarda na sieci kwadratowej, uwzględniając oddziaływania przyciągające pomiędzy najbliższymi i kolejnymi najbliższymi sąsiadami oraz zaniedbując oddziaływania elektronowe. Rozwiązanie takiego prostego modelu prowadziło do otrzymania takiej postaci energii, która wykazywała osobliwość typu logarytmicznego, określanej według klasyfikacji van Hove'a mianem punktu siodłowego. Za pomocą metody kwantowych Monte Carlo symulacji pokazano, że tego typu osobliwość może być odpowiedzialna za podniesienie temperatury krytycznej. Przewidziano również możliwość otrzymania wyższej niż dotychczas obserwowano temperatury przejścia. Lata dziewięćdziesiąte wraz z eksperymentalnym odkrywaniem nowych materiałów nadprzewodzących przyniosły obszerny rozwój opisanej teorii. Dwuwymiarowy lub kwazidwuwymiarowy charakter nadprzewodników wysokotemperaturowych potwierdzono eksperymentalnie i powiązano to z istnieniem płaszczyzn miedziowo-tlenowych CuO_2 . Podjęto też próbę zmodyfikowania teorii BCS [103] przez zastąpienie stałej gęstości stanów postacią mającą osobliwość typu logarytmicznego. Taki model zaczęto nazywać scenariuszem van Hove'a [20, 21, 103]. Proste wstawienie tak skonstruowanej funkcji do równania na szczelinę pozwoliło podać formułę na temperaturę krytyczną $T_c \sim \exp(-1/\sqrt{\lambda})$, znacznie różniącą się od typowego rezultatu przewidzianego przez teorię BCS, $T_c \sim \hbar\omega_D \exp(-1/\lambda)$, gdzie λ jest parametrem opisującym oddziaływanie elektron-fonon. Takie oszacowanie temperatury krytycznej pozwoliło z kolei podnieść jej przewidywalną wartość do około 100 K. Eksperymentalnie potwierdzona zmiana wartości temperatury w takich nadprzewodnikach, jak np. $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ wraz ze zmianą domieszkowania x , została powiązana z przesuwaniem się osobliwości względem poziomu Fermiego. Ten sam prosty model pozwolił wyjaśnić mały efekt izotopowy [154]. Pokazano, że kiedy temperatura wzrasta wraz ze wzrostem wartości gęstości stanów na poziomie Fermiego maleje wartość współczynnika izotopowego. Podobne obliczenia zostały wykonane dla nadprzewodnika typu BCS z dodaną logarytmiczną

osobliwością [47], gdzie policzono wartość współczynnika $\mathcal{R}_1 \equiv 2\Delta(0)/k_B T_C$ oraz skok ciepła właściwego. Pokazano również, że w takim modelu najwyższe temperatury krytyczne uzyskuje się, kiedy osobliwość leży dokładnie na poziomie Fermiego. Uznano jednak, że ten model, który potrafi dobrze wytłumaczyć dużą wartość T_c , nie jest wystarczający do wyjaśnienia słabego efektu izotopowego i dużej wartości współczynnika \mathcal{R}_1 . Innym ważnym kryterium w badaniach zgodności teorii z eksperymentem, oprócz wartości temperatury krytycznej i współczynnika \mathcal{R}_1 , są pozostałe charakterystyczne współczynniki: $\mathcal{R}_2 \equiv \Delta C(T_c)/C_N(T_c)$, gdzie $\Delta C(T_c) = C_S(T_c) - C_N(T_c)$ jest skokiem ciepła właściwego między fazami nadprzewodzącą i normalną w temperaturze przejścia oraz $\mathcal{R}_3 \equiv H_c(0)/\sqrt{N(0)\Delta(0)}$, gdzie $H_c(0)$ oznacza krytyczne pole magnetyczne. Współczynniki \mathcal{R}_i , $i = 1, 2, 3$, noszą nazwę uniwersalnych współczynników BCS i dla nadprzewodnika typu BCS są stałe, a ich wartości wynoszą odpowiednio: $\mathcal{R}_1 = 3,52$, $\mathcal{R}_2 = 1,43$ oraz $\mathcal{R}_3 = 2\sqrt{\pi}$ [13].

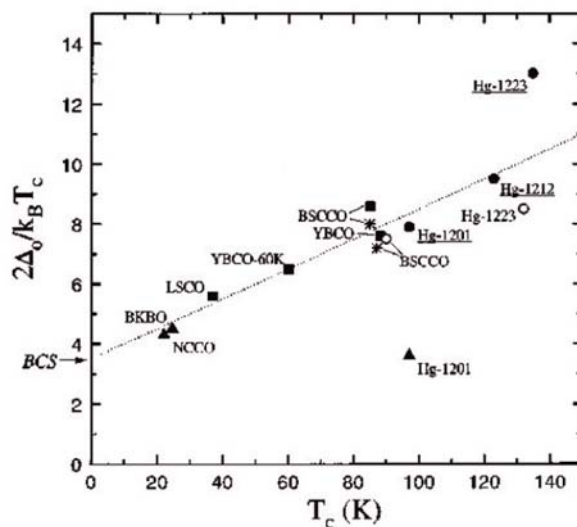
Wprowadzenie fluktuacji gęstości stanów do równania na szczelinę zmienia również wartości tych parametrów, jednak nie na tyle, aby porównać je z wartościami otrzymywanymi dla nadprzewodników wysokotemperaturowych. Aby poprawić otrzymane rezultaty, należy uwzględnić także inne efekty. Sukcesy takiego podejścia skłoniły do odmiennego spojrzenia na oddziaływanie pomiędzy elektronami [103]. Istnienie osobliwości w pobliżu poziomu Fermiego powinno wskazywać na silne oddziaływanie między parującymi elektronami w tym rejonie. Należałoby zatem podzielić nośniki na dwie grupy, tj. te które są silnie zlokalizowane w pobliżu poziomu Fermiego i pozostałe, mające stałą wartość gęstości stanów. Jednakże ten stan rzeczy nie pozwala na tak proste jak w teorii BCS ujęcie problemu nadprzewodnictwa, dlatego też niektórzy badacze zaczęli odchodzić od tej teorii.

W ostatnich latach dużym zaufaniem w wyjaśnianiu zjawisk w nadprzewodnikach wysokotemperaturowych cieszy się scenariusz van Hove'a (van Hove Scenario, VHS) [105], u którego podstaw leży założenie, że za odmiennie własności nadprzewodników wysokotemperaturowych są odpowiedzialne osobliwości gęstości stanów. Ten model próbuje odpowiedzieć na pytanie, jaka jest fizyka oddziałujących elektronów, zmodyfikowana obecnością osobliwości van Hove'a. Współczesne teorie

są zgodne co do możliwości stosowania scenariusza van Hove'a z osobliwościami w pobliżu poziomu Fermiego. Początkowo scenariusz van Hove'a był stosowany w odniesieniu do układów ze sparowaniem typu s , dla których parametr porządku jest izotropowy. Stosując to samo podejście do układów ze sparowaniem typu d [116], gdzie parametr porządku jest anizotropowy, zwrócono jednakże uwagę na jakościową zmianę rozpraszania pomiędzy cząstkami. W konwencjonalnych układach metalicznych, w których może być realizowany stan nadprzewodzący, rozpraszanie pomiędzy cząstkami ma złożony charakter. W przypadku stosowania scenariusza van Hove'a rozpraszanie rozważanych kwazicząstek jest opisywane według reguł stosowanych w formalizmie cieczy Fermiego. Wyniki badań prezentowanych w dalszej części pokazują, że stosowanie scenariusza van Hove'a do układów z anizotropowym parametrem porządku wymaga zasadniczej jego modyfikacji. Niemniej jednak opracowany formalizm rozszerzonego scenariusza van Hove'a wskazuje na możliwość otrzymania zunifikowanego podejścia do badania nadprzewodników nowej i starej generacji.

1.2. Nadprzewodniki nowej generacji

Nadprzewodniki wysokotemperaturowe, dla których temperatura przejścia może osiągać wartość rzędu 100 K, mają charakterystyczne miedziowo-tlenowe płaszczyzny CuO_2 , w których realizowany jest czysty stan singletowy o symetrii s lub d . W monokryształach związków YBCO, w których mogą współistnieć dwa typy sparowania singletowego s i d , można wyróżnić, oprócz płaszczyzn CuO_2 , także łańcuchy CuO , w których może się pojawić nadprzewodnictwo o innej symetrii. Domieszkowanie tlenem zmienia strukturę łańcuchów, lokując w nich dodatkowe atomy tlenu, które z kolei ściągają elektrony z płaszczyzn CuO_2 i powodują powstanie pasma dziurowego. Dlatego nadprzewodnictwo, które jest realizowane w miedziowo-tlenowych płaszczyznach, ma charakter dziurowy i w większości nadprzewodników wysokotemperaturowych przewodzą dziury z nielicznymi wyjątkami, np. $\text{Nd}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-\delta}$. Cechą charakterystyczną tych związków jest to, że pojawienie się pasma przewodnictwa, a w konsekwencji możliwość powstania stanu nadprzewodzącego i osiąganie maksy-

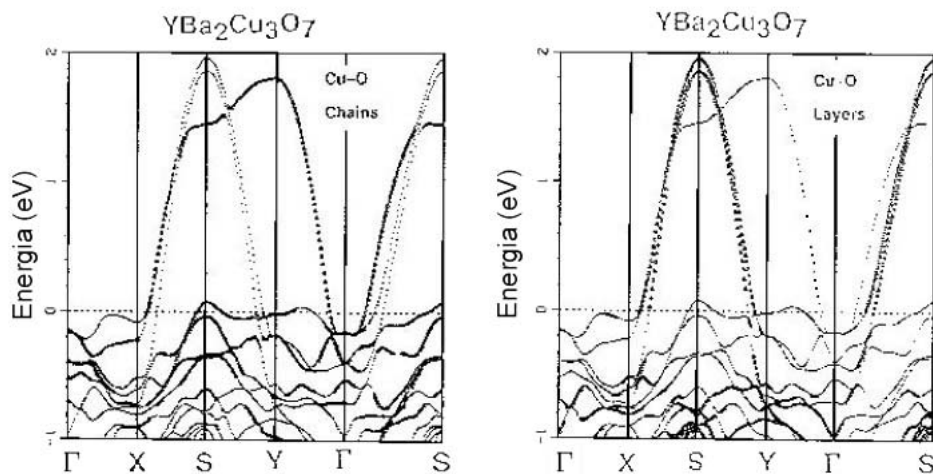


Rys. 1.3. Zależność współczynnika \mathcal{R}_1 od temperatury przejścia T_c opublikowana w [163]. W teorii BCS $\mathcal{R}_1 = 3,52$

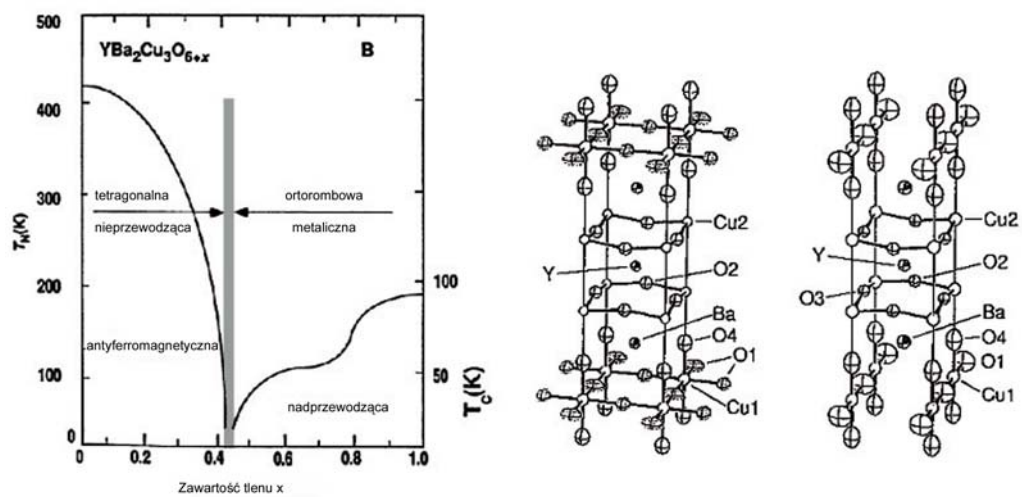
malnych wartości T_c , wynika z dobrym oszacowaniem z ich relacji stechiometrycznych [51]. Omawiane związki, oprócz wysokich wartości temperatury przejścia fazowego, mają także wiele innych wyróżniających je własności. Na rysunku 1.3, pochodzącym z pracy [163], przedstawiono wartości współczynnika $\mathcal{R}_1 = 2\Delta(0)/T_c$ w zależności od T_c dla wybranych związków nadprzewodzących.

1.2.1. YBCO

Związek $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$ był pierwszym nadprzewodnikiem, w którym stwierdzono temperaturę krytyczną wyższą od temperatury wrzenia ciekłego azotu, 77 K. Chociaż został on otrzymany w formie ceramicznych pastylek, dziś już istnieją monokryształy. Związek o wzorze stechiometrycznym $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, gdy $0 \leq \delta < 0,6$, oznaczany w skrócie YBCO lub jego odmiany $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (Y-124) i $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3,5}\text{O}_{7,5-\delta}$ (Y-123, 5) należą do grupy najbardziej znanych nadprzewodników wysokotemperaturowych.



Rys. 1.4. Struktura pasmowa YBCO [80, 121]



Rys. 1.5. Schematyczny diagram fazowy związku YBCO oraz jego struktura krystalograficzna [80, 122]

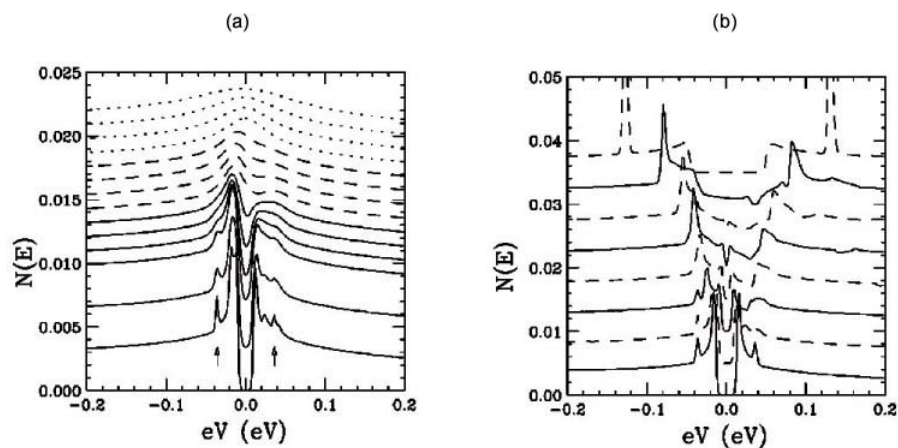
Pomiary fotoemisji wykonane dla takich materiałów potwierdzają istnienie osobliwości gęstości stanów odpowiadającej spłaszczeniu powierzchni Fermiego w pobliżu punktu Y. Tę osobliwość, zwaną rozwiniętą osobliwością van Hove'a, wiąże się z ekstremum na jednowymiarowej części powierzchni Fermiego, które wykazuje rozbieżność typu pierwiastkowego. Druga osobliwość dla tego typu związków prawdopodobnie pojawia się w pobliżu punktu X. Strukturę pasmową oraz diagram fazowy YBCO, bardzo typowe dla nadprzewodników wysokotemperaturowych, przedstawiono na rysunkach 1.4 oraz 1.5. Związek $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ w stanie słabego domieszkowania ($0 \leq x < 0,4$) jest izolatorem i antyferromagnetykiem o temperaturze Neela, $T_N < 500$ K. Wzrost zawartości tlenu do $\text{O}_{6,4}$ powoduje, że przewodnictwo ma charakter metaliczny i zanika uporządkowanie magnetyczne. Nadprzewodnictwo pojawia się, gdy $\text{O}_{6,44}$, a dla $\text{O}_{6,93}$ temperatura krytyczna osiąga najwyższą wartość $T_c = 94$ K, podczas gdy dla O_7 $T_c = 92$ K. Równocześnie następuje zmiana struktury krystalograficznej od tetragonalnej do rombowej (ortorombowej) i tylko ta faza jest nadprzewodząca [29, 100, 144].

1.2.2. Bi22

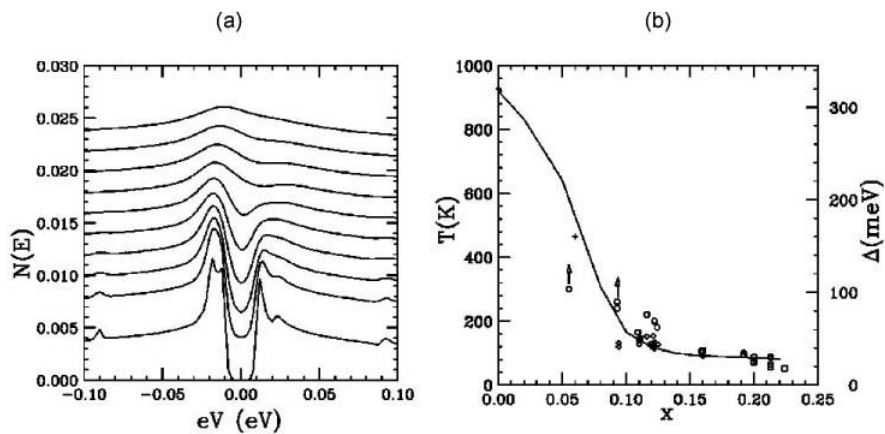
Inną grupę materiałów nadprzewodzących osiągających temperaturę krytyczną T_c około 100 K stanowią związki:

- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_4$ (Bi2201) $T_c = 0 \div 20$ K,
- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ (Bi2212) $T_c = 85$ K,
- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (Bi2223) $T_c = 110$ K.

Związki te mają odpowiednio 1, 2 i 3 warstwy (płaszczyzny) Cu–O w komórce elementarnej. Związki te zostały szeroko przebadane, a pomiary fotoemisji potwierdziły istnienie osobliwości van Hove'a w pobliżu poziomu Fermiego [80]. Na rysunkach 1.6 oraz 1.7 przedstawiono postacie gęstości stanów oraz diagram fazowy dla tego typu związków wyznaczone teoretycznie [104] na podstawie wyników zaczerpniętych z danych eksperymentalnych. Z danych tych wynika, że dla większości znanych nadprzewodników funkcja spektralna $A(\mathbf{k}, \omega)$ ma w pobliżu punktu $(0, \pi)$ dla $\omega = \sqrt{\Delta_{\mathbf{k}}^2 + \xi(\mathbf{k})^2}$ ostry, pojedynczy pik, gdzie $\Delta_{\mathbf{k}}$ jest szczeliną energetyczną, a $\xi(\mathbf{k})$ energią cząstki. W przypadku związku Bi2212 obserwuje się nie jeden, ale dwa ostre piki oraz charakterystyczne przegięcie pomiędzy



Rys. 1.6. Gęstość stanów obliczona [104] dla związku Bi2212 w przedziale temperatury od 10 do 100 K (a). Linia kropkowana odpowiada sytuacji $T > T_p = 116$ K, linia przerywana $T_p > T > T_c = 69$ K, a linia ciągła, gdy $T < T_c$. Gęstość stanów obliczona [104] dla Bi2212 na podstawie danych eksperymentalnych w temperaturze 10 K (b) w zależności od parametru domieszkowania x , który od góry wynosi odpowiednio $x = 0,004, 0,04, 0,08, 0,124, 0,169, 0,218, 0,274$ oraz $x_c = 0,34$



Rys. 1.7. Gęstość stanów obliczona dla związku Bi2212 [104] przedstawiona podobnie jak poprzednio w przedziale temperatury od 10 do 100 K (a). Skok temperatury wynosi 10 K. Diagram fazowy dla związku Bi2212 z pseudoszczeliną (b). Linia ciągła oznacza krzywą teoretyczną, a kółka i gwiazdki wyznaczają punkty otrzymane eksperymentalnie

nimi [27, 104]. Związek ten w obszarze poniżej temperatury krytycznej ma dwa ostre wzniesienia, którym nie zawsze towarzyszy dający się zaobserwować ostry dół tzw. *dip*. Funkcja spektralna ma tę właściwość dla $\omega \sim \Delta_{\mathbf{k}}$, a istniejące przesunięcie pików w funkcji spektralnej, które przenosi się na gęstości stanów, nosi nazwę pseudoszczeliny lub *pseudogap*.

1.2.3. Tl22

Kolejną grupą nadprzewodników z $T_c \sim 100$ K są związki:

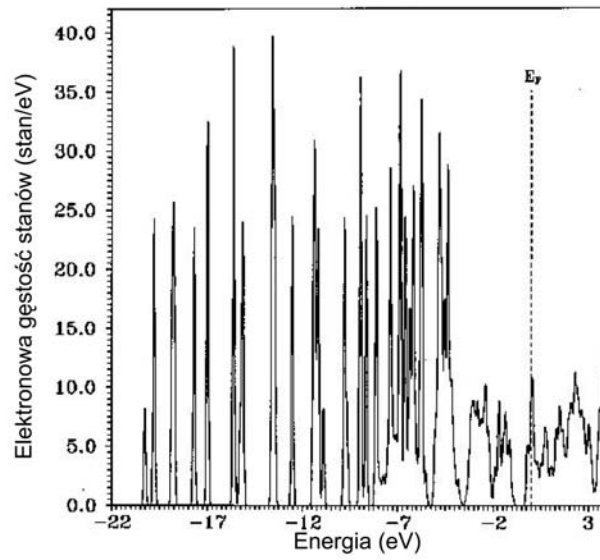
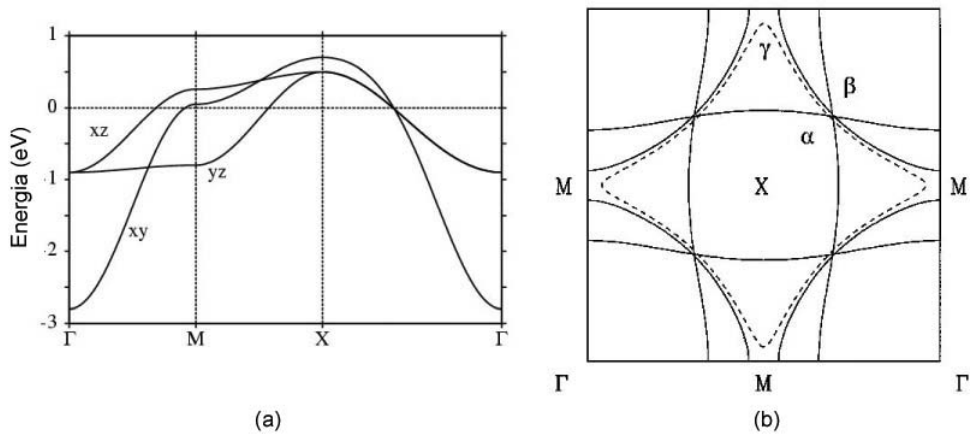
- $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$ (Tl2201) $T_c = 0 \div 80$ K,
- $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (Tl2212) $T_c = 108$ K,
- $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (Tl2223) $T_c = 125$ K.

Związki te, podobnie jak poprzednio omówione, mają odpowiednio kolejno 1, 2 i 3 płaszczyzny miedziowo-tlenowe w komórce elementarnej.

1.2.4. Inne związki nadprzewodzące nie zawierające płaszczyzn CuO

Istnieje jeszcze jedna ważna grupa związków opartych na bazie sześćdziesięcioatomowych cząsteczek węgla C_{60} , tzw. fulerenów domieszko- wanych metalami alkalicznymi, w których odkryto nadprzewodnictwo. Temperatury krytyczne dla tych związków to około 30 K dla Rb_3C_{60} i 20 K dla K_3C_{60} [144]. Wydaje się, że do związków tych można zastosować scenariusz van Hove'a [2]. Na rysunku 1.8 jest przedstawiona gęstość stanów w zależności od energii dla K_3C_{60} . Innym nietypowym związkiem nadprzewodzącym jest Sr_2RuO_4 [95]. Osobliwość typu van Hove'a pojawia się w nim w pobliżu punktu M poniżej poziomu Fermiego. Zależność dyspersyjną energii oraz powierzchnię Fermiego przedstawiono na rysunku 1.9

Wielkością, którą stosuje się do scharakteryzowania nadprzewodnika, jest bezwymiarowy współczynnik $\mathcal{R}_1 = 2\Delta(0)/k_B T_c$, łączący wartość temperatury krytycznej z wartością energii wiązania elektronów w parze Coopera w $T = 0$. Wartość współczynnika \mathcal{R}_1 , w zależności od rodzaju nadprzewodnika, jest ok. kilku i nie przekracza 10, a więc energia wiązania odpowiada temperaturze przejścia [30, 42, 103, 157]. Gdy temperatura krytyczna jest ok. 10^2 K odpowiada ona energii wiązania ok. 10 meV, natomiast w przypadku nadprzewodników klasycznych jest to energia ok. 1 meV.

Rys. 1.8. Elektronowa gęstość stanów dla K₃C₆₀ [2]Rys. 1.9. Widmo energii (a) oraz powierzchnia Fermiego (b) dla Sr₂RuO₄

Związek temperatury krytycznej z parametrem oddziaływania parującego λ , wymuszający nadmierny jego wzrost wychodzący poza przybliżenie modelu słabego wiązania, spowodował, że teoria Bardeena, Coopera i Schrieffera [12] stała się nieadekwatna do opisu nadprzewodników nowej generacji.

1.3. Scenariusz van Hove'a dla nadprzewodników typu s

Z rozważań zaprezentowanych w poprzednim rozdziale wynika, że w stosowanych podejściach scenariusz van Hove'a stanowi istotne uzupełnienie teorii BCS, poprawiając jej zakres stosowalności. Uwzględnienie silnych fluktuacji gęstości stanów w pobliżu poziomu Fermiego jest eksperymentalnie uzasadnione, dlatego też postać funkcji $N(\xi)$ jest po prostu postulowana w taki sposób, że ma ona osobliwość lub wąskie maksimum zlokalizowane na poziomie Fermiego lub jego okolicy. Kształt takiego „piku” jest dopasowywany w formie analitycznej do danych eksperymentalnych lub przyjmowany w postaci otrzymywanej w ramach innych modeli teoretycznych opisujących rozważany układ lub też wyznaczany z lokalnych przybliżeń uwzględniających domieszki, jak w odniesieniu do HTSC [13, 20, 21, 32, 45, 63, 73, 91, 105, 110, 152, 157, 172, 173].

W podstawowej teorii BCS, która wyjaśnia zjawisko nadprzewodnictwa w czystych metalach, zakłada się, że gęstość stanów jest stała. Temperatura krytyczna czystych pierwiastków metalicznych, spośród których 25 przechodzi w stan nadprzewodzący, a dodatkowych 11 pod zwiększonym ciśnieniem (od 25 do 150 kbar), zmienia się w zakresie od 0,003 K dla rodu do 9,5 K dla niobu. Jednak już w przypadku związków międzymetalicznych ich temperatura krytyczna wzrasta, a dla Nb_3Ge osiąga wartość 23,6 K. Dlatego założenia podstawowej teorii BCS okazały się niewystarczające do wyjaśnienia zwiększonych temperatur krytycznych nadprzewodników w takich związkach, jak A15 o strukturze wolframu β , bizmutanach, fazach Chevrela (chalkogenki molibdenu) oraz nadprzewodnikach wysokotemperaturowych. Zmodyfikowanie teorii BSC przez uwzględnienie zmieniającej się gęstości stanów otworzyło nowe możliwości jej stosowania. Wpływ

zmiany gęstości stanów na temperaturę krytyczną wyrażono równaniem Eliashberga [88]:

$$\Delta T_c = \int_{-\infty}^{\infty} \delta N(\xi) \frac{\delta T_c}{\delta N(\xi)} \quad (1.5)$$

Okazuje się, że postać funkcjonału $\delta T_c / \delta N(\xi)$ jest niezależna od postaci funkcji $N(\xi)$. I tak np., jeżeli rozważymy gęstość stanów postaci [154]:

$$N(\xi) = N_0 \ln \left| \frac{\epsilon_F}{\xi} \right|, \quad (1.6)$$

gdzie osobliwość van Hove'a została zlokalizowana dokładnie na poziomie Fermiego i wstawimy ją do równania na szczelinę w teorii BCS zapisanego w postaci:

$$\frac{2}{V} = \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} N(\xi) \tanh \left(\frac{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}}{2k_B T} \right) \frac{d\xi}{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}}, \quad (1.7)$$

które w granicy $T \rightarrow T_c$ redukuje się do postaci:

$$\frac{2}{V} = \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} N(\xi) \tanh \left(\frac{\xi}{2k_B T_c} \right) \frac{d\xi}{\xi}, \quad (1.8)$$

to możemy oszacować temperaturę krytyczną T_c , stosując następujące oszacowania tangensa hiperbolicznego: gdy $|\xi| \leq 2k_B T_c$, wówczas $\tanh(\xi)/2k_B T_c = \xi/2k_B T_c$, a gdy $|\xi| \geq 2k_B T_c$, wtedy $\tanh(\xi)/2k_B T_c = 1$. Korzystając z wyrażenia określającego temperaturę krytyczną, można zapisać [154]:

$$T_c = 1,36 T_F \exp \left\{ - \left[\frac{2}{N_0 V} + \left(\ln \frac{k_B T_F}{\hbar\omega_D} \right)^2 - 1 \right]^{1/2} \right\}. \quad (1.9)$$

Otrzymane wyrażenie istotnie różni się od rezultatu uzyskiwanego w ramach teorii BCS i można je przybliżyć następująco:

$$T_c \sim T_F \exp \left(- \left(\frac{2}{\lambda_0} \right)^{1/2} \right), \quad (1.10)$$

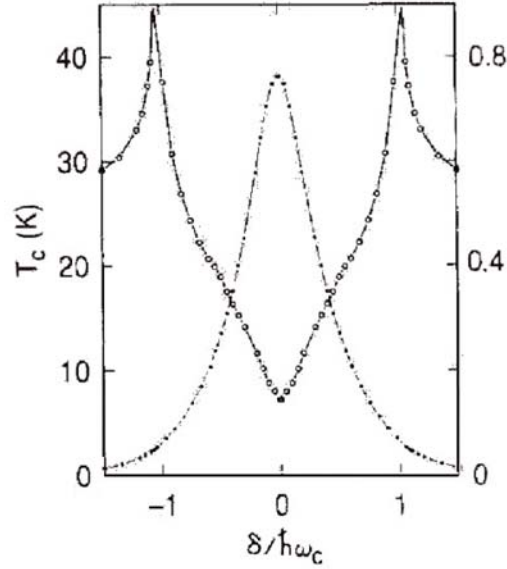
gdzie $\lambda_0 = N(0)V$. Oszacowanie temperatury krytycznej na podstawie otrzymanego rezultatu dla $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) dla $\lambda_0 = 0,12$, $T_F = 5800$ K, $\hbar\omega_D = 754$ K daje wartość $T_c = 92$ K [103].

Gdy osobliwość w gęstości stanów przemieszcza się względem poziomu Fermiego o δ , temperaturę krytyczną T_c wyznacza się po rozwinięciu funkcji $N(\xi)$ w szereg względem poziomu Fermiego, stosując metody numeryczne. W tym przypadku obliczono również współczynnik izotopowy α i udowodniono, że temperatura krytyczna jest najwyższa, jeżeli osobliwość w gęstości stanów pokrywa się z poziomem Fermiego. Współczynnik izotopowy α wykazuje natomiast odmienne własności i rośnie wraz z oddalaniem się osobliwości od powierzchni Fermiego [47, 154]. W sposób analogiczny została oszacowana temperatura krytyczna z gęstością stanów mającą rozbieżność logarytmiczną typu: $N(\xi) = N(0) [\ln |\epsilon_F/(\xi + \delta)| + C]$, gdzie stała δ oznacza przesunięcie osobliwości względem poziomu Fermiego. Oszacowano również współczynnik izotopowy α i współczynnik \mathcal{R}_1 . Wartość Δ_0 została wyznaczona z równania na szczelinę (1.7) dla $T = 0$ w następującej postaci:

$$\Delta(0) = 2,39\epsilon_F \exp \left\{ C - \sqrt{\frac{2}{N_0V} + \left[\ln \left(\frac{\epsilon_F}{\omega_D} \right) \right]^{1/2} + \frac{\delta^2}{2} \left[\frac{1}{\omega_D^2} + \frac{1}{\Delta_0^2} \right]} - 1 \right\} \quad (1.11)$$

Rozwiązanie numeryczne tego równania pozwoliło stwierdzić, że otrzymana wartość \mathcal{R}_1 jest zbyt mała, a podobnie obliczony współczynnik izotopowy α okazał się zbyt duży, jak dla nadprzewodników wysokotemperaturowych. W pracy tej [47] obliczono również skok ciepła właściwego dla rozważanej gęstości stanów. Jednak otrzymane wyniki zostały uznane za niewystarczająco zgodne w porównaniu z eksperymentem. Po wstawieniu gęstości stanów mającej osobliwość typu logarytmicznego do równania na szczelinę, można postąpić również w inny sposób [42]. Równanie (1.7) z gęstością stanów (1.6) można całkować przez części, co prowadzi do następującego równania na temperaturę krytyczną:

$$T_c = \frac{1}{2}T_F \exp \left\{ - \left[\left(\frac{1}{N_0V} + D \left(\frac{\Theta_D}{2T_c}, \frac{T_F}{2T_c} \right) \right) 2 \coth \frac{\Theta_D}{2T_c} + \ln^2 \frac{T_F}{\Theta_D} \right]^{1/2} \right\}, \quad (1.12)$$



Rys. 1.10. Temperatura krytyczna i współczynnik izotopowy w zależności od położenia osobliwości logarytmicznej względem poziomu Fermiego [154]

gdzie funkcja

$$D(Z, W) = \int_0^Z dx \left(\ln x \ln \frac{W}{x} + \frac{1}{2} \ln^2 x \right) \operatorname{sech}^2 x .$$

Podobnie przez scałkowanie po częściach można uzyskać dokładniejszą niż (1.11) przybliżoną wartość Δ_0 :

$$\Delta(0) = 2k_B T_F \exp \left\{ - \left[\frac{2}{N_0 V} + \ln^2 \left(\frac{T_F}{\Theta_D} \right) - 1, 64 \right]^{1/2} \right\} . \quad (1.13)$$

Po podstawieniu do równania na szczelinę funkcji gęstości stanów postaci [13]

$$N(\xi) = \frac{1}{2\pi^2 t_0} \mathbf{K} \left(\sqrt{1 - \left(\frac{\xi}{4t_0} \right)^2} \right) , \quad (1.14)$$

gdzie \mathbf{K} jest całką eliptyczną zupełną pierwszego rodzaju, można obliczyć wartości współczynników $\mathcal{R}_1=2\Delta(0)/k_B T_c$, $\mathcal{R}_2=\Delta C(T_c)/C_N(T_c)$ oraz $\mathcal{R}_3=H_c(0)/\sqrt{N(0)}\Delta(0)$.

Wartość całki eliptycznej można przybliżyć zależnością

$$\mathbf{K}(\sqrt{1-x^2}) \sim \frac{1}{2} \ln(16/|x|)$$

Przybliżenie funkcji tanh, tak jak uprzednio, pozwala obliczyć po wstawieniu gęstości stanów (1.14) do równania na szczelinę zmodyfikowane wartości charakterystycznych współczynników: $\mathcal{R}_1=4$, $\mathcal{R}_2=2,86$ oraz $\mathcal{R}_3=2,3\sqrt{\pi}$. W ocenie otrzymanych wyników stwierdza się, że zmodyfikowana teoria BCS może być punktem wyjścia do dalszych rozważań nad zrozumieniem mechanizmów nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego i roli scenariusza van Hove'a.

Osobliwość w gęstości stanów próbowano również wyrazić za pomocą funkcji delta Diraca [150]

$$N(\xi) = A\delta(\xi) \quad (1.15)$$

gdzie A jest pewną stałą.

Taki typ osobliwości jest najprostszy w sensie rachunkowym i w związku z tym obliczenia nie są zbyt skomplikowane. Tę postać gęstości stanów można też uogólnić, zakładając, że jest ona sumą wielu (kilku) pików z różną wagą, miarą której jest stała A . Udowodniono, że taka osobliwość jest również odpowiedzialna za wzrost temperatury krytycznej. Zbadano zmianę temperatury w zależności od położenia piku. Zwrócono także uwagę, że rozszerzając formalizm na przypadek silniejszego sparowania, należy stałą $\lambda = N(0)V$ zapisać w postaci:

$$\lambda^* = \frac{\lambda}{1 + \lambda}.$$

Możliwość rozszerzenia formalizmu na przypadek silnego sparowania rozważono ponadto w pracy [103], gdzie parametr sparowania przedstawiono w postaci:

$$\frac{1}{\lambda^*} = \frac{1}{\lambda} + \frac{1,5}{1 + \eta\lambda}, \quad (1.16)$$

a η jest stałą dopasowania. Tak zmodyfikowana teoria BCS prowadzi do następującego wyrażenia na temperaturę krytyczną:

$$T_c = \Gamma \omega_D \sqrt{\lambda}, \quad (1.17)$$

gdzie

$$\Gamma = \frac{\sqrt{2}}{\pi \sqrt{1 + 1,5/\eta}}. \quad (1.18)$$

Wielkość Γ oszacowana dla $\eta \simeq 0,2$ wynosi $\Gamma \simeq 0,15$. Dla nadprzewodnika typu van Hove'a modyfikacja równania określającego szczylinę do wprowadzenia gęstości stanów typu logarytmicznego [103], tak jak w równaniu (1.9), oraz modyfikacja parametru oddziaływania parującego zgodnie z równaniem (1.16) prowadzi do następującego wyrażenia na temperaturę krytyczną [103]:

$$\frac{T_c}{\left(\ln\left(\frac{T_F}{\pi T_c}\right)\right)^{1/2}} \simeq \Gamma \omega_D \sqrt{\lambda}. \quad (1.19)$$

Warto jeszcze podkreślić, że ciekawą, złożoną postać gęstości stanów rozważali Grasame i Seidel [63], którzy zaproponowali, aby całkowita gęstość stanów zawierająca osobliwości van Hove'a w punkcie ϵ_{vH} była superpozycją gęstości wykazującej rozbieżność logarytmiczną $N_s(\xi) \propto \ln|\epsilon_F/(\xi - \epsilon_{vH})|$, odpowiadającą dwuwymiarowemu punktowi siodłowemu, gęstości odpowiadającej jednowymiarowemu ekstremum na części powierzchni Fermiego, które wykazuje rozbieżność typu pierwiastkowego

$$N_x(\xi) \propto (\xi - \epsilon_{vH})^{-1/2} \Theta(\xi - \epsilon_{vH})$$

oraz pewnej stałej gęstości N_c , tj.

$$N(\xi) = N_s(\xi) + N_x(\xi) + N_c$$

Jakościowe wyniki, jakie otrzymali nie różnią się zasadniczo od przedstawionych. Uzyskali wzrost temperatury krytycznej między 40 K i 140 K oraz zależność współczynnika izotopowego w przedziale $0,18 < \alpha < 0,28$ w granicy słabego wiązania, gdy $0,027 < \lambda_0 < 0,068$. Zwrócili również

uwagę, że współczynnik \mathcal{R}_1 nie może przekroczyć wartości 4 dla typowego izotropowego modelu typu BCS, lecz nie wykluczyli możliwości jego zwiększenia dla przypadku anizotropowego. Dlatego pytanie o mechanizm parowania dla większości znanych nadprzewodników pozostaje cały czas otwarte. Istnieje przekonanie wynikające z oszacowania wartości parametru sparowania na podstawie „starej” formuły BCS, $T_c \simeq \hbar\omega_D \exp(-1/\lambda)$, że w nadprzewodnikach wysokotemperaturowych należy oczekiwać raczej silnego mechanizmu parującego. Jednak, jak pokazano w tym rozdziale, wzór ten przestaje być słuszny, jeżeli dopuszcza się istnienie osobliwości van Hove’a w gęstości stanów, gdyż wówczas wysokie temperatury krytyczne są osiągalne dla małych wartości λ , a punktem wyjścia do oszacowań teoretycznych staje się równanie na szczelinę ze zmodyfikowaną gęstością stanów.

1.4. Model Hubbarda

Niezależnym kierunkiem poszukiwań wyjaśnienia istnienia nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego są badania, gdzie za podstawę rozważań posłużył jednopasmowy rozwinięty dwuwymiarowy model Hubbarda lub powiązany z nim model t–J. Model ten został zaproponowany przez Hubbarda w 1963 roku [70] jako konkurencyjny w stosunku do modelu cieczy Fermiego ustanowionego przez Landaua w 1956 roku [85] oraz zmodyfikowanego przez Silina [138] przez wprowadzenie pola magnetycznego. Choć oba modele dają przybliżony opis układu elektronów w metalu, model Hubbarda został uznany za bardziej nadający się do analizy układów silnie oddziałujących fermionów w skończonych temperaturach [165]. Przyjmuje się w nim, że wąskie pasmo przewodnictwa jest częściowo wypełnione przez elektrony, a gdy pasmo to jest bardzo wąskie, wówczas oddziaływanie elektron–elektron jest duże jedynie wtedy, gdy elektrony spotykają się w tym samym węźle jonowym. W modelu tym w przestrzeni rzeczywistej w reprezentacji Wanniera jednoelektronowa energia nie jest diagonalna, a niediagonalne człony odpowiadają przeskokom elektronu z węzła na węzeł. Ponieważ model cieczy Fermiego opiera się na założeniu, że widmo wzbudzeń kwazicząstek leży w pobliżu powierzchni Fermiego, może być on stosowany do badania metali niemagnetycznych. Ograniczenia tego nie

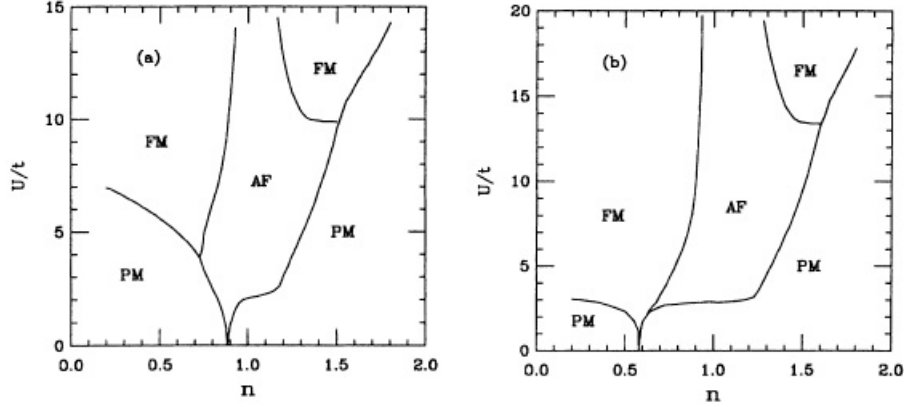
ma model Hubbarda układu elektronów wędrownych, który jest stosowany także do badania metali ferromagnetycznych i antyferromagnetycznych. Wszystko to prawilo, że model Hubbarda zyskał powszechne zastosowanie do obliczeń własności układów oddziałujących elektronów z efektywnym oddziaływaniem krótkozasięgowym. Szczególnie dobrze model ten sprawdza się w opisie efektów wielociałowych, takich jak ferromagnetyzm, antyferromagnetyzm i przejście metal–izolator [165].

Prosty model Hubbarda do opisu podstawowych własności elektronowych korelacji w wąskich pasmach energetycznych, dla którego hamiltonian ma postać [69, 90]:

$$H = \sum_{i,j,\sigma} t_{i,j} (c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + c_{j\sigma}^+ c_{i\sigma}) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} - \mu \sum_i (n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow}), \quad (1.20)$$

opisuje jednopasmowy układ, ze stałą oddziaływania między elektronami U , dla którego elektrony z przeciwnymi spinami mają taki sam orbital atomowy. Operatory $c_{i\sigma}^+$ i $c_{i\sigma}$ oznaczają operatory kreacji i anihilacji elektronu o spinie σ w węźle i , $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^+ c_{i\sigma}$. Model ten nie daje się ściśle rozwiązać poza przypadkiem jednowymiarowym. Dlatego, aby rozwiązać go w przypadkach dwu- i trójwymiarowym stosuje się metody przybliżone. Obliczenia dla dwuwymiarowego modelu Hubbarda, opisanego hamiltonianem (1.20) wykonane w przybliżeniu Hartree’ego–Focka, pozwoliły otrzymać diagram fazowy przedstawiony na rysunku 1.11, gdzie litery AF, FM i PM odnoszą się do stanu antyferromagnetycznego, ferromagnetycznego i paramagnetycznego [90]. W 1986 roku Hirsch i Scalapino [67, 68] przedstawili dwuwymiarowy model Hubbarda na sieci kwadratowej do opisu nadprzewodnictwa, uwzględniając jedynie oddziaływanie przyciągające w węźle (*on-site*), $U < 0$. Zastosowanie formalizmu funkcji Greena w odniesieniu do dwuwymiarowego modelu Hubbarda, który wykazuje nadprzewodnictwo w ramach podejścia BCS lub kondensacji Bosego–Einsteina, chociaż wymaga wyznaczenia funkcji spektralnej i operatora masowego, pozwala określić widmo wzbudzeń, a także funkcję rozkładu [109].

Micnas, Ranninger i Robaszkiewicz [108], rozważając problem teoretycznych modeli w układach z lokalnym sparowaniem elektronów, przedstawili rozszerzony model Hubbarda uwzględniający także międzywęzłowe (*in-*



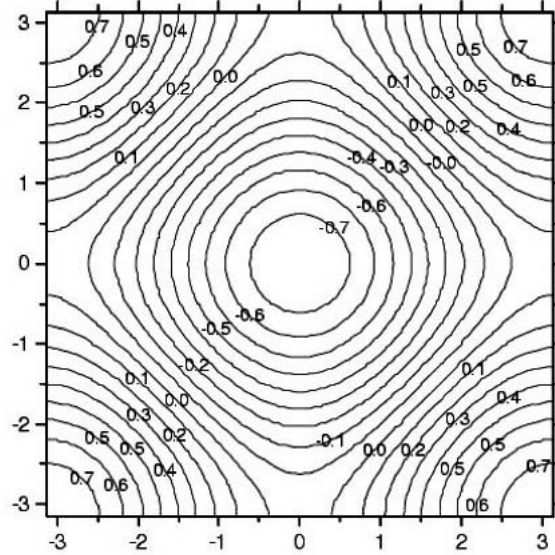
Rys. 1.11. Diagram fazowy otrzymany w dwuwymiarowym modelu Hubbarda, gdzie $t \equiv t_1$ oraz n jest średnią liczbą elektronów przypadających na jeden atom: (a) $t_1 = -0, 2$, (b) $t_1 = -0, 4$ [90]

tersite) oddziaływanie przyciągające. Hamiltonian dla takiego modelu ma postać:

$$\begin{aligned}
 H = & - \sum_{i,j} t_{ij} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{i,j} W_{ij} n_i n_j - \sum_i (\mu - E_i) n_i, \quad (1.21)
 \end{aligned}$$

gdzie $n_i = n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow}$, $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma}$, t_{ij} oznacza całkę przejścia, W_{ij} jest oddziaływaniem międzywęzłowym, E_i jest (przypadkową) energią w węźle. Ten model może być rozważany jako ogólnie pochodzący od układu elektronów (w wąskim paśmie) silnie sprzężonych polem bozonowym. Elektrony, polaryzując pole bozonowe, wywołują działanie pola, które nadaje im całkowicie nową jakość. Te nowe obiekty to kwazicząstki, wykazujące krótkozasięgowe przyciąganie typu Fröhlicha, którego modami mogą być: fonony, ekscytony, akustyczne plazmony itp. Pozwala to traktować hamiltonian (1.21) jako efektywny hamiltonian układu przyciągających się kwazicząstek, w którym parametry oddziaływania zostały zrenormalizowane.

Po wprowadzeniu oznaczeń $t_{i,j} = t_0$, w przypadku gdy określa ono oddziaływanie między najbliższymi sąsiadami oraz $t_{i,j} = t_1$ w oddziaływaniu



Rys. 1.12. Linie izoenergetyczne w spektrum energii obliczonego na podstawie modelu Hubbarda (1.22) dla parametrów modelu $t_0 = 0,2$; $t_1 = 0,001$

między kolejnymi najbliższymi sąsiadami, widmo energetyczne (relacja dyspersji) takiego układu, które odpowiada hamiltonianowi ciasnego wiązania, wyraża się następująco:

$$\xi(\mathbf{k}) = -2t_0(\cos k_x + \cos k_y) - 4t_1 \cos k_x \cos k_y. \quad (1.22)$$

Postać otrzymanego widma przedstawiono na rysunku 1.12. Parametry t_0 i t_1 noszą nazwę odpowiednio parametrów przeskoku między najbliższymi i następnymi najbliższymi sąsiadami, więc $t_0 \geq t_1$.

W przypadku dwuwymiarowego modelu t-J widmo energetyczne jednej dziury na antyferromagnetycznym tle ma postać [114, 170]

$$\xi(\mathbf{k}) = -4t_1 \cos k_x \cos k_y - 2t_2(\cos 2k_x + \cos 2k_y), \quad (1.23)$$

gdzie t_2 jest parametrem przeskoku między trzecimi najbliższymi sąsiadami. Wyrażenie (1.23) może być także przekształcone do postaci (1.22) w wyniku zamiany współrzędnych w przestrzeni pędów, związanej z obrotem

tej przestrzeni i zastąpienia parametru t_2 parametrem t_0 . Przeskoki między najbliższymi sąsiadami nie są realizowane ($t_0 = 0$), ponieważ dziura porusza się wewnątrz jednej podsieci, aby uniknąć zniekształcenia antyferromagnetycznego tła. Po zastąpieniu (1.23) przez (1.22) należy pamiętać, że $t_0 \leq t_1$, gdyż w (1.23) $t_2 \leq t_1$.

Badanie własności widma energetycznego (1.22) prowadzi do wniosków, że dla $\xi(\mathbf{k}) < 0$ linie izoenergetyczne są zamknięte i im mniejszą wartość energii reprezentują, tym bardziej kształtem zbliżają się do powierzchni kolistych. Dla $\xi(\mathbf{k}) > 0$ linie izoenergetyczne są otwarte i kończą się na granicy pierwszej strefy Brillouina. Przypadek $\xi(\mathbf{k}) = 0$, który odpowiada kwadratowej powierzchni Fermiego, gdy $t_1 = 0$, jest przypadkiem granicznym między zamkniętymi i otwartymi krzywymi i ma własność doskonałego dopasowania *nestingu*. Odpowiadająca w tym przypadku gęstość stanów wykazuje rozbieżność logarytmiczną. Aby wyznaczyć gęstość stanów dla układu, w którym widmo energetyczne ma postać (1.22), należy posłużyć się metodą całkowania sieciowych funkcji Greena [74, 75]. Wyznaczona tą metodą gęstość stanów ma postać [91]:

$$N(\xi) = \frac{1}{2\pi^2 t_0 \sqrt{1 + \frac{\xi t_1}{t_0^2}}} \mathbf{K} \left(\sqrt{\frac{16t_0^2 - (\xi - 4t_1)^2}{16t_0^2 \left(1 + \frac{\xi t_1}{t_0^2}\right)}} \right). \quad (1.24)$$

Wynik ten jest zgodny z wcześniej opisanym założeniem o istnieniu osobliwości van Hove'a поблизу poziomu Fermiego. W obszarze istnienia osobliwości otrzymaną gęstość stanów można aproksymować wyrażeniem

$$N(\xi) \sim t_0^{-1} \ln \left(\frac{t_0}{|\xi - 4t_1|} \right). \quad (1.25)$$

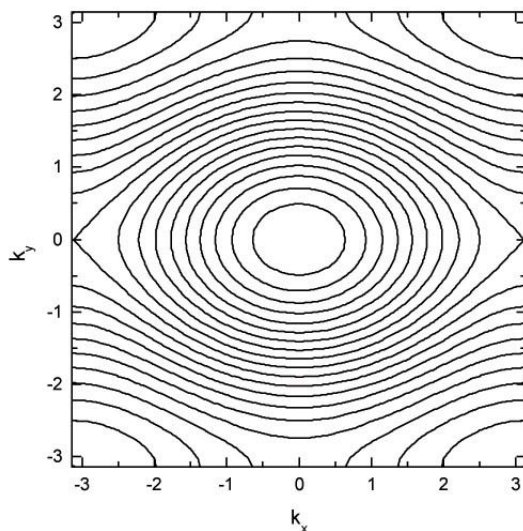
Wyznaczenie temperatury krytycznej T_c w zależności od parametrów modelu pozwoliło przewidzieć jej wzrost. Model ten był w kolejnych latach powszechnie rozwijany, powodując wyjaśnienie innych niż wysoka temperatura przejścia fazowego własności nadprzewodników tlenkowo-miedziowych [103]. Jego dużym sukcesem stało się wyjaśnienie diagramu fazowego, gdyż nadprzewodniki wysokotemperaturowe charakteryzują się niestabilnością strukturalną i dla danego związku w zależności od domieszkowania tlenem

mamy stan nadprzewodzący, szkło spinowe lub antyferromagnetyk. Istnieje ponadto możliwość pojawienia się fal gęstości spinowej (SDW) lub fal gęstości ładunku (CDW), czyli tzw. niestabilności Peierlsa. W przypadku doskonałego *nestingu* pojawia się niestabilność ze względu na tworzenie się fal gęstości ładunku, która implikuje powstanie szczeliny energetycznej na całej powierzchni Fermiego powodując, że układ staje się izolatorem. I tak np. dla związku La_2CuO_4 zostało zaobserwowane związane z tym zjawiskiem przejście strukturalne do fazy rombowej. Domieszkowanie barem lub strontem powoduje przesunięcie powierzchni Fermiego, niestabilność Peierlsa jest osłabiana i układ staje się metalem. Domieszkowanie powoduje stabilizację fazy tetragonalnej. W przypadku niedoskonałego *nestingu* natomiast mogą pojawić się fale gęstości ładunku związane z oddziaływaniem fononowym lub fale gęstości spinowej związane z kulombowskim oddziaływaniem odpychającym na węzle generującym korelacje antyferromagnetyczne. Niestabilność Peierlsa może w pewnych przypadkach mieć wpływ na wzrost temperatury przejścia do fazy nadprzewodzącej. Warunkiem koniecznym jest, aby związana z daną osobliwością szczelina pojawiła się tylko na części powierzchni Fermiego [96]. Przykładowe postacie diagramów fazowych przedstawiono na rysunkach 1.5 i 1.11.

Bardziej ogólne rozwiązanie hamiltonianu (1.20) w sieci prostokątnej lub supersieci w przypadku dwuwymiarowym prowadzi do następującej zależności dyspersyjnej dla energii cząstek [93]:

$$\xi(\mathbf{k}) = -2t_0[\cos k_x + \gamma_1 \cos k_y - \gamma_2 \cos k_x \cos k_y], \quad (1.26)$$

gdzie parametry przeskoku t_0 i $t_0\gamma_1$ odpowiadają oddziaływaniom między najbliższymi sąsiadami wzdłuż kierunków a i b , a parametr $t_0\gamma_2/2$ odpowiada oddziaływaniom (przeskokom) między kolejnymi sąsiadami. Taki model prowadzi również do powstania osobliwości typu van Hove'a. W modelu tym dla ($\gamma_1 < 1$) obserwuje się dwa piki w gęstości stanów wykazujące rozbieżność typu logarytmicznego. Odpowiadają one wartościom energii $\xi_+ = 2t_0(1 - \gamma_1 + \gamma_2)$ i $\xi_- = -2t_0(1 - \gamma_1 + \gamma_2)$. Gdy $\gamma_1 = 1$, mamy do czynienia z siecią kwadratową i wyrażenia na energię i gęstość stanów przechodzą odpowiednio w (1.22) i (1.25). Przykładowe spektrum energii modelu sieci prostokątnej przedstawiono na rysunku 1.13. Tym razem linie izoenergetyczne dla $\xi < 0$ przybierają kształt elips.



Rys. 1.13. Zależność energii od wektora falowego sieci prostokątnej.
Parametry modelu $t_0 = 0,2$, $\gamma_1 = 0,5$, $\gamma_2 = -0,1$

Opisany model Hubbarda jest modelem jednopasmowym. Jego kolejne modyfikacje polegają na rozszerzeniu tego uproszczonego modelu na przypadek dwu- i lub trójpasmowy, co pozwala zwiększyć precyzję podejścia [80]. Przez ostatnich kilkanaście lat model Hubbarda i jego kolejne modyfikacje były szeroko rozwijane w celu wyjaśnienia efektów stwierdzonych eksperymentalnie w nadprzewodnikach wysokotemperaturowych. Punktem wyjścia takich rozważań jest zawsze określenie postaci hamiltonianu w przestrzeni rzeczywistej

$$H = H_0 + H_{\text{int}} \quad (1.27)$$

Pierwsza część hamiltonianu zawiera jednocząstkowe człony, które w przypadku modelu trójpasmowego pojedynczej płaszczyzny CuO_2 przyjmują postać [80, 123]:

$$\begin{aligned} H_0 = & \sum_{i,\sigma} (\varepsilon_d^0 - \mu) d_{i\sigma}^\dagger d_{i\sigma} + \sum_{j,\alpha,\sigma} (\varepsilon_{p\alpha}^0 - \mu) p_{j\alpha\sigma}^\dagger p_{j\alpha\sigma} \\ & + \sum_{i,j,\alpha,\sigma} t_{ij\alpha}^{pd} (d_{i\sigma}^\dagger p_{j\alpha\sigma} + h.c.) + \sum_{i,j,\alpha,\beta,\sigma} t_{ij\alpha\beta}^{pp} (p_{i\alpha\sigma}^\dagger p_{j\beta\sigma} + h.c.) \end{aligned} \quad (1.28)$$

gdzie $t_{ij\alpha}^{pd}$ są całkami przeskoku między stanami p_α ($\alpha = x, y$) i d dla Cu–O. Całka przeskoku $t_{ij\alpha\beta}^{pp}$ odpowiada przejściom między stanami p_α oraz p_β dla O–O. Energie ε_d^0 i $\varepsilon_{p\alpha}^0$ są lokalnymi poziomami d i p energii, μ jest potencjałem chemicznym. Część hamiltonianu odpowiadającą uwzględnionym oddziaływaniom kulombowskim daleko- i krótkozasięgowym oraz oddziaływaniom elektronowo-fononowym można przedstawić w postaci [67, 80, 90]:

$$H_{\text{int}} = U_d \sum_i n_{i\uparrow}^d n_{i\downarrow}^d + U_p \sum_{j,\alpha} n_{j\alpha\uparrow}^p n_{j\alpha\downarrow}^p + V_{LC} + V_{EP}, \quad (1.29)$$

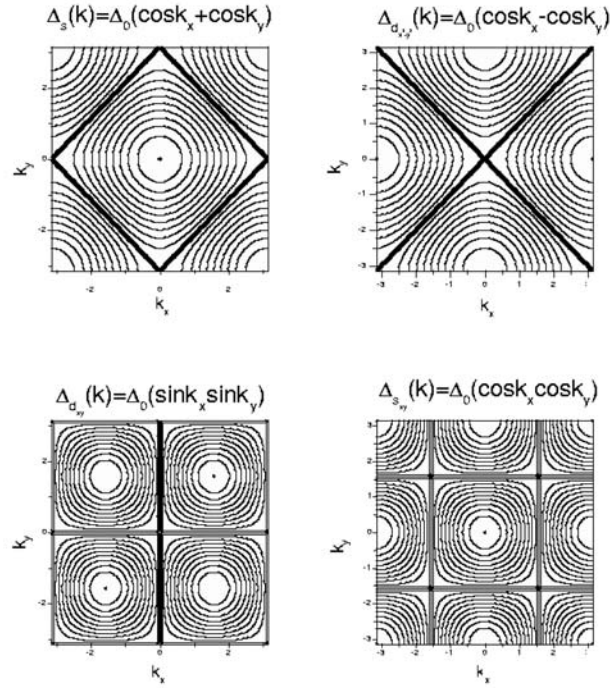
gdzie U_d oraz U_p reprezentują oddziaływanie typu kulombowskiego między atomami Cu i O, człony V_{LC} oraz V_{EP} opisują odpowiednio dalekozasięgowe oddziaływanie kulombowskie między elektronami lub dziurami oraz oddziaływanie pomiędzy elektronami i fononami. Uwzględnienie tych wszystkich oddziaływań w ramach przyjętej struktury pasmowej zwiększa dokładność otrzymywanych wyników i może prowadzić do nowych efektów. To rozszerzenie modelu Hubbarda, uwzględniające istnienie płaszczyzn miedziowo-tlenowych, prowadzi również do osobliwości typu van Hove’a w elektronowej gęstości stanów. Okazuje się jednak, że nie tylko nadprzewodniki tlenkowo-miedziowe wykazują ten typ osobliwości. Osobliwości typu van Hove’a zaobserwowano w nadprzewodnikach interkalowanego fulerenu K_3C_{60} , dla którego $T_c = 20$ K, w pobliżu punktu X [2]. Także związek Sr_2RuO_4 wykazuje osobliwość w gęstości stanów typu $N_x(\xi) \sim (\xi - \epsilon_{vH})^{-1/2}$ odpowiadającą jednowymiarowemu ekstremum w pobliżu punktów Γ oraz X na powierzchni Fermiego [95].

1.5. Scenariusz van Hove’a dla nadprzewodnictwa typu d

W nadprzewodnikach wysokotemperaturowych funkcje falowe par Coopera powinny być singletowe, co między innymi wynika z szybkiego zaniku podatności paramagnetycznej wraz z obniżaniem się temperatury. Dlatego szczelina energetyczna powinna mieć symetrię stanu singletowego pary s lub d . W eksperymentach badających prąd tunelowy płynący przez złącze nadprzewodnikowe trudno było rozstrzygnąć czy nadprzewodzący kondensat ma s - czy d -falową symetrię [15, 167]. Wyniki tunelowania

otrzymywane w kolejnych eksperymentach wskazywały zarówno na s -falowy [146], jak i d -falowy charakter funkcji falowej kondensatu [77, 113]. Dlatego w początkowym okresie badań osobiwości typu van Hove'a rozważano dla czystego sparowania s , które było zidentyfikowane jednoznacznie w wielu nadprzewodnikach. Jednocześnie wraz z kolejnymi wynikami eksperymentalnymi [151, 155], które potwierdzały d -falowy charakter parametru porządku, pojawiła się idea rozszerzenia scenariusza van Hove'a na silnie anizotropowe stany d , tj. $d_{x^2-y^2}$ lub d_{xy} , realizowane w dwuwymiarowym układzie o tetragonalnej symetrii. Dlatego obecnie jednym z podstawowych kierunków badań nadprzewodników wysokotemperaturowych jest poszukiwanie symetrii szczeliny energetycznej, czyli parametru porządku dla znanych związków nadprzewodzących. Dla niskotemperaturowych nadprzewodników, czyli takich jakie są opisane w ramach teorii BCS, jako funkcje bazowe potrzebne do zdefiniowania funkcji falowej szczeliny energetycznej są stosowane harmoniki sferyczne w przypadku układów trójwymiarowych oraz funkcje trygonometryczne (cosinus i sinus) dla układów dwuwymiarowych. Symetria funkcji falowej szczeliny energetycznej określa wówczas stan symetrii par Coopera i możemy mówić o stanie s lub d itd. Jednocześnie parametr porządku powinien zachowywać symetrię odpowiedniej nieprzywiedlonej reprezentacji grupy symetrii rozważanego hamiltonianu. Tak więc rozważając dany układ dwu- lub trójwymiarowy, należy uwzględnić jego własności symetrii. W układach trójwymiarowych liczba kwantowa l określa stan sparowania, a odpowiednia kombinacja liniowa harmonik sferycznych $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ z ustalonym l i m zmieniającym się od $-l$ do l reprezentuje parametr porządku. Natomiast w układach dwuwymiarowych należy utworzyć kombinację liniową funkcji $\cos n\varphi$ i $\sin n\varphi$, gdzie n określa stan sparowania.

Istnieje zawsze skończona liczba takich reprezentacji. Szczelina energetyczna skaluje się według zasady: $\Delta(\rho\hat{k}) = \rho^l \Delta(\hat{k})$ i ma symetrię l -tej harmoniki sferycznej. W przestrzeni trójwymiarowej w przypadku nadprzewodników o tetragonalnej symetrii sieci istnieje tylko pięć nieredukowalnych reprezentacji tej grupy symetrii [26]. Ograniczenie liczby dostępnych wymiarów w przestrzeni pędów do dwóch można uzyskać, kładąc $k_z = 0$ lub $\vartheta = \pi/2$ [52] w formułach opisujących parametr porządku, wówczas parametr porządku – szczelina energetyczna redukuje się do następujących postaci [26, 32, 126, 127, 156]:



Rys. 1.14. Możliwe postaci szczeliny energetycznej w przypadku dwuwymiarowej sieci kwadratowej. Pogrubiona linia opisuje przypadek $\Delta = 0$

- Izotropowa szczelina typu s

$$\Delta_s(\hat{k}) = \Delta(T) [\cos(k_x) + \cos(k_y)] \quad (1.30)$$

- Szczelina typu $d_{x^2-y^2}$

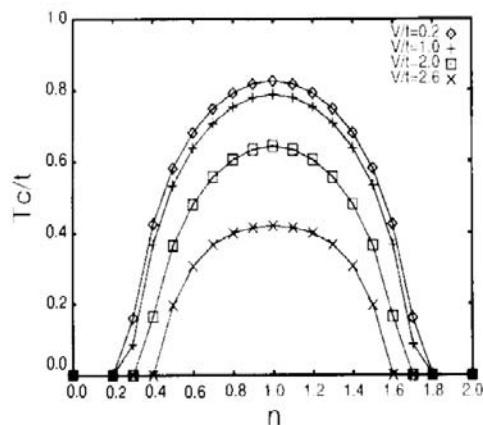
$$\Delta_{d_{x^2-y^2}}(\hat{k}) = \Delta(T) [\cos(k_x) - \cos(k_y)] \quad (1.31)$$

- Szczelina typu d_{xy}

$$\Delta_{d_{xy}}(\hat{k}) = \Delta(T) \sin(k_x) \sin(k_y) \quad (1.32)$$

- Uogólniona szczelina typu s

$$\Delta_{s_{xy}}(\hat{k}) = \Delta(T) \cos(k_x) \cos(k_y) \quad (1.33)$$



Rys. 1.15. Teoretycznie oszacowana temperatura krytyczna w nieuporządkowanym nadprzewodniku typu d w zależności od parametru zapelnienia pasma n dla różnych sił nieporządku V/t [92]

Podane wzory określają kształt szczeliny energetycznej na powierzchni Fermiego w dwuwymiarowej przestrzeni pędów z uwzględnieniem kształtu tej powierzchni. Ich przebieg pokazano na rysunkach 1.14. Stąd obecna postać szczeliny izotropowej. Postać uogólnionej szczeliny typu s , określanej także jako diagonalnie rozszerzonej, należy wiązać ze sparowaniem na supersieciach lub z uwzględnieniem przeskoków par kolejnych najbliższych sąsiadów, gdy $t_1 \neq 0$. Obliczenia przeprowadzone dla sparowania d wykazują, że scenariusz van Hove'a w tym przypadku daje bardziej efektywne wyniki niż dla sparowania typu s [116]. Rozważanie stanów d pozwala uzyskać wyższą temperaturę krytyczną oraz większy skok ciepła właściwego w $T = T_c$, a także zależność temperatury krytycznej od parametru domieszkowania tlenem [125].

W prowadzonych badaniach uwzględnia się także wpływ różnego rodzaju magnetycznego i niemagnetycznego nieporządku spowodowanego przez defekty struktury, podstawienia, napromieniowania itp. na własności nadprzewodników. Taki nieporządek w słabo nieuporządkowanych układach redukuje efektywność osobliwości van Hove'a, a zatem domieszkowania, które w scenariuszu van Hove'a prowadzą do wzrostu temperatury przejścia T_c [91, 92]. Przykładowe obliczenia temperatury krytycznej w nad-

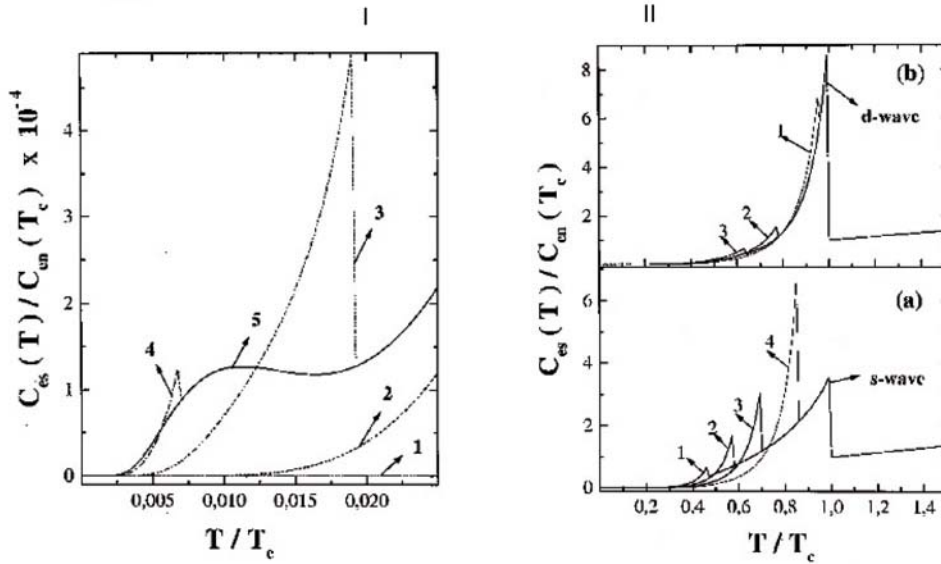
przewodniku typu d w zależności od parametru zapełnienia przedstawiono na rysunku 1.15. W omówionych badaniach standardowa metoda scenariusza van Hove'a została użyta do badania anizotropowych nadprzewodników. Z drugiej strony pytanie o to, jaka jest symetria parametru porządku (szczeliny energetycznej) w takich układach, jest ciągle otwarte. Dlatego zaczęto rozważać także możliwość istnienia symetrii mieszanej $s + d$ lub $s + id$ [93, 113], dla której postać szczeliny energetycznej można przybliżyć następującą zależnością:

$$\Delta_{\mathbf{k}} = \Delta_s + \exp(i\theta)\Delta_d[\cos(k_x) - \cos(k_y)], \quad (1.34)$$

gdzie dla $\theta = 0$ parametr porządku stanu mieszanego jest rzeczywista, natomiast dla $\theta = \pi/2$ staje się zespolony. Na rysunkach 1.16, 1.17 przedstawiono wyniki obliczeń numerycznych własności termodynamicznych w nadprzewodniku mającym symetrię mieszaną s i d . Parametr c jest parametrem opisującym stopień „mieszania” stanów i przyjmuje wartości od 0 do 1. Wartość parametru $c = 0$ odpowiada czystemu stanowi s , a $c = 1$ czystemu stanowi d . W celu rozważenia własności nadprzewodnika w dowolnych stanach, a w szczególności stanach mieszanych stosuje się zmodyfikowane równanie określające szczelinę:

$$\Delta_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{k}'} J(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \frac{\Delta_{\mathbf{k}'}}{2E_{\mathbf{k}'}} \tanh\left(\frac{E_{\mathbf{k}'}}{2T}\right), \quad (1.35)$$

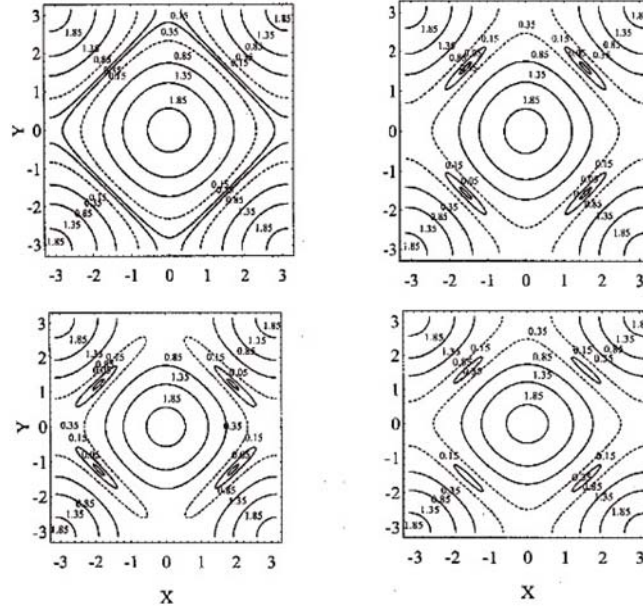
gdzie $\Delta_{\mathbf{k}}$ jest szczeliną energetyczną zadaną przez równanie (1.31) lub równanie uwzględniające symetrię mieszaną (1.34) [116, 93], $E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2}$ określa zależność dyspersyjną energii kwazicząstek w stanie nadprzewodzącym, gdzie ξ_{bfk} jest podana np. przez równanie (1.22), a funkcja $J(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$ wyraża istniejące oddziaływanie parujące, które także uwzględnia symetrię układu. Większość znanych nadprzewodników wysokotemperaturowych ma symetrię typu d lub mieszaną. Do określenia rodzaju symetrii korzysta się z pomiaru efektu Josephaona za pomocą nadprzewodzącego interferometru kwantowego, czyli tzw. SQUID-u (*Superconducting Quantum Interference Device*). Z przeprowadzonych pomiarów wynika, że związek $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ w stanie nadprzewodzącym powinien mieć symetrię typu d [80]. Podobnie związek $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ jest czystym nadprzewodnikiem typu d , podczas gdy $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ wykazuje anizotropowe nadprzewodnictwo typu s .



Rys. 1.16. Ciepło właściwe w stanie nadprzewodzącym [125] w zależności od temperatury stanów s , d i stanu mieszanego w niskich temperaturach oraz w całym przedziale temperatury od 0 do T_c . Na rysunku I (niskie temperatury) liczby oznaczają kolejno: (1) $c = 0,43$, (2) $c = 0,46$, (3) $c = 0,49$, (4) $c = 0,52$, (5) $c = 0,55$. Na rysunku II (cały zakres temperatur) (a): (1) $c = 0,37$, (2) $c = 0,375$, (3) $c = 0,38$, (4) $c = 0,385$; (b) (1) $c = 0,39$, (2) $c = 0,395$, (3) $c = 0,4$

Ponadto jeden z najbardziej przebadanych związków nadprzewodzących YBCO, dla większości składów stechiometrycznych, realizuje stan typu d lub stan mieszany $s + d$.

Chociaż stosowane metody scenariusza van Hove'a w przypadku d sparowania uwzględniają symetrię realnych układów oraz parametru porządku fazy nadprzewodzącej, a gęstość stanów wyznaczana w odniesieniu do uwzględnianych relacji dyspersji ma osobliwości van Hove'a, jednak metody te prowadzą do ograniczenia liczby stopni swobody do jednego (energia ξ) w formule na gęstość stanów, a w konsekwencji w równaniu na szczelinę. Niezależną próbę pokonania tego niedostatku w scenariuszu van Hove'a podjęli Pashitskii i.in. [117], zaproponowali, aby w stosunku do dwuwymiarowych układów (warstwowych kryształów) nadprze-



Rys. 1.17. Kształt i przebieg linii izoenergetycznych w układach o symetrii typu s (górny lewy rysunek) i d (górny prawy rysunek) oraz symetrii mieszanej w stanach postaci $s + d$ (lewy dolny rysunek) i $s + id$ (prawy dolny rysunek);
 $X = k_x a$, $Y = k_y a$ [125]

wodzących z d sparowaniem, zastąpić tradycyjną gęstość stanów $N(\xi)$ funkcją $N(\xi, \theta)$, która stanowi rozwinięcie gęstości stanów w szereg Fouriera względem kąta θ , występującego pomiędzy jedną z głównych osi krystalograficznych w płaszczyźnie warstwy a pędem cząstki \mathbf{k} leżącym na powierzchni Fermiego. W celu uproszczenia rozważań uwzględnione zostały jedynie dwa pierwsze człony rozwinięcia, które zostało wykonane zgodnie z symetrią grupy D_{4h} . Natomiast współczynniki rozwinięcia zostały zdefiniowane na podstawie gęstości stanów na jednowymiarowych i dwuwymiarowych częściach zamkniętej i w przybliżeniu cylindrycznej powierzchni Fermiego. Jednak takie podejście i otrzymane rezultaty nie wydają się być poprawne, gdyż uśredniona po θ wartość $N(\xi, \theta)$ powinna redukować się do postaci gęstości stanów stosowanej do czystego s sparowania, a tak nie jest.

Rozdział 2

Transformacje przestrzeni i gęstość stanów

2.1. Ciecz Fermiego

W teorii cieczy Fermiego zakłada się, że mikroskopowe własności silnie oddziałujących cząstek mogą być przeniesione na gaz wzbudzeń elementarnych, zwanych kwazicząstkami Landaua, z funkcją rozkładu zależną od energii. Zgodnie z twierdzeniem Luttingera liczby cząstek i kwazicząstek są równe. Jednakże energia przetransformowanego układu nie jest równa prostej sumie energii tak zdefiniowanych kwazicząstek. Jest ona funkcjonalem swojej funkcji rozkładu i dla infinityzimalnej zmiany funkcji rozkładu, zmiana energii całkowitej może być zapisana w formie:

$$\delta E = \int \varepsilon \delta n d\tau,$$

gdzie $d\tau = dp_x dp_y dp_z / (2\pi\hbar)^3$.

Wielkość

$$\varepsilon(\mathbf{p}, \sigma) = \frac{\delta E}{\delta n}(\mathbf{p}, \sigma)$$

jest pochodną wariacyjną energii, która w odniesieniu do funkcji rozkładu może być rozważana jako hamiltonian z jedną dodaną kwazicząstką z ustalonym pędem i spinem. Teoria cieczy Fermiego uwzględnia oddziaływanie kwazicząstek przez drugą pochodną wariacyjną funkcjonału energii. Jest to tak zwane oddziaływanie cieczy Fermiego, które prowadzi do renormalizacji masy efektywnej, ściśliwości, podatności magnetycznej itp., a zatem także współczynników kinetycznych. W rozwiniętej przez Landaua [85] teorii zakłada się, że włączenie oddziaływania między cząstkami, które przekształca gaz Fermiego w ciecz Fermiego, nie zmienia symetrii wyjściowego układu, a ponieważ gaz nie oddziałujących fermionów jest izotropowy, więc

ta sama symetria musi być zachowana w odpowiadającej mu cieczy Fermiego. Założenie to jest przyczyną drastycznego ograniczenia rozważań możliwych układów fermionowych, dla których teoria cieczy Fermiego może być stosowana. Formalizm cieczy Fermiego okazał się wystarczający do rozważań normalnych metali [138] i nadprzewodników niskotemperaturowych pierwiastków metali niemagnetycznych [12]. Ponieważ nadprzewodniki wysokotemperaturowe wykazują silną anizotropię, pojawił się problem dostosowania formalizmu cieczy Fermiego do układów anizotropowych. Rozszerzając formalizm Landaua, można założyć, że symetria ulega płynnej modyfikacji od układu izotropowego do układu anizotropowego w procesie adiabatycznego (bardzo powolnego) włączania oddziaływania. Ta procedura prowadzi do rozszerzenia formalizmu cieczy Fermiego na układy, dla których przestrzeń pędów jest anizotropowa, a widmo wzbudzeń jednocząstkowych nieparaboliczne. Aby uzyskać formalizm zbieżny z modelem cieczy Fermiego, pokazuje się, że anizotropowa przestrzeń pędów z nieparabolicznym widmem wzbudzeń odpowiadająca rzeczywistemu układowi może być przetransformowana do przestrzeni izotropowej z parabolicznym (landauowskim) spektrum, gdzie standardowe informacje o układzie dotyczące rzeczywistej symetrii i określonego widma wzbudzeń jednocząstkowych zostają zapisane w formie dodatkowego pola skalarnego nakładanego na izotropową przestrzeń pędów. Pole to modyfikuje zgodnie z symetrią wyjściowego układu rozmiar poszczególnych obszarów w przestrzeni pędów, zmieniając liczby stanów kwantowo-mechanicznych w odpowiadających im obszarach przestrzeni fazowej. W przypadku tradycyjnej cieczy Fermiego to skalarne pole jest stałe w całej przestrzeni, a jego wartość można przyjąć równą 1. Informacja o symetrii i widmie układu jest zatem zapisana w formie pola skalarnego wypełniającego przestrzeń pędów, natomiast przetransformowane oddziaływania dwucząstkowe uzyskują symetrię właściwą dla oddziaływań w teorii cieczy Fermiego. Przedstawiony formalizm stanowi niezależne podejście do anizotropowego układu fermionów, dając możliwość opisania go w terminach kwazicząstek wprowadzonych dla cieczy Fermiego. Umożliwia również wyjaśnienie podstawy stosowania rozszerzonego formalizmu BCS do opisu nadprzewodników wysokotemperaturowych. Należy podkreślić, że istotą takiego podejścia nie jest proste rozszerzenie teorii Landaua, lecz określenie i wykonanie szeregu transformacji nieliniowych

przestrzeni pędów dla dowolnie złożonych układów o własnościach metalicznych, które w końcowym efekcie prowadzą do opisu układu w terminach fermionowych kwazicząstek z liniowym widmem wzbudzeń, reprezentujących nośniki ładunku, tj. dziury lub elektrony.

2.2. Model anizotropowej cieczy Fermiego

W modelu anizotropowym cieczy Fermiego, z oddziaływaniem mogącym prowadzić do nadprzewodnictwa, należy podkreślić następujące fakty.

- Zakładamy, że badany kryształ może być rozważany jako układ anizotropowy opisywany w przestrzeni rzeczywistej hamiltonianem typu Hubbarda, zawierającym człony jednocząstkowe i dwucząstkowe, i w razie konieczności kolejne wielocząstkowe człony odpowiadające mechanizmom mikroskopowym wszystkich obecnych oddziaływań. Taki hamiltonian w ogólnej postaci może okazać się bardzo skomplikowany. Na człon jednocząstkowy składają się elementy diagonalne wyrażające energię pojedynczych, wędrownych elektronów i niediagonalne odpowiadające przeskokom elektronu z węzła na węzeł. Człon odpowiadający oddziaływaniom dwucząstkowym powinien zawierać zlokalizowane oddziaływania elektronów z przeciwnie skierowanymi spinami, oddziaływanie kulombowskie pomiędzy dwoma elektronami, skorelowane przeskoki elektronów do najbliższych węzłów w obecności elektronu z przeciwnym spinem itd. Mogą również zostać wprowadzone człony opisujące oddziaływania z jonami. Taki problem rozwiązuje się przybliżonymi metodami m.in. Hartree’go–Focka, RPA, CPA, efektywnego potencjału itp. Po zredukowaniu hamiltonianu układu do efektywnej postaci i przeniesieniu rozważań do przestrzeni odwrotnej, wyjściowe cząstki (elektrony lub dziury) zostają zastąpione przez nowe jednostki – kwazicząstki o określonym widmie wzbudzeń energetycznych. W tak opisanym układzie można mówić o powierzchniach izoenergetycznych, rozumianych jako powierzchnie lub krzywe łączące punkty posiadające tę samą energię. W podejściu tym kwazicząstki mogą być obdarzone ładunkiem ujemnym lub dodatnim, podobnie jak elektrony i dziury. W dalszych rozważaniach skoncentrujemy się wyłącznie na układach przewodzących i nadprzewodzących, jak np.: związki A15 z normal-

nymi i paramagnetycznymi domieszkami oraz takich, jak nadprzewodniki wysokotemperaturowe, dla których pokażemy jak można stosować scenariusz van Hove'a [19, 21, 43].

- Zawsze istnieje transformacja typu konforemnego, która umożliwia zastąpienie oryginalnego anizotropowego układu z dowolnym widmem wzbudzeń przez inny izotropowy układ z liniowym widmem wzbudzeń i dodanym polem skalarnym [53, 54]. Ponieważ pęd Fermiego ma stałą wartość na całej powierzchni Fermiego, która jest okręgiem w przypadku dwuwymiarowym i sferą w przypadku trójwymiarowym, więc efektywne oddziaływanie ma strukturę oddziaływań rozważanych w cieczy Fermiego i może być zapisane w postaci sumy oddziaływania o strukturze: oddziaływania fermicieczowego i oddziaływania parującego. Ta ich struktura powoduje, że mogą być rozwijane w szeregi Fouriera w przypadku dwuwymiarowym i w szeregi wielomianów Legendre'a w przypadku trójwymiarowym [52]. Inne człony oddziaływania niespełniające tych kryteriów stają się nieistotne [53, 55]. Oddziaływanie typu fermicieczowego modyfikuje widmo wzbudzeń za pośrednictwem operatora masowego (masy efektywnej), zachowując jego liniowy charakter. Przy tym założeniu jest ono pomijane w dalszych rozważaniach.
- Włączenie oddziaływania parującego przekształca formalizm słuszny dla układów normalnych w formalizm opisujący układy nadprzewodzące o tej samej symetrii i tym samym widmie wzbudzeń elementarnych. Po przetransformowaniu układu do izotropowej przestrzeni pędów, w której widmo jednocząstkowe jest liniowe, oddziaływanie parujące może zostać rozłożone na szereg Fouriera w przypadku dwuwymiarowym lub na szereg wielomianów Legendre'a w przypadku trójwymiarowym. Istnienie w takim rozkładzie jednego lub więcej ujemnych współczynników rozwinięcia determinuje symetrię stanu sparowanego. Jeżeli w rozkładzie takim występują dodatnie współczynniki rozwinięcia, to standardowo są one pomijane i przyjmowane jako równe zero, gdyż wpływ tych składowych oddziaływań jest zanedbywalny w porównaniu z innymi oddziaływaniami występującymi w rozważanym układzie [56, 57, 82, 83, 84, 119].
- Rozważany jest dwu- lub trójwymiarowy model nadprzewodnika opisany efektywnym hamiltonianem oddziałujących fermionów w drugim

kwantowaniu w przestrzeni pędów o dowolnym widmie wzbudzeń jednocząstkowych [98, 104], którego człon oddziaływania określa słabe przyciąganie typu BCS prowadzące do nadprzewodnictwa. Stan nadprzewodzący realizowany jest w formie kondensatu utworzonego przez związane pary fermionów z przeciwnymi spinami i przeciwnymi pędami, czyli tzw. pary Coopera w stanie singletowym. Medium wiążącym cząstki w pary Coopera są ogólnie wirtualne bozony, którymi w szczególności mogą być fonony, magnony, plazmony lub ekscytony. Rozważany układ znajduje się w fazie metalicznej, dlatego w ramach tego modelu mogą być rozpatrywane wyłącznie nadprzewodniki niskotemperaturowe oraz naddomieszkowane nadprzewodniki wysokotemperaturowe o prawie całkowitym zapełnieniu pasma i ustalonej koncentracji domieszek. W układach takich nośnikami ładunku są elektrony lub dziury czyli fermiony, które mogą zajmować ograniczony obszar stanów w przestrzeni pędów. Po przejściu do granicy $T \rightarrow 0$ i pominięciu oddziaływania przyciągającego można w takim układzie określić energię Fermiego, a zatem i poziom Fermiego. W celu uproszczenia rozważań przyjmuje się, że potencjał chemiczny rozważanych fermionów $\mu(T)$, który w ogólności może zależeć od temperatury, jest mierzony od poziomu Fermiego. W obszarze rozpatrywanych (stosunkowo niskich) temperatur w odniesieniu do układów fermionów można zaniedbać zmiany $\mu(T)$ i podobnie jak w teorii BCS przyjąć, że $\mu(T) = 0$. Zgoła odmienna sytuacja jest w osobliwych cieczach Fermiego, gdzie $\mu(T)$ zależy w sposób istotny i różny dla fazy normalnej i nadprzewodzącej od temperatury [48, 49, 142, 143]. Ponieważ w rozpatrywanym układzie fermiony mogą zajmować stany tylko w pewnym ograniczonym obszarze wokół powierzchni (linii) Fermiego, co wynika np. z ograniczonej dostępności stanów w prawie całkowicie zapełnionym paśmie w związkach nadprzewodzących, wprowadza się parametr obciążenia ω . W teorii BCS parametr obciążenia ogranicza tylko obszar sparowania cząstek i odpowiada energii Debye'a. W odniesieniu natomiast do naddomieszkowanych nadprzewodników wysokotemperaturowych parametr ten, którego wartość jest porównywalna z temperaturą przejścia T_c , należy utożsamiać z granicami dostępnego dla fermionów obszaru wokół poziomu Fermiego, przyjmując, że sparowanie zachodzi w całym tym

paśmie. Dlatego przedstawiony model nie jest jedynie prostym poszerzeniem zastosowania modelu BCS.

2.3. Transformacje przestrzeni odwrotnej

Przedmiotem rozważań jest jednopasmowy model anizotropowego układu dwu- lub trójwymiarowego w stanie metalicznym z ustalonym widmem wzbudzeń jednocząstkowych. Zakładamy, że energia cząstek jest różniczkowalną funkcją wszystkich składowych pędu \mathbf{p} . Całkowita transformacja przekształcająca wyjściową przestrzeń pędów z bazą wektorów odwrotnej sieci krystalicznej w inną przestrzeń z ortonormalnym układem współrzędnych i liniowym widmem wzbudzeń wymaga złożenia kilku liniowych i nieliniowych transformacji przestrzeni, a zwłaszcza ortonormalizacji przestrzeni, jej ewentualnego obrotu, tj. transformacji ortogonalnej oraz transformacji konforemnych (krzywoliniowych), które zawsze dają się określić przez odpowiednie macierze kwadratowe. Jakobian takiego przekształcenia wyraża się jako iloczyn jacobianów ciągu tych transformacji [53], co wynika z twierdzenia o mnożeniu wyznaczników, które mówi, że wyznacznik złożenia (iloczynu) kilku macierzy tego samego rzędu wielkości jest równy iloczynowi wyznaczników tych macierzy.

2.3.1. Ortonormalizacja przestrzeni

Niech energia wzbudzeń jednocząstkowych, która jest różniczkowalną funkcją wszystkich składowych pędu, będzie postaci:

$$\xi = \xi(p_1, \dots, p_d), \quad (2.1)$$

gdzie $d = 2$ lub $d = 3$, a wektor pędu \mathbf{p} ma postać

$$\mathbf{p} = \sum_{i=1}^d p_i \mathbf{e}_i. \quad (2.2)$$

Wektory $\mathbf{e}_1, \dots, \mathbf{e}_d$ tworzą bazę w d -wymiarowej przestrzeni pędów i są wektorami bazowymi sieci odwrotnej. W najogólniejszym przypadku baza układu anizotropowego $\mathbf{e}_1, \dots, \mathbf{e}_d$ nie jest ortogonalna i unormowana. Można

jednak zastosować procedurę ortonormalizacyjną \mathbf{D} i utworzyć nową ortonormalną bazę wektorów $\mathbf{f}_1, \dots, \mathbf{f}_d$. Wówczas wektory bazowe \mathbf{f}_i zostają wyrażone przez wersory \mathbf{e}_i w następujący sposób

$$\mathbf{f}_i = \sum_{j=1}^d \mathcal{D}_{ij} \mathbf{e}_j. \quad (2.3)$$

O liniowej transformacji przestrzeni pędów opisanej macierzą \mathcal{D} zakładamy, że zachowuje ona topologię sieci odwrotnej oraz że w nowej przestrzeni sieć odwrotna jest kwadratowa, a wektory $\mathbf{f}_1, \dots, \mathbf{f}_d$ stanowią jej bazę. W tak przetransformowanej przestrzeni z ortonormalną bazą $\mathbf{f}_1, \dots, \mathbf{f}_d$, wektor \mathbf{p} (wzór(2.2)) zostaje zastąpiony przez wektor

$$\mathbf{p}' = \sum_{i=1}^d p_i \mathbf{f}_i, \quad (2.4)$$

który w bazie $\mathbf{e}_1, \dots, \mathbf{e}_d$ przyjmuje postać

$$\mathbf{p}' = \sum_{i=1}^d p'_i \mathbf{e}_i, \quad (2.5)$$

a stąd wynikają następujące relacje

$$p_i = \sum_{j=1}^d \mathcal{D}_{ji}^{-1} p'_j, \quad (2.6)$$

gdzie \mathcal{D}^{-1} jest macierzą odwrotną do macierzy \mathcal{D} . Na podstawie relacji (2.6) możemy określić energię kwazicząstki z równania (2.1) jako funkcję pędów p'_1, \dots, p'_d w nowym ortonormalnym układzie współrzędnych. Ma ona postać:

$$\xi = \xi \left(\sum_{j=1}^d \mathcal{D}_{j1}^{-1} p'_j, \dots, \sum_{j=1}^d \mathcal{D}_{jn}^{-1} p'_j \right). \quad (2.7)$$

Otrzymane wyrażenie (2.7), gdy $\xi = \text{const}$, pozwala znaleźć powierzchnie lub linie izoenergetyczne. W szczególności gdy $\xi = 0$, dostajemy, w zależności od wymiaru rozpatrywanego układu, powierzchnię lub

linię (dla uproszczenia nazywaną też powierzchnią) Fermiego. Kształt tych powierzchni może być różnorodny, ale zawsze powinien odzwierciedlać symetrię układu. Skomplikowany kształt powierzchni izoenergetycznych sugeruje, że nie możemy traktować układu jako cieczeni Fermiego. Z drugiej strony należy pamiętać o wykonanej transformacji \mathcal{D} układu współrzędnych. Prowadzenie obliczeń w nowym układzie współrzędnych wymaga dodatkowo wprowadzenia jacobianu:

$$\mathcal{J}(\mathbf{p}') = \left| \frac{\partial p_i}{\partial p'_j} \right| \quad (2.8)$$

w formie wyznacznika, którego wartość zgodnie z równaniem (2.6) wynosi

$$\mathcal{J}(\mathbf{p}') = \det(\mathbf{D}^{-1}) = (\det \mathbf{D})^{-1}. \quad (2.9)$$

Jacobian transformacji ortonormalnej jest zatem równy odwrotności wyznacznika macierzy transformacji.

2.3.2. Transformacje krzywoliniowe i pole gęstości stanów

Rozważmy w przestrzeni d -wymiarowej, gdzie $d = 2$ lub $d = 3$, dwa dowolne prawoskrętne, ortogonalne, w szczególności krzywoliniowe układy współrzędnych

$$x_1, \dots, x_d \quad \text{i} \quad y_1, \dots, y_d.$$

Niech współrzędne każdego z układów dadzą się wyrazić jako funkcje parametrów drugiego układu

$$x_i = x_i(y_1, \dots, y_d) \quad \text{oraz} \quad y_j = y_j(x_1, \dots, x_d),$$

gdzie $i, j = 1, \dots, d$ oraz niech

$$\hat{\mathbf{x}}_1, \dots, \hat{\mathbf{x}}_d$$

jest bazą (ortogonalnych wektorów jednostkowych) skojarzoną z punktem $[x_1, \dots, x_d]$ w tej przestrzeni. Ponieważ założyliśmy, że rozważane układy współrzędnych mogą być krzywoliniowe, więc wektory bazy ortonormalnego układu współrzędnych mogą mieć różną orientację w przestrzeni dla

poszczególnych punktów tej przestrzeni. Różniczkowy wektor przesunięcia wystawiony z punktu $[x_1, \dots, x_d]$ ma postać

$$d\mathbf{x} = \sum_{i=1}^d \hat{\mathbf{x}}_i dx_i. \quad (2.10)$$

Z drugiego układu współrzędnych wektor $d\mathbf{x}$ wyraża się następująco

$$d\mathbf{x} = \sum_{i=1}^d \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial y_i} dy_i, \quad (2.11)$$

gdzie wektory

$$\hat{\mathbf{y}}_i = \frac{\partial \mathbf{x} / \partial y_i}{|\partial \mathbf{x} / \partial y_i|} \quad (2.12)$$

tworzą ortonormalną bazę w drugim układzie współrzędnych, gdyż są styczne do linii y_i , a ich orientacja w przestrzeni także może być różna w poszczególnych punktach tej przestrzeni. Ponieważ dla każdej współrzędnej y_i zachodzą równości

$$dy_i = \nabla_{\mathbf{x}} y_i d\mathbf{x} = \sum_{j=1}^d \nabla_{\mathbf{x}} y_i \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial y_j} dy_j \quad (2.13)$$

zatem

$$\nabla_{\mathbf{x}} y_i \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial y_j} = \delta_{ij}. \quad (2.14)$$

Powierzchnia nieskończenie małego prostokąta w przypadku przestrzeni dwuwymiarowej lub objętość nieskończenie małego prostopadłościanu w przypadku trójwymiarowym, którego przekątną stanowi wektor $d\mathbf{x}$, a punkt $[x_1, \dots, x_d]$ jest jednym z jego wierzchołków, daje się wyrazić w następujący sposób

$$d\tau = [\hat{\mathbf{x}}_1 dx_1, \dots, \hat{\mathbf{x}}_d dx_d] = \prod_{i=1}^d dx_i, \quad (2.15)$$

gdzie dla $d = 3$ symbol $[\cdot, \cdot, \cdot]$ oznacza iloczyn mieszany, natomiast dla $d = 2$ symbol $[\cdot, \cdot]$ jest iloczynem zewnętrznym dwóch wektorów. W drugim układzie współrzędnych analogiczny nieskończenie mały element ma postać

$$d\tau' = \prod_{i=1}^d dx_i = \left[\frac{\partial \mathbf{x}}{\partial y_1} dy_1, \dots, \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial y_d} dy_d \right] = \mathcal{J}(y_1, \dots, y_d) \prod_{i=1}^d dy_i, \quad (2.16)$$

gdzie

$$\mathcal{J}(y_1, \dots, y_d) = \left[\frac{\partial \mathbf{x}}{\partial y_1}, \dots, \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial y_d} \right] = \left| \frac{\partial x_i}{\partial y_j} \right| \quad (2.17)$$

jest jacobianem transformacji od pierwszego układu współrzędnych do drugiego.

Wykonanie obrotu pierwszego układu współrzędnych w taki sposób, aby wersory $\hat{\mathbf{x}}_i$ pokryły się z odpowiednimi wersorami $\hat{\mathbf{y}}_i$ zapewnia, że

$$d\tau' = d\tau = \prod_{i=1}^d dx_i. \quad (2.18)$$

Ponieważ obrót jest transformacją ortogonalną, więc z twierdzenia o mnożeniu wyznaczników wynika, że jacobian (2.17) zachowuje swoją postać. Symetria rozważanego problemu zapewnia, że w przypadku przejścia od drugiego układu współrzędnych do pierwszego równanie (2.16) przyjmuje formę

$$\prod_{i=1}^d dy_i = \mathcal{J}'(x_1, \dots, x_d) \prod_{i=1}^d dx_i, \quad (2.19)$$

gdzie

$$\mathcal{J}'(x_1, \dots, x_d) = \left| \frac{\partial y_i}{\partial x_j} \right|. \quad (2.20)$$

Podstawienie prawej strony równania (2.19) do równania (2.16) pozwala stwierdzić, że zdefiniowane jacobiany spełniają relację

$$\mathcal{J}(y_1, \dots, y_d) \mathcal{J}'(x_1, \dots, x_d) = 1.$$

Z równania (2.14) wynika, że w przypadku ortogonalnych układów współrzędnych jacobian (2.17) może być zapisany w postaci

$$\mathcal{J}(y_1, \dots, y_d) = \left| \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial y_1} \right| \cdot \dots \cdot \left| \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial y_d} \right| = \frac{1}{|\nabla_{\mathbf{x}} y_1| \cdot \dots \cdot |\nabla_{\mathbf{x}} y_d|}. \quad (2.21)$$

Należy podkreślić, że podobnie jak jacobian przekształcenia, tak samo gradient funkcji, a zwłaszcza wyrażenia $|\nabla_{\mathbf{x}} y_i|$, są niezmiennicze przy transformacji ortogonalnej. Różniczkowy wektor przesunięcia wystawiony z pun-

ktu $[x_1, \dots, x_d]$, który jest przekątną elementu $d\tau$, może być zatem zapisany w postaci

$$d\mathbf{x} = \sum_{i=1}^d \hat{\mathbf{y}}_i dx_i, \quad (2.22)$$

wówczas

$$dy_i = \nabla_{\mathbf{x}} y_i \cdot d\mathbf{x} = |\nabla_{\mathbf{x}} y_i| dx_i, \quad (2.23)$$

a zatem

$$dx_i = \frac{dy_i}{|\nabla_{\mathbf{x}} y_i|}. \quad (2.24)$$

Na podstawie równań (2.16), (2.21) i (2.24) można stwierdzić następującą równoważność wyrażeń

$$\mathcal{J}(y_1, \dots, y_d) \prod_{i=1}^d dy_i = dy_1 \frac{\prod_{i=2}^d dx_i}{|\nabla_{\mathbf{x}} y_1|}, \quad (2.25)$$

gdzie elementy różniczkowe dx_2 lub $dx_2 dx_3 = dS$ są elementami krzywej lub powierzchni prostopadłej do wektora $\nabla_{\mathbf{x}} y_1$.

Odnosząc powyższe rozważania do ortogonalnej przestrzeni pędów, dla której jest znana transformacja przejścia do krzywoliniowego, ortogonalnego układu współrzędnych, gdzie jedną (pierwszą) współrzędną jest energia wzbudzeń jednocząstkowych ξ , na podstawie równania (2.25) stwierdzamy, że następujące definicje gęstości stanów dla $d = 2$ lub $d = 3$

$$\begin{aligned} N(\xi) &= \frac{2}{(2\pi\hbar)^d} \int \frac{\prod_{i=2}^d dp_i}{|\nabla_{\mathbf{p}} \xi|} \\ N(\xi) &= \frac{2}{(2\pi\hbar)^d} \int \mathcal{J}(\xi, \dots, \xi_d) \prod_{i=2}^d d\xi_i \end{aligned} \quad (2.26)$$

są równoważne, gdzie ξ_2 lub ξ_2 i ξ_3 są pozostałymi współrzędnymi układu krzywoliniowego. Całkę w pierwszym wyrażeniu wykonuje się po powierzchni (jedno- lub dwuwymiarowej) stałej energii ξ , w drugim wyrażeniu natomiast całkowanie przebiega po wynikającym z transformacji obszarze jednowymiarowej przestrzeni $[\xi_2]$ lub dwuwymiarowej przestrzeni $[\xi_2, \xi_3]$, odpowiednio.

2.3.3. Uogólniona transformacja konforemna

Jak stwierdziliśmy na wstępie kolejne rozważane transformacje przestrzeni pędów można wykonywać niezależnie. Niemniej jednak określenie transformacji krzywoliniowej, która odwzorowuje z zachowaniem kątów przestrzeń pędów określoną w ortogonalnym (kartezjańskim) układzie, w której jest zdefiniowane widmo wzbudzeń elementarnych $\xi(p_1, \dots, p_d)$, w inną przestrzeń o tym samym wymiarze d , a której jedną z osi ortogonalnego układu współrzędnych jest właśnie energia wzbudzeń elementarnych ξ , wymaga wykonania odpowiednich konstrukcji matematycznych. Ponieważ gradient energii wzbudzeń elementarnych, $\nabla_{\mathbf{p}}\xi$, jest wektorem prostopadłym do linii ($d = 2$) lub do powierzchni ($d = 3$) izoenergetycznych określonych w przestrzeni pędów, w celu wyznaczenia linii prostopadłych do tej powierzchni formułujemy następujący układ równań:

$$dp_1 : \dots : dp_d = \frac{\partial \xi}{\partial p_1} : \dots : \frac{\partial \xi}{\partial p_d}, \quad (2.27)$$

który prowadzi do równań różniczkowych:

$$\frac{dp_i}{dp_1} = \frac{\partial \xi / \partial p_i}{\partial \xi / \partial p_1}, \quad (2.28)$$

gdzie $i = 2$ lub $i = 2$ i $i = 3$, odpowiednio.

Z twierdzenia Picarda wynika, że rozwiązanie takiego równania dla $d = 2$, $i = 2$ istnieje i prowadzi do jednoparametrowej rodziny krzywych:

$$\xi_2 = \xi_2(p_1, p_2), \quad (2.29)$$

gdzie nowy parametr ξ_2 jest stały, a równanie (2.29) jest całką ogólną równania różniczkowego (2.28).

Zauważmy, że każda z otrzymanych krzywych jest prostopadła do linii izoenergetycznych, gdyż

$$d\xi_2 = \frac{\partial \xi_2}{\partial p_1} dp_1 + \frac{\partial \xi_2}{\partial p_2} dp_2 = 0, \quad (2.30)$$

definiując więc gradient funkcji $\xi_2(p_1, p_2)$ jako $\nabla_{\mathbf{p}}\xi_2$ i korzystając z równania (2.27), otrzymujemy

$$\nabla_{\mathbf{p}}\xi \nabla_{\mathbf{p}}\xi_2 = 0. \quad (2.31)$$

Tego typu transformacja jest nazywana transformacją konforemną. Dlatego wykonanie analogicznej transformacji w przestrzeni trójwymiarowej będziemy nazywali uogólnioną transformacją konforemną. W przestrzeni trójwymiarowej należy uwzględnić, że $i = 2$ oraz $i = 3$, wówczas równania (2.28) tworzą układ równań różniczkowych, dla którego podobnie jak w przypadku jednego równania, jest słuszne twierdzenie Picarda. Rozwiązanie ogólne takiego układu jest postaci:

$$\xi_2 = \xi_2(p_1, p_2, p_3), \quad \xi_3 = \xi_3(p_1, p_2, p_3), \quad (2.32)$$

gdzie każde z równań jest całką układu równań różniczkowych, a parametry ξ_2 i ξ_3 są stałe, których wybór prowadzi do rozwiązań szczególnych [106, 139].

Rozwiązania (2.32) określają dwie jednoparametrowe rodziny powierzchni, które są prostopadłe do powierzchni izoenergetycznych $\xi(p_1, p_2, p_3) = \text{const}$. Ponieważ gradienty $\nabla_{\mathbf{p}}\xi_i$ dla $i = 2$ oraz $i = 3$ definiują kierunki prostopadłe do powierzchni tych rodzin oraz zachodzą równania:

$$d\xi_i = \frac{\partial \xi_i}{\partial p_1} dp_1 + \frac{\partial \xi_i}{\partial p_2} dp_2 + \frac{\partial \xi_i}{\partial p_3} dp_3 = 0, \quad (2.33)$$

korzystając zatem z relacji (2.27), otrzymujemy warunki ortogonalności w postaci:

$$\nabla_{\mathbf{p}}\xi \nabla_{\mathbf{p}}\xi_i = 0. \quad (2.34)$$

Zauważmy ponadto, że jeżeli $\Xi(\cdot, \cdot)$ jest dowolną funkcją różniczkowalną, to równanie

$$\Xi = \Xi(\xi_2(p_1, p_2, p_3), \xi_3(p_1, p_2, p_3)) = \tilde{\Xi}(p_1, p_2, p_3) \quad (2.35)$$

także wyznacza jednoparametrową rodzinę powierzchni prostopadłych do powierzchni izoenergetycznych. Dla układu trójwymiarowego należy znaleźć takie wyrażenie $\xi'_3(p_1, p_2, p_3)$, aby powierzchnie obu zdefiniowanych rodzin były równocześnie wzajemnie prostopadłe. Zadanie to okazuje się znacznie prostsze, w przypadku gdy w otrzymywanych równaniach różniczkowych można rozdzielić zmienne. Przy zastosowaniu prostych reguł ortogonalizacji wektorów można wykazać, że lokalnie jest to możliwe w każdym przypadku.

Niech

$$\xi'_3(\mathbf{p}) = \xi_3(\mathbf{p}) - \gamma \xi_2(\mathbf{p}), \quad (2.36)$$

wówczas z warunku

$$\nabla_{\mathbf{p}} \xi'_3 \nabla_{\mathbf{p}} \xi_2 = 0, \quad (2.37)$$

możemy wyznaczyć γ i w rezultacie określić

$$\xi'_3(\mathbf{p}) = \xi_3(\mathbf{p}) - \frac{\nabla_{\mathbf{p}} \xi_3 \nabla_{\mathbf{p}} \xi_2}{(\nabla_{\mathbf{p}} \xi_2)^2} \xi_2(\mathbf{p}). \quad (2.38)$$

Podana metoda jest tylko jedną z możliwych i dotyczy obszarów lokalnych. W poszczególnych przypadkach na ogół można znaleźć dogodną całkę ogólną $\xi_3 = \xi_3(\mathbf{p})$, która spełnia warunek (2.37). Opierając się na otrzymanych wynikach, możemy ustanowić nową ortonormalną bazę $\mathbf{g}_1, \dots, \mathbf{g}_d$, gdzie wersory:

$$\mathbf{g}_i = \frac{\nabla_{\mathbf{p}} \xi_i}{|\nabla_{\mathbf{p}} \xi_i|},$$

reprezentują dwu- lub trójwymiarowy ortogonalny układ współrzędnych krzywoliniowych, dla których pierwsza oś ξ reprezentuje energię widma wzbudzeń cząstek. Zaprezentowana metoda pozwala odwzorować każdą dwu- lub trójwymiarową przestrzeń pędów w odpowiednią dwu- lub trójwymiarową przestrzeń o współrzędnych ξ oraz ξ_2 lub ξ_2 i ξ_3 . Współrzędna ξ , która określa energię kwazicząstki względem powierzchni Fermiego może przyjmować wartości pomiędzy $-\mu$ (potencjałem chemicznym) i nieskończonością w ramach dozwolonych szerokością pasma. Zakres zmienności współrzędnych ξ_2 i ξ_3 może być wybierany różnie i w ogólności może być ograniczony lub nieograniczony. Współrzędnym tym można próbować nadać sens fizyczny, wyrażając przez współrzędne kątowe podobnie jak w układach biegunowym lub sferycznym. Przez wprowadzenie odpowiednich funkcji trygonometrycznych zakres zmienności nowych współrzędnych, np. φ i ϑ można standardowo ograniczyć, wówczas $0 \leq \varphi < 2\pi$ i $0 \leq \vartheta \leq \pi$.

Jak pokazano w poprzednim podrozdziale, dla podanych transformacji w celu zachowania powierzchni lub objętości transformowanych fragmentów przestrzeni należy uwzględnić jacobian odwzorowania, który można

utożsamiać z lokalnymi zmianami gęstości przestrzeni. W przypadku transformacji rozważanych przestrzeni jacobian (2.17) należy przepisać w postaci:

$$\mathcal{J}(\xi, \dots, \xi_d) = \begin{vmatrix} \frac{\partial p_1}{\partial \xi} & \cdots & \frac{\partial p_d}{\partial \xi} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ \frac{\partial p_1}{\partial \xi_d} & \cdots & \frac{\partial p_d}{\partial \xi_d} \end{vmatrix}. \quad (2.39)$$

Rozwinięty formalizm pozwala określić zasady przejścia od sumowania lub całkowania po przestrzeni pędów do całkowania po współrzędnych ξ, \dots, ξ_d w „nowej” przestrzeni zgodnie z następującą relacją:

$$2 \sum_{\mathbf{p}} \dots = \frac{2}{(2\pi\hbar)^d} \int d^d p \dots = \frac{2}{(2\pi\hbar)^d} \int d\xi \dots d\xi_d \mathcal{J}(\xi, \dots, \xi_d) \dots \quad (2.40)$$

Zauważmy, że jacobian definiuje nam dodatkowe pole skalarne w przestrzeni $[\xi, \dots, \xi_d]$. Pole to jest niejednorodne i wyraża lokalną deformację lub modyfikację stanów kwantowo-mechanicznych, co jest rezultatem dokonanej transformacji. Uwzględnienie czynnika $2(2\pi\hbar)^{-d}$ pozwala zdefiniować skalarne pole gęstości stanów w przestrzeni $[\xi, \dots, \xi_d]$ następująco:

$$\mathcal{K}(\xi, \dots, \xi_d) = \frac{2}{(2\pi\hbar)^d} \mathcal{J}(\xi, \dots, \xi_d). \quad (2.41)$$

Skalarne pole $\mathcal{K}(\xi, \dots, \xi_d)$ jest jądrem funkcji gęstości stanów $N(\xi)$ zdefiniowanej w równaniu (2.26), gdzie pokazano, że aby wyznaczyć funkcję gęstości stanów, należy scałkować $\mathcal{K}(\xi, \dots, \xi_d)$ po wszystkich izoenergetycznych liniach lub powierzchniach, czyli po ξ_2 lub ξ_2 i ξ_3 , które mogą być np. odpowiednio dobranymi współrzędnymi kątowymi. W przypadku scałkowania po ξ_2 lub ξ_2 i ξ_3 wyłącznie $\mathcal{K}(\xi, \dots, \xi_d)$ relacja (2.40) redukuje się do postaci:

$$2 \sum_{\mathbf{p}} \dots = \int d\xi N(\xi) \dots, \quad (2.42)$$

w której niestety zostają pominięte, odpowiednio, jeden (ξ_2) lub dwa (ξ_2, ξ_3) stopnie swobody układu.

2.4. Model kwazicząstek

Opisane transformacje anizotropowego układu fermionów z dowolnym widmem wzbudzeń jednocząstkowych $\xi = \xi(p_1, \dots, p_d)$ umożliwiają przeniesienie rozważań do pewnej abstrakcyjnej przestrzeni $[\xi, \dots, \xi_d]$, gdzie pierwszą współrzędną jest energia tych wzbudzeń. Współrzędne ξ_2 dla $d = 2$ i ξ_2, ξ_3 dla $d = 3$ można wyrazić przez współrzędne φ lub φ i ϑ po wprowadzeniu odpowiednich funkcji trygonometrycznych według zasad odpowiadających biegunowemu lub sferycznemu układowi współrzędnych. Współrzędne te powinny spełniać warunki: $0 \leq \varphi < 2\pi$ i $0 \leq \vartheta \leq \pi$. W otrzymanych modelach układów krzywe ($d = 2$) lub powierzchnie ($d = 3$) izoenergetyczne są płaskie, a skalarne pola gęstości stanów zostają wyrażone w formie funkcji:

$$\begin{aligned} \mathcal{K}(\xi, \varphi) &= \frac{2}{(2\pi\hbar)^2} \mathcal{J}(\xi, \varphi), & \text{gdy } d = 2, \\ \mathcal{K}(\xi, \varphi, \vartheta) &= \frac{2}{(2\pi\hbar)^3} \mathcal{J}(\xi, \varphi, \vartheta), & \text{gdy } d = 3. \end{aligned} \quad (2.43)$$

Odnieśmy teraz przedstawione rozważania do dwu- i trójwymiarowego modelu kwazicząstek Landaua w przestrzeni pędów. W modelu tym widmo wzbudzeń kwazicząstek ma tzw. paraboliczną formę:

$$\xi = \frac{1}{2m^*} (p_1^2 + \dots + p_n^2) - \mu^*, \quad (2.44)$$

którą w okolicy powierzchni Fermiego ($\xi = 0$) można zredukować do postaci liniowej

$$\xi = v_F (|\mathbf{p}| - p_F), \quad (2.45)$$

gdzie v_F i p_F określają prędkość i pęd Fermiego oraz $\mu^* = p_F^2/2m^*$. Dla parabolicznego widma wzbudzeń zachodzą relacje

$$\nabla_{\mathbf{p}} \xi = \frac{1}{m^*} [p_1, \dots, p_d] \quad (2.46)$$

oraz odpowiadająca równaniu (2.27)

$$\frac{dp_1}{p_1} = \dots = \frac{dp_d}{p_d}. \quad (2.47)$$

Rozwiązania równania (2.47) mają postać

$$\varphi = \arctan\left(\frac{p_2}{p_1}\right), \text{ gdy } d = 2 \quad (2.48)$$

oraz

$$\varphi = \arctan\left(\frac{p_2}{p_1}\right), \quad \vartheta = \arctan\sqrt{\left(\frac{p_1}{p_3}\right)^2 + \left(\frac{p_2}{p_3}\right)^2}, \text{ gdy } d = 3, \quad (2.49)$$

z których po przekształceniach algebraicznych dostajemy

$$\begin{aligned} p_1 &= \sqrt{2m^*(\xi + \mu)} \cos \varphi \\ p_2 &= \sqrt{2m^*(\xi + \mu)} \sin \varphi \\ \mathcal{J}(\xi, \varphi) &= m^* \end{aligned} \quad (2.50)$$

gdy $d = 2$ oraz

$$\begin{aligned} p_1 &= \sqrt{2m^*(\xi + \mu)} \sin \vartheta \cos \varphi \\ p_2 &= \sqrt{2m^*(\xi + \mu)} \sin \vartheta \sin \varphi \\ p_3 &= \sqrt{2m^*(\xi + \mu)} \cos \vartheta \\ \mathcal{J}(\xi, \varphi, \vartheta) &= m^* \sqrt{2m^*(\xi + \mu)} \sin \vartheta \end{aligned} \quad (2.51)$$

gdy $d = 3$.

W ten sposób dowolne wzbudzenia kwazicząstek i kwazicząstki Landaua mają taką samą reprezentację w przestrzeniach $[\xi, \varphi]$ i $[\xi, \varphi, \vartheta]$. Jedyna różnica między takimi układami wyraża się w postaci skalarnej gęstości stanów. Gdy nałożymy przekształcenie odwrotne na związki określone równaniami (2.50) i (2.51), możemy odzwierciedlić dowolne wzbudzenia kwazicząstek na kwazicząstki typu Landaua. Należy uwzględnić także to, że w takim izotropowym układzie $[p_1, \dots, p_d]$ stany kwantowo-mechaniczne nie są rozlokowane w sposób jednorodny oraz że pojawia się dodatkowo pewne szczególne dla danego układu pole gęstości stanów. Gdy $d = 2$, wyraża się ono następująco

$$\mathcal{K}'(p_1, p_2) = \frac{2}{(2\pi\hbar)^2 m^*} \mathcal{J}(\xi, \varphi), \quad (2.52)$$

a gdy $d = 3$, otrzymujemy odpowiednio

$$\mathcal{K}'(p_1, p_2, p_3) = \frac{2}{(2\pi\hbar)^3 m^* \sqrt{2m^*(\xi + \mu)} \sin \vartheta} \mathcal{J}(\xi, \varphi, \vartheta), \quad (2.53)$$

gdzie jakobiany są postaci jak w równaniach (2.43), w których jednakże współrzędne ξ , φ i ϑ muszą zostać wyrażone przez p_1 , p_2 i p_3 zgodnie z równaniami (2.44), (2.48) i (2.49). Jeśli wejściowy układ jest izotropowy oraz energię kwazicząstek określa równanie (2.44), to równania (2.52) i (2.53) redukują się do postaci

$$\mathcal{K}'(p_1, \dots, p_d) = \frac{2}{(2\pi\hbar)^d}. \quad (2.54)$$

Zaprezentowany formalizm dowodzi, że dowolny anizotropowy układ elektronów lub dziur, dla którego postać widma energii wzbudzeń cząstek jest znana, może być rozważany jako układ cieczy Fermiego w izotropowej przestrzeni pędów z dodatkowym niejednorodnym skalarnym polem gęstości stanów, \mathcal{K}' . W takich przestrzeniach pędów linie lub powierzchnie Fermiego, określone równaniem $\xi = 0$, są okręgami lub sferami.

2.4.1. Układ anizotropowy

W celu zilustrowania omówionego w podrozdziale 2.3.1 zagadnienia ortonormalizacji przestrzeni i wynikających następstw tego procesu rozpatrzmy dwuwymiarowy anizotropowy układ, w którym podstawowe wektory sieci odwrotnej \mathbf{e}_1 i \mathbf{e}_2 nie są ortogonalne i mają różną długość. Zakładamy, że $|\mathbf{e}_1| = 1$, wówczas transformacja ortonormalna jest reprezentowana przez następujące macierze:

$$\mathcal{D} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ -\cot \alpha & \frac{1}{|\mathbf{e}_2| \sin \alpha} \end{bmatrix}, \quad \mathcal{D}^{-1} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ |\mathbf{e}_2| \cos \alpha & |\mathbf{e}_2| \sin \alpha \end{bmatrix} \quad (2.55)$$

gdzie α jest kątem między wektorami \mathbf{e}_1 i \mathbf{e}_2 , a jakobian

$$\mathcal{J}(p'_1, p'_2) = |\mathbf{e}_2| \sin \alpha. \quad (2.56)$$

Wykonanie transformacji pozwala przenieść dalsze rozważania do ortonormalnego układu współrzędnych z podstawowymi wektorami przetransformowanej sieci odwrotnej \mathbf{f}_1 i \mathbf{f}_2 takimi, że $|\mathbf{e}_1| = |\mathbf{f}_1| = |\mathbf{f}_2|$. W układzie tym sieć odwrotna jest siecią kwadratową.

Gdy relacja dyspersji w układzie wyjściowym została przyjęta w postaci parabolicznej, tj.

$$\xi(p_1, p_2) = \frac{1}{2m^*} (p_1^2 + p_2^2) - \mu^*, \quad (2.57)$$

gdzie m^* oznacza masę efektywną, a μ^* jest potencjałem chemicznym mierzonym od dna pasma, wówczas po transformacji uzyskuje ona postać

$$\xi(p'_1, p'_2) = \frac{1}{2m^*} [(p'_1)^2 + 2p'_1 p'_2 |\mathbf{e}_2| \cos \alpha + (p'_2)^2 |\mathbf{e}_2|^2] - \mu^*. \quad (2.58)$$

Po dokonaniu obrotu „nowego” układu współrzędnych o kąt

$$\beta = \frac{1}{2} \arctan \left(\frac{2|\mathbf{e}_2| \cos \alpha}{1 - |\mathbf{e}_2|^2} \right) \quad (2.59)$$

możemy relację dyspersji zastąpić bardziej symetryczną, uproszczoną i równoważną jej formą

$$\xi(p'_1, p'_2) = \frac{1}{2m_1^*} (p'_1)^2 + \frac{1}{2m_2^*} (p'_2)^2 - \mu^*, \quad (2.60)$$

gdzie m_1^* i m_2^* są parametrami masy efektywnej dającymi się wyrazić za pomocą m^* , $|\mathbf{e}_2|$ i kąta α , których charakter wynika z anizotropowości układu wyjściowego. Ponieważ obrót układu współrzędnych jest transformacją ortogonalną, więc jacobian tej transformacji jest równy 1. Zauważmy, że w wyniku przeprowadzonej transformacji w nowym kartezjańskim układzie współrzędnych linie izoenergetyczne są koncentrycznymi elipsami. W ten sposób pokazaliśmy, że wzrost symetrii układu współrzędnych powoduje zmiany postaci relacji dyspersji, która może stać się bardziej złożona. Własności symetrii układu odpowiadające symetrii sieci krystalicznej w procesie ortonormalizacji układu współrzędnych zostają zatem przeniesione do relacji dyspersji i są zawarte w jacobianie transformacji.

2.4.2. Jednopasmowy model Hubbarda

W hamiltonianie Hubbarda energia jednocząstkowa, odpowiadająca przejściom elektronu między najbliższymi sąsiadami sieci jest znacznie mniejsza od energii oddziaływania (korelacji), sytuacja taka jest odwrotna do przypadku teorii BCS, w której szerokość pasma przewodnictwa jest większa niż energia oddziaływania parującego. Zjawisko nadprzewodnictwa w układach metalicznych wymaga istnienia krótkozasięgowego oddziaływania przyciągającego. Tego typu oddziaływanie związane z wymianą wirtualnych bozonów (fononów, magnonów, ekscytonów, plazmonów) pojawia się w efektywnym hamiltonianie w wyniku transformacji typu Fröhlicha [108]. Zgodnie z rezultatami obliczeń struktury pasmowej [67, 152] w nadprzewodnikach wysokotemperaturowych pasmo przewodnictwa może zostać opisane w podejściu modelu ciasnego wiązania. Jednocząsteczkowa postać widma energetycznego dla płaskiej sieci prostokątnej o symetrii D_{4h} , gdzie b_1 i b_2 odpowiadają długościom boków komórki elementarnej oraz $a_1 \equiv b_1/\hbar$ i $a_2 \equiv b_2/\hbar$, jest postaci [58]

$$\xi(p_1, p_2) = -2t_0 [\cos(p_1 a_1) + \cos(p_2 a_2)] + 4t_1 \cos(p_1 a_1) \cos(p_2 a_2) - \mu, \quad (2.61)$$

a parametry t_0 i t_1 odpowiadają przeskokom do węzłów najbliższych i kolejnych najbliższych sąsiadów. Parametr wypełnienia pasma μ wyraża przesunięcie poziomu Fermiego w przypadku domieszkowania i niesymetrycznego wypełnienia pasma. Jest on identyfikowany z potencjałem chemicznym. Aby uprościć obliczenia, dokonujemy następującego przekształcenia przestrzeni pędów

$$k_1 = p_1 a_1, k_2 = p_2 a_2. \quad (2.62)$$

Transformacja ta, której jacobian jest postaci $\mathcal{J} = (a_1 a_2)^{-1}$, pozwala prowadzić dalsze obliczenia w przestrzeni ortonormalnej. Równanie (2.61) redukuje się wówczas do postaci:

$$\xi(k_1, k_2) = -2t_0 [\cos(k_1) + \cos(k_2)] + 4t_1 \cos(k_1) \cos(k_2) - \mu, \quad (2.63)$$

z której otrzymujemy

$$\nabla_{\mathbf{p}} \xi = [2t_0 \sin k_1 + 4t_1 \sin k_1 \cos k_2, \quad 2t_0 \sin k_2 + 4t_1 \cos k_1 \sin k_2]. \quad (2.64)$$

Postępowanie zgodne z procedurą opisaną w podrozdziale 2.3.3 prowadzi do następującego równania różniczkowego

$$\frac{dk_1}{dk_2} = \frac{2t_0 \sin k_1 - 4t_1 \sin k_1 \cos k_2}{2t_0 \sin k_2 - 4t_1 \cos k_1 \sin k_2}, \quad (2.65)$$

które w wyniku przekształceń algebraicznych umożliwia rozseparowanie zmiennych k_1 i k_2 , i daje się zapisać w postaci

$$\frac{1 - 2\frac{t_1}{t_0} \cos k_1}{\sin k_1} dk_1 = \frac{1 - 2\frac{t_1}{t_0} \cos k_2}{\sin k_2} dk_2. \quad (2.66)$$

Po scałkowaniu obu stron równania (2.66) otrzymuje się wyrażenie

$$\ln \tan \frac{k_1}{2} - 2\frac{t_1}{t_0} \ln \sin k_1 = \ln \tan \frac{k_2}{2} - 2\frac{t_1}{t_0} \ln \sin k_2 - \xi_2, \quad (2.67)$$

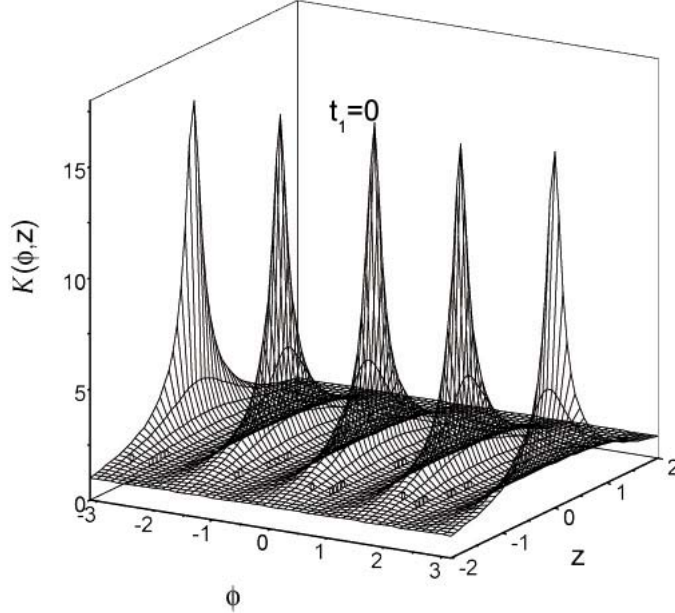
gdzie k_1 i k_2 spełniają warunek $0 \leq k_1, k_2 \leq \pi$.

Stała całkowania definiuje drugi parametr ξ_2 . Równania (2.63) i (2.65) stanowią układ równań definiujących transformację przestrzeni wektora \mathbf{k} w ortonormalną dwuwymiarową przestrzeń $[\xi, \xi_2]$. W tej nowej przestrzeni współrzędna ξ_2 przybiera zakres zmienności od minus do plus nieskończoności, a współrzędna ξ przyjmuje wartości od ξ_{\min} do ξ_{\max} wyznaczone szerokością pasma przewodnictwa. Wielkości te zależą od wzajemnych relacji między parametrami modelu t_0 i t_1 . Aby uczynić zakres zmienności drugiej współrzędnej ograniczony można zastąpić ξ_2 , np. przez $\tan \varphi$, wówczas $-\pi/2 < \varphi < \pi/2$, lub przez $\ln \tan \varphi$, a wtedy $0 < \varphi < \pi/2$. W takim przypadku linie izoenergetyczne w przestrzeni $[\xi, \varphi]$ są równoległymi odcinkami o długości $\pi/2$. Mogą one zostać przedłużone na przedział $[0, 2\pi]$ zgodnie z warunkami symetrii D_{4h} wejściowego układu. Obliczenia w przestrzeni $[\xi, \varphi]$ wymagają wyznaczenia jacobianu $\mathcal{J}(\xi, \varphi)$. Równanie (2.39) umożliwia wówczas zdefiniowanie pola gęstości stanów

$$\mathcal{K}(\xi, \varphi) = \frac{2}{(2\pi\hbar)^2 a_1 a_2} \mathcal{J}(\xi, \varphi) \quad (2.68)$$

oraz gęstości stanów (równanie (2.26))

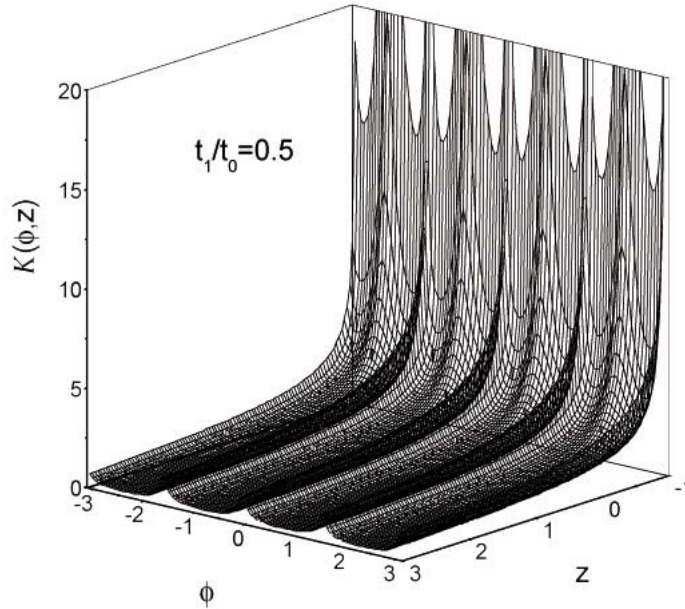
$$N(\xi) = \frac{8}{(2\pi\hbar)^2 a_1 a_2} \int_0^{\pi/2} \mathcal{J}(\xi, \varphi) d\varphi. \quad (2.69)$$



Rys. 2.1. Skalarne pole gęstości stanów w zależności od $\phi (\equiv \varphi)$ i z dla $t_1 = 0$

Jak już pokazano wyznaczone transformacje umożliwiają zdefiniowanie układu równoważnego rozpatrywanemu dla cieczy Fermiego z dodatkowym skalarnym polem gęstości stanów, $\mathcal{K}(\xi, \varphi)$. Zachowanie pełnej odpowiedniości między skonstruowanym układem a cieczą Fermiego wymaga, aby kąt φ przyjmował wartości od 0 do 2π . Jednakże wykorzystując własności symetrii D_{4h} , można rezultaty otrzymane dla $0 \leq k_1, k_2 \leq \pi$ z pierwszej ćwiartki układu współrzędnych i odpowiednio dla $0 \leq \varphi \leq \pi/2$ rozszerzyć tak, aby zakres zmienności k_1 i k_2 obejmował całą przestrzeń, wówczas kąt φ będzie przybierał wartości od 0 do 2π . Zauważmy, że aby wyznaczyć jacobian $\mathcal{J}(\xi, \varphi)$ należy rozwiązać równania (2.63) i (2.67). Po podstawieniu $\xi_2 = \ln \tan \varphi$ ($\tan \varphi \geq 0$), równanie (2.67) redukuje się do postaci:

$$\tan \varphi = \frac{\tan \frac{k_2}{2} \cdot (\sin k_2)^{-\frac{2t_1}{t_0}}}{\tan \frac{k_1}{2} \cdot (\sin k_1)^{-\frac{2t_1}{t_0}}}. \quad (2.70)$$



Rys. 2.2. Skalarne pole gęstości stanów w zależności od $\phi (\equiv \varphi)$ i z dla $t_1/t_0 = 0,5$

Po uwzględnieniu związków

$$\sin \beta = \frac{\tan \beta}{\sqrt{1 + \tan^2 \beta}}$$

i

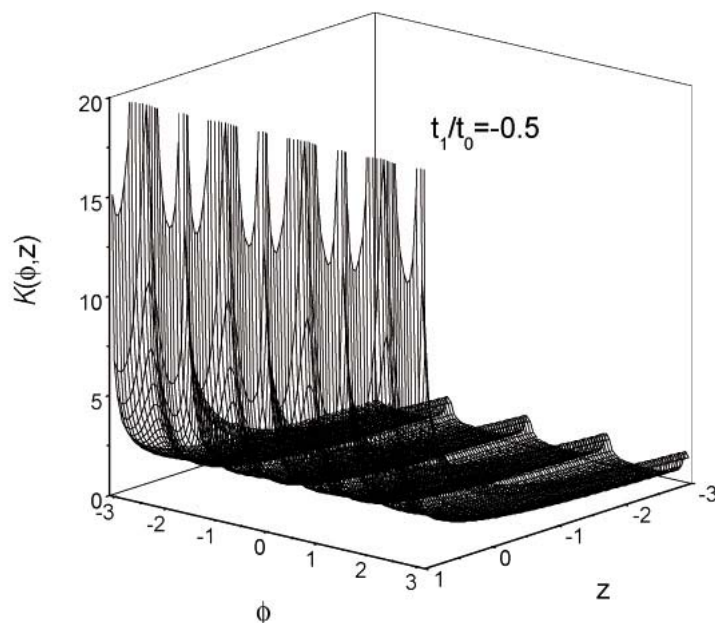
$$\sin 2\beta = 2 \sin \beta \cos \beta, \quad \cos 2\beta = \cos^2 \beta - \sin^2 \beta$$

oraz wprowadzeniu oznaczeń

$$x_1 = \tan \frac{k_1}{2}, \quad x_2 = \tan \frac{k_2}{2}, \quad (2.71)$$

gdzie $x_1, x_2 \geq 0$, równania (2.63) i (2.70) można zredukować do postaci

$$\begin{aligned} \xi = & - 2t_0 \left(-2 + \frac{2}{1+x_1^2} + \frac{2}{1+x_2^2} \right) \\ & + 4t_1 \left[1 - \frac{2}{1+x_1^2} - \frac{2}{1+x_2^2} \frac{4}{(1+x_1^2)(1+x_2^2)} \right] - \mu, \end{aligned}$$



Rys. 2.3. Skalarne pole gęstości stanów w zależności od $\phi (\equiv \varphi)$ i z dla $t_1/t_0 = -0,5$

$$\tan \varphi = \frac{x_2 \left(\frac{x_2}{1+x_2^2} \right)^{-\frac{2t_1}{t_0}}}{x_1 \left(\frac{x_1}{1+x_1^2} \right)^{-\frac{2t_1}{t_0}}}. \quad (2.72)$$

Wyznaczenie x_1 i x_2 jako funkcji ξ i φ dla dowolnych t_0 i t_1 w zakresie stosowalności modelu może zostać wykonane wyłącznie metodami numerycznymi [58]. Po znalezieniu odpowiednich pochodnych cząstkowych można zgodnie z równaniem (2.39) obliczyć jacobian. Natomiast równania (2.72) można rozwiązać analitycznie jedynie dla kilku szczególnych przypadków, kiedy t_0 i t_1 spełniają warunek $t_1/t_0 = 0,5$ lub $t_1/t_0 = 0$, lub $t_1/t_0 = -0,5$ [58]. Aby uprościć dalsze obliczenia, wprowadza się następujące oznaczenia:

$$z = \frac{\xi + \mu}{2t_0} \quad \text{oraz} \quad f = \tan \varphi \geq 0. \quad (2.73)$$

Po przekształceniach algebraicznych otrzymujemy ($i = 1$ lub $i = 2$)

- gdy $t_1/t_0 = 0, 5$, $|z - 1| \leq 2$

$$\begin{aligned} k_i &= 2 \arctan \sqrt{\frac{1}{y_i} - 1}, \\ y_i &= \frac{f + 1 - \sqrt{(f + 1)^2 + (z - 3)f}}{2f^{i-1}}, \end{aligned} \quad (2.74)$$

- gdy $t_1 = 0$, $|z| \leq 2$

$$k_i = 2 \arctan \left[\frac{z(1 + f^2) + \sqrt{(1 + f^2)z^2 + 4f^2(4 - z^2)}}{2(2 - z)f^{2(2-i)}} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (2.75)$$

- gdy $t_1/t_0 = -0, 5$ $|z + 1| \leq 2$

$$\begin{aligned} k_i &= 2 \arctan \sqrt{\frac{1}{y_i} - 1}, \\ y_i &= \frac{(-1)^{i-1}(1 - f) + \sqrt{(1 - f)^2 + (1 - z)f}}{2f^{i-1}}. \end{aligned} \quad (2.76)$$

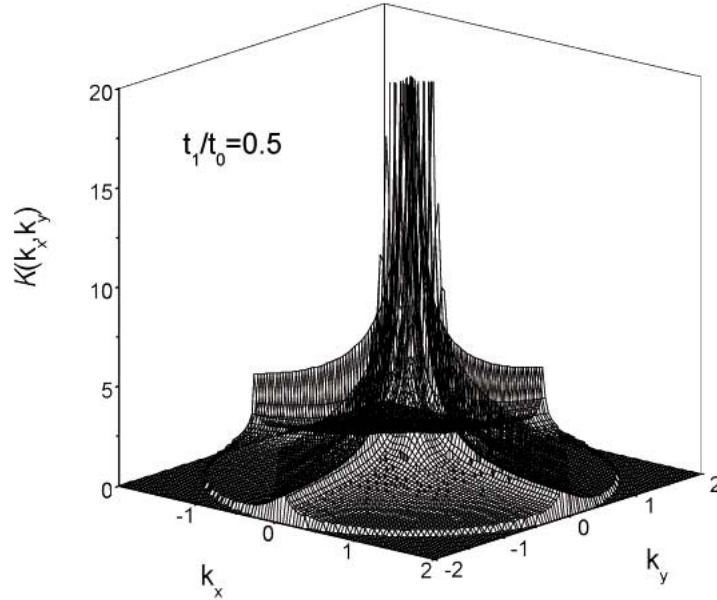
Na podstawie otrzymanych rozwiązań (2.74) i (2.76) można wyznaczyć dokładną postać jakobianu. Po podstawieniu do równania (2.39) równania (2.68) otrzymujemy:

- gdy $t_1/t_0 = 0, 5$, $-1 \leq z \leq 3$

$$\mathcal{K}(\xi, \varphi) = \frac{1}{2(2\pi\hbar)^2 t_0 a_1 a_2} \frac{1 + f^2}{\sqrt{[(1 - f)^2 + (1 + z)f](1 + z)f}} \quad (2.77)$$

- gdy $t_1 = 0$, $-2 \leq z \leq 2$

$$\mathcal{K}(\xi, \varphi) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^2 t_0 a_1 a_2} \frac{1 + f^2}{\sqrt{z^2(1 - f^2)^2 + 16f^2}} \quad (2.78)$$

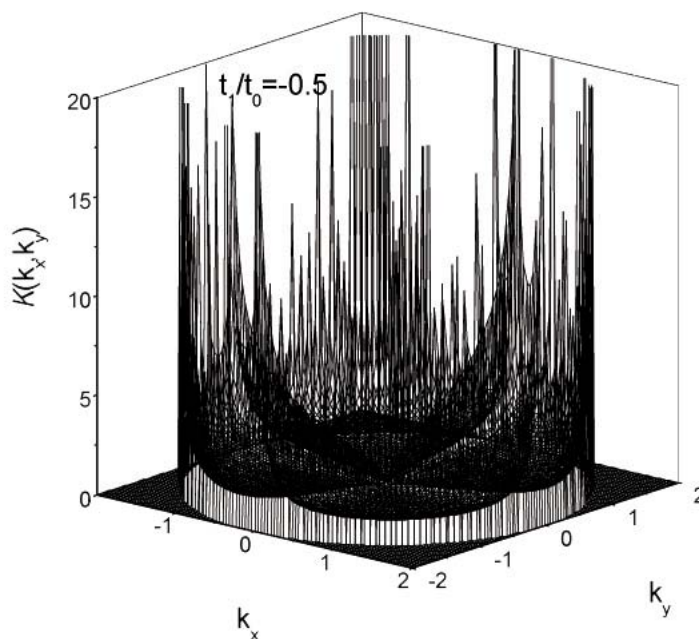


Rys. 2.4. Skalarne pole gęstości stanów w zależności od zredukowanego wektora falowego dla $t_1/t_0 = 0,5$

- gdy $t_1/t_0 = -0,5$, $-3 \leq z \leq 1$

$$\mathcal{K}(\xi, \varphi) = \frac{1}{2(2\pi\hbar)^2 t_0 a_1 a_2} \frac{1 + f^2}{\sqrt{[(1-f)^2 + (1-z)f](1-z)f}}, \quad (2.79)$$

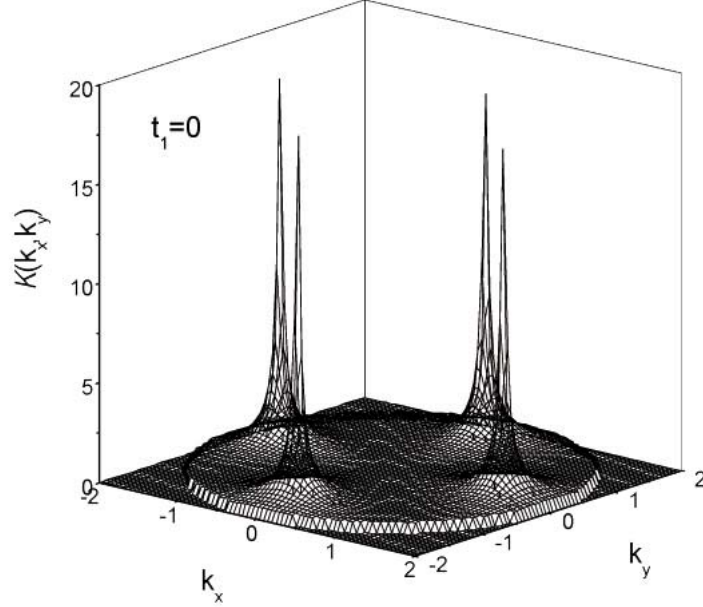
gdzie parametry z i f jako funkcje ξ i φ zostały określone przez równanie (2.73). Postać funkcji $\mathcal{K}(\xi, \varphi)$ jest to postać pola gęstości stanów, została przedstawiona na rysunkach: 2.1, 2.2, 2.3. Na rysunkach 2.7 przedstawiono dodatkowo rzuty funkcji $\mathcal{K}(\xi, \varphi)$ na płaszczyznę, gdzie zakreślono linie równych wartości pola gęstości stanów. Dla porównania obok zamieszczono postać funkcji $z(k_x, k_y)$, przedstawioną w tej samej dziedzinie. Krzywe przedstawione po lewej stronie przedstawiają sytuację wyjściową, czyli linie izoenergetyczne, a obok po prawej stronie znajdujemy ich odpowiedniki dla skalarnego pola gęstości stanów. Można łatwo zauważyć, że symetria układu wyjściowego zostaje zachowana.



Rys. 2.5. Skalarne pole gęstości stanów w zależności od zredukowanego wektora falowego dla $t_1/t_0 = -0,5$

Aby odwzorować wzbudzenia jednocząstkowe na kwazicząstki typu Landaua rozmieszczone w izotropowej przestrzeni pędów, przyjmuje się, że $z = k^2 - z_0$ oraz $k_i = p_i a$, wówczas ξ ma postać określoną w równaniu (2.44). Jeżeli $m^* = (4t_0 a^2)^{-1}$ i $\mu^* = 2t_0 z_0 + \mu$, to pęd Fermiego kwazicząstek typu Landaua $p_F = \sqrt{z_0/a^2 + \mu/(2a^2 t_0)}$. Parametr a jest charakterystyczną długością, którą należy wyznaczyć z warunku wynikającego z twierdzenia Luttingera, że całkowita liczba kwazicząstek jest równa całkowitej liczbie cząstek. Na przykład, założywszy, że $t_1 = \mu = 0$ i $z_0 = 2$ i korzystając z równania (2.87), otrzymamy $a = \sqrt{a_1 a_2}/4$ i $p_F = 8/\sqrt{2a_1 a_2}$. Na kolejnych rysunkach 2.4, 2.5, 2.6 przedstawiono stosowne postaci funkcji $\mathcal{K}'(k_1, k_2)$ ($= \mathcal{K}/m^*$) otrzymane z równań (2.52), (2.72) i (2.77)–(2.79), która jest zdefiniowana w izotropowej przestrzeni zredukowanych wektorów k_x i k_y . Dla wszystkich przedyskutowanych przypadków jest spełniony związek

$$\mathcal{K}\left(\xi, \frac{\pi}{2} - \varphi\right) = \mathcal{K}(\xi, \varphi) \quad (2.80)$$

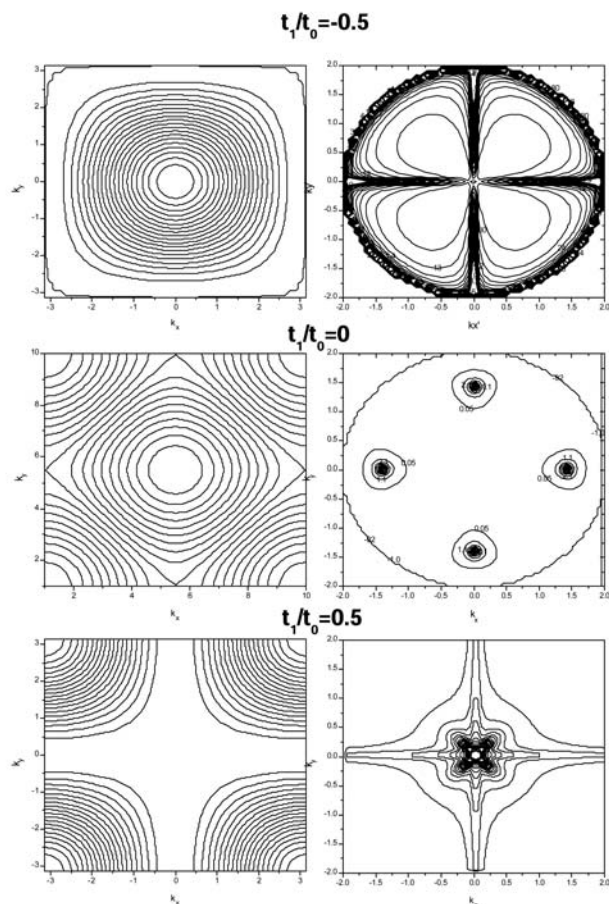


Rys. 2.6. Skalarne pole gęstości stanów w zależności od zredukowanego wektora falowego dla $t_1 = 0$

wynikający z przyjętej symetrii D_{4h} układu wyjściowego. Wyrażenia dane równaniami (2.77) i (2.79) dotyczą przypadków uwzględnienia oddziaływania kolejnych najbliższych sąsiadów. Można wówczas stwierdzić, że dla $t_1/t_0 = \pm 0,5$ osobliwość pojawia się, jeśli f dąży do zera lub nieskończoności, gdy ($\varphi \rightarrow 0$ lub $\pi/2$), a także, gdy z dąży do -1 lub $+1$. Ten drugi warunek dotyczący dążenia parametru z do granicy stosowności teorii, powoduje zatem, że te osobliwości nie pojawiają się w standardowych rozważaniach. Gęstość stanów otrzymana z równań (2.77) i (2.79) po scałkowaniu ich po φ zgodnie z równaniem (2.69) ma ona postać

$$N(\xi) = \frac{1}{2\pi^2\hbar^2 t_0 a_1 a_2} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 \pm z}} \mathbf{F} \left(\frac{\pi}{2}, \sqrt{\frac{3 \mp z}{4}} \right), \quad (2.81)$$

gdzie $\mathbf{F}(\phi, \kappa)$ jest całką eliptyczną pierwszego rodzaju, która jest postaci [45, 62]



Rys. 2.7. Linie izoenergetyczne i odpowiadające im linie równych wartości pola gęstości stanów dla wybranych parametrów układu

$$\mathbf{F} \left(\frac{\pi}{2}, \sqrt{\frac{3 \mp z}{4}} \right) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\alpha}{\sqrt{1 - \frac{3 \mp z}{4} \sin^2 \alpha}}, \quad (2.82)$$

i nie ma ona biegunów poza przypadkiem z dążącego do granicy stosowalności teorii. Gęstość stanów (2.81) jest więc w tych przypadkach regularną funkcją ξ . W przypadku $t_1 = 0$, gdy f dąży do nieskończoności ($\varphi \rightarrow \frac{\pi}{2}$), funkcja $\mathcal{K}(\xi, \varphi) \sim z^{-1}$ i nie ma osobliwości poza przypadkiem

$z \rightarrow 0$. Ta szczególna osobliwość wywiera istotny wpływ na własności całego układu, gdyż nie zanika ona po scałkowaniu po φ i zawsze pojawia się w funkcji gęstości stanów $N(\xi)$. Jest ona klasyfikowana jako osobliwość typu van Hove'a [38, 46, 53, 58].

W przypadku całkowania po kącie φ wyrażenia $\mathcal{K}(\xi, \varphi)$ danego równaniem (2.78) zastosowano metody wyznaczania pewnych grup całek w formie całek eliptycznych Legendre'a podane w [62], a zwłaszcza metody opracowane przez Żurawskiego lub Peirce'a. Otrzymana formuła dla gęstości stanów ma postać

$$N(\xi) = \frac{2}{\pi^2 \hbar^2 t_0 a_1 a_2} \frac{1}{\sqrt{8 - z^2 + 4\sqrt{4 - z^2}}} \mathbf{F} \left(\frac{\pi}{2}, \left(\frac{8\sqrt{4 - z^2}}{8 - z^2 + 4\sqrt{4 - z^2}} \right)^{\frac{1}{2}} \right), \quad (2.83)$$

gdzie zgodnie z definicją całek eliptycznych czynnik $\kappa^2 < 1$. Zauważmy jednak, że równanie (2.78) po zastosowaniu formuł

$$1 + \tan^2 \varphi = \frac{1}{\cos^2 \varphi}, \quad 1 - \tan^2 \varphi = \frac{\cos 2\varphi}{\cos^2 \varphi} \quad (2.84)$$

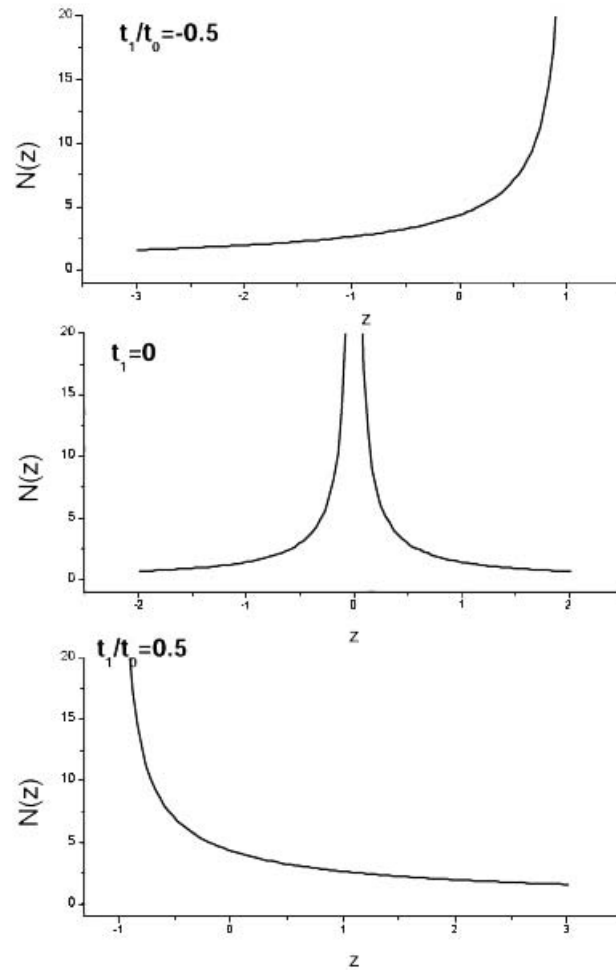
można przekształcić do postaci

$$\mathcal{K}(z, \varphi) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^2 t_0 a_1 a_2} \frac{1}{\sqrt{z^2 \cos^2 2\varphi + 4 \sin^2 2\varphi}}. \quad (2.85)$$

Wówczas po scałkowaniu po kącie φ otrzymujemy wyrażenie

$$N(\xi) = \frac{1}{2\pi^2 \hbar^2 t_0 a_1 a_2} \mathbf{F} \left(\frac{\pi}{2}, \sqrt{1 - \frac{z^2}{4}} \right), \quad (2.86)$$

gdzie warunek $\kappa^2 < 1$ wynika z ograniczeń nałożonych na $z = (\xi + \mu)/2t_0$. Otrzymane formuły dla gęstości stanów (2.81) i (2.86), które odnoszą się odpowiednio do przypadków $t_1/t_0 = \pm 0,5$ oraz $t_1 = 0$, zostały wyznaczone za pomocą metody uogólnionej transformacji konforemnej jako uśrednione wartości pola gęstości stanów $\mathcal{K}(z, \varphi)$. Są one, oczywiście, zgodne formułami (1.14) i (1.24) otrzymywanymi metodą całkowania sieciowych funkcji Greena [74, 75]. Należy jednak podkreślić, że w prezentowanej



Rys. 2.8. Charakterystyczny przebieg funkcji gęstość stanów w dozwolonym obszarze zmiennej $z = (\xi + \mu)/2t_0$

metodzie gęstość stanów jest jedną z wielu wielkości zależnych od pola gęstości stanów, jakie trzeba wyznaczyć, rozwiązując zagadnienie anizotropowego nadprzewodnika. Gęstości stanów określone równaniami (2.81) i (2.83) odpowiednio dla $t_1/t_0 = \pm 0,5$ i $t_1 = 0$ wykazują istnienie osobliwości

typu logarytmicznego, gdy $t_1 = 0$ w $z = 0$ oraz $t_1/t_0 = \pm 0,5$, gdy $z \rightarrow \mp 1$. Ich formy zostały przedstawione na rysunku 2.8. Wartość $N(\xi)$, gęstości stanów określonej równaniem (2.83), gdy $z = \pm 2$ wynosi $(4\pi t_0 a_1 a_2)^{-1}$, ponadto

$$\int_{-2}^0 \frac{1}{\sqrt{8 - z^2 + 4\sqrt{4 - z^2}}} \mathbf{F} \left(\frac{\pi}{2}, \left(\frac{8\sqrt{4 - z^2}}{8 - z^2 + 4\sqrt{4 - z^2}} \right)^{\frac{1}{2}} \right) dz = \frac{\pi^2}{4}. \quad (2.87)$$

Ponieważ gęstość stanów $N(\xi)$ jest osobliwa w $\xi + \mu = 0$, jej zachowanie zostało zbadane dla $z = (\xi + \mu)/2t_0$ zmierzającego do zera. W granicy $z \rightarrow 0$ czynnik κ^2 pojawiający się w całce eliptycznej $\mathbf{F}(\pi/2, \kappa)$ redukuje się do postaci

$$\kappa^2 = \frac{8\sqrt{4 - z^2}}{8 - z^2 + 4\sqrt{4 - z^2}} \rightarrow 1 - \left(\frac{z}{4} \right)^4, \quad (2.88)$$

a więc jest bliski jedności. Funkcję $\mathbf{F}(\pi/2, \kappa)$ w granicy $\kappa \rightarrow 1$ można rozwinąć w specyficzny szereg [45], którego kolejne wyrazy są rzędu wielkości $-z^{4n} \ln |z|$, co pozwala zgodnie z założoną dokładnością do z^4 przybliżyć wyrażenie (2.83) następującą formułą

$$N(\xi) = \frac{1}{2\pi^2 \hbar^2 t_0 a_1 a_2} \left\{ \left[1 + \left(\frac{z}{4} \right)^2 \right] \ln \frac{8}{|z|} + \frac{1}{4} \left(9 \ln \frac{8}{|z|} - \frac{1}{2} \right) \left(\frac{z}{4} \right)^4 \right\}. \quad (2.89)$$

Otrzymane przybliżenie jest zgodne z innymi formułami [11, 13, 53, 55], które gęstość stanów definiują następująco

$$N(\xi) = A \ln \frac{B}{|\xi + \mu|}, \quad (2.90)$$

gdzie A i B są pewnymi stałymi.

Zaprezentowane podejście umożliwia oszacowanie tych stałych na podstawie równania (2.89), stąd

$$A = \frac{1}{2\pi^2 \hbar^2 t_0 a_1 a_2}, \quad B = 16 t_0. \quad (2.91)$$

Współczynniki A i B zostały precyzyjnie określone przez parametry modelu występujące w definicji widma energetycznego cząstek. Zauważmy,

że iloczyn $AB = 8/(\pi^2 \hbar^2 a_1 a_2)$ jest niezależny od parametru t_0 . Porównując równania (2.83) i (2.89), stwierdzamy, że różnica ich wartości zmierza do zera, jeśli z jest małe oraz rzędu wielkości $0, 1/(2\pi^2 \hbar^2 t_0 a_1 a_2)$, gdy $|z| \rightarrow 2$. Zostało zatem pokazane, że zmodyfikowana teoria cieczy Fermiego może zostać zastosowana w odniesieniu do układu mającego tetragonalną symetrię sieci i nieparaboliczne widmo wzbudzeń. Należy zaakcentować, że chociaż model jest izotropowy, to jednakże wszystkie właściwości układu wynikające z symetrii oraz kształtu widma wzbudzeń są zawarte w funkcji $\mathcal{K}(\xi, \varphi)$, reprezentującej skalarne pole gęstości stanów i istotnie modyfikującej własności izotropowego układu. Jeżeli rozważane zagadnienie jest zatem niezależne od kąta φ , to jedynie średnie własności symetrii sieci są uwzględniane.

Rozdział 3

Rozszerzony scenariusz van Hove'a dla nadprzewodnika typu s

3.1. Teoria typu BCS dla anizotropowego nadprzewodnika

Nadprzewodnictwo w teorii BCS pojawia się wtedy, kiedy do izotropowej cieczy Fermiego zostaje włączone oddziaływanie parujące. O potencjałach oddziaływań występujących w izotropowych układach cieczy Fermiego, tj. o potencjale oddziaływania fermicieczowego i o potencjale oddziaływania parującego zakłada się, że spełniają one żądanie inwariantności względem odwrócenia biegu czasu oraz względem obrotów przestrzeni. Wówczas każdy z potencjałów jest operatorem hermitowskim niezmienniczym względem obrotów.

Przedmiotem prezentowanych rozważań jest jednakże dowolny wieloelektronowy układ kwantowy przetransformowany do ortonormalnej przestrzeni pędów, dla którego potencjał oddziaływania dwucząstkowego, po wyeliminowaniu dodatkowych stopni swobody związanych z bozonami wirtualnymi pośredniczącymi w oddziaływaniach, jest wyrażony w efektywnej kwazicząstkowej postaci. Po wprowadzeniu operatorów pola fermionów efektywny hamiltonian w formalizmie drugiego kwantowania ma postać

$$\mathbf{H} = \sum_{\mathbf{p}, \alpha} \epsilon_{\alpha}(\mathbf{p}) c_{\mathbf{p}, \alpha}^{\dagger} c_{\mathbf{p}, \alpha} + \sum_{\mathbf{p}, \mathbf{p}', \mathbf{q}} \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta} \mathbf{V}_{\alpha, \beta, \gamma, \delta}^{eff}(\mathbf{p}, \mathbf{p}', \mathbf{q}) c_{\mathbf{p}+\mathbf{q}, \delta}^{\dagger} c_{\mathbf{p}', \gamma}^{\dagger} c_{\mathbf{p}'+\mathbf{q}, \beta} c_{\mathbf{p}, \alpha}, \quad (3.1)$$

gdzie $c_{\mathbf{p}, \alpha}^{\dagger}$ i $c_{\mathbf{p}, \alpha}$ są odpowiednio operatorami kreacji i anihilacji fermionów oraz $\epsilon_{\alpha}(\mathbf{p})$ wyraża relację dyspersji, tj. energię wzbudzeń pojedynczych cząstek (kwazicząstek) ze spinem α , która jest periodyczną funkcją \mathbf{p} . Postać funkcji $\epsilon_{\alpha}(\mathbf{p})$ powinna uwzględniać możliwie wszystkie elementy oddziaływań jednocząstkowych, np. związane ze słabym polem elektromagnety-

cznym, średnim potencjałem domieszek, lub inne. Ponadto, $\mathbf{V}_{\alpha,\beta,\gamma,\delta}^{eff}(\mathbf{p}, \mathbf{p}', \mathbf{q})$ jest elementem macierzowym transformacji Fouriera efektywnego potencjału dwucząstkowego oddziaływania, które uwzględnia wszystkie efekty wielociałowe oraz spełnia zasadę zachowania spinu. Aby wyjaśnić mechanizm oddziaływania kwazicząstek przyjmujemy, że dla wszystkich dwu- i trójwymiarowych układów części spinowe oddziaływania $\mathbf{V}_{\alpha,\beta,\gamma,\delta}^{eff}(\mathbf{p}, \mathbf{p}', \mathbf{q})$ mogą zostać wydzielone w następujący sposób [55, 119]:

$$\begin{aligned} \mathbf{V}_{\alpha,\beta,\gamma,\delta}^{eff}(\mathbf{p}, \mathbf{p}', \mathbf{q}) &= \mathbf{R}^0 \tau_{\alpha,\delta}^0 \tau_{\beta,\gamma}^0 + \mathbf{R}^l \tau_{\alpha,\delta}^3 \tau_{\beta,\gamma}^3 + \mathbf{R}^t (\tau_{\alpha,\delta}^i \tau_{\beta,\gamma}^i - \tau_{\alpha,\delta}^3 \tau_{\beta,\gamma}^3) \\ &+ \mathbf{G}^a (i\tau^2)_{\alpha,\beta} (\tau^2 i)_{\gamma,\delta} + \mathbf{G}^s (i\tau^2 \tau^i)_{\alpha,\beta} (\tau^i \tau^2 i)_{\gamma,\delta} \\ &+ \mathbf{N}_{\alpha,\beta,\gamma,\delta}(\mathbf{p}, \mathbf{p}', \mathbf{q}), \end{aligned} \tag{3.2}$$

gdzie τ^i są macierzami Pauliego, a τ^0 jest macierzą jednostkową, $\mathbf{R}^{0,l,t} \equiv \mathbf{R}^{0,l,t}(\mathbf{p}, \mathbf{p}')$ (gdzie $\mathbf{q} = 0$) definiują spinową wprost oraz spinowe wymienne poprzeczną i podłużną części amplitudy rozpraszania, a $\mathbf{G}^{a,s} \equiv \mathbf{G}^{a,s}(\mathbf{p}, \mathbf{p}')$ (gdzie $\mathbf{q} = -\mathbf{p} - \mathbf{p}'$) mogą być odpowiednio identyfikowane z antysymetrycznym (singletowym) i symetrycznym (tripletowym) oddziaływaniem parującym. Człon $\mathbf{N}_{\alpha,\beta,\gamma,\delta}(\mathbf{p}, \mathbf{p}', \mathbf{q})$ odpowiada niekoherentnemu rozpraszaniu kwazicząstek i może być pominięty, gdyż rozważane rozpraszania dotyczą powierzchni (linii) Fermiego i jej najbliższych okolic. Podkreślmy, że stan sparowany może pojawić się w układzie, jeśli oddziaływanie $\mathbf{G}^{a,s}(\mathbf{p}, \mathbf{p}')$ zawiera przynajmniej jeden ujemny człon (parametr rozwinięcia) powodujący przyciąganie. Ponadto, jeżeli żaden kierunek orientacji spinów nie jest wyróżniony, to część spinowa wymienna oddziaływania jest izotropowa w przestrzeni spinów i $\mathbf{R}^l \equiv \mathbf{R}^t$. W rozważanych przypadkach, tj. dwuwymiarowej i trójwymiarowej izotropowej przestrzeni pędów istniejąca niezmienniczość układu względem obrotów powoduje, że oddziaływania te można rozwinąć w szereg Fouriera ($d = 2$) lub szereg wielomianów Legendre'a ($d = 3$) [52, 175]. W przypadku potencjału oddziaływania parującego rozwinięcie go w szereg pozwala sklasyfikować typ sparowania zgodnie z symetrią funkcji falowej par Coopera, co oznacza, że jeżeli w otrzymanym rozwinięciu potencjału oddziaływania parującego istnieje dokładnie jedna harmonika z ujemnym parametrem, to w układzie może zostać zrealizowane czyste sparowanie typu (s, d, \dots) . Taka klasyfikacja stanów sparowanych była dużym sukcesem teorii

BCS. Jak można zauważyć, rozwinięty formalizm umożliwia zastosowanie identycznej klasyfikacji stanów sparowanych w stosunku do złożonych układów anizotropowych, które w wyniku przeprowadzonych transformacji omówionych w podrozdziale 2.3 mogą być rozważane w przestrzeni izotropowej, w której uwzględnia się dodatkowo skalarne pole gęstości stanów, $\mathcal{K}'(p_1, \dots, p_d)$. W takich układach linie lub powierzchnie Fermiego są odpowiednio okręgami lub sferami, zatem przetransformowane oddziaływanie parujące jest określone w przestrzeni izotropowej i może zostać rozwinięte w szereg Fouriera lub szereg wielomianów Legendre'a, co zapewnia jednoznaczność identyfikację stanów sparowanych.

W przedstawionej procedurze postępowania zakłada się, że w wyniku wymiany wirtualnych bozonów (fononów, magnonów, plazmonów lub ekscytonów) w ramach jednego z następujących modeli: ciasnego wiązania, BCS, prawie swobodnych elektronów, Hubbarda, t-J lub jakiegoś innego, w płaszczyznach miedziowo-tlenowych Cu-O pojawiają się pary Coopera fermionów (elektronów lub dziur). Do badania tego typu układów, które reprezentują nadprzewodniki wysokotemperaturowe, można wykorzystać formalizm funkcji Greena, stosowany dla nadprzewodników niskotemperaturowych, po uwzględnieniu istniejących w obu podejściach różnic [91, 108, 109]. Dlatego definiując po kolei normalne funkcje Greena dla nieoddziałującego i oddziałującego układu, gdy relacja dyspersji jest postaci $\epsilon_\alpha(\mathbf{p})$ oraz anomalną funkcję Greena, uwzględniając część $\mathbf{G}^{a,s}$ oddziaływania (3.2) i funkcję energii jako macierze (2×2), można rozszerzyć warunki stosowalności formalizmu funkcji Greena [86, 87]. Relacja Bethgo-Salpetera zapewnia konsekwentne uwzględnienie wszystkich wkładów oddziaływania metodą perturbacyjną, podczas gdy równanie Dysona umożliwia wyznaczenie funkcji Greena dla normalnego oddziałującego układu, zapewniając uwzględnienie efektów rozpraszania związanych z częścią $\mathbf{R}^{0,l,t}$ oddziaływania (3.2). Efekty te renormalizują relację dyspersji odnoszącą się do „gołych” cząstek poprzez operator masowy, przez co użyte parametry zostają zastąpione przez ich efektywne wartości, tak jak to ma miejsce w cieczy Fermiego, gdzie masa „gołych” cząstek m jest zastępowana masą efektywną m^* . Oczywiście, tę procedurę można pominąć, jeżeli założy się, że efekty renormalizacyjne, pochodzące od operatora masowego, już uwzględniono w zadanej i znanej formule widma wzbudzeń, $\epsilon_\alpha(\mathbf{p})$, lub są one nieistotne.

Posługując się metodami funkcji Greena samozgodne równanie na nadprzewodzącą szczelinę energetyczną, które stanowi podstawę badań układów sparowanych, jest otrzymywane w postaci

$$\begin{aligned} & \Delta(\xi, \varphi, \vartheta) \\ &= \frac{2^{d-1}\pi}{4} \left\langle \int d\xi' \mathbf{G}^a(\xi, \varphi, \vartheta; \xi', \varphi', \vartheta') \mathcal{K}(\xi', \varphi', \vartheta') \frac{\Delta(\xi', \varphi', \vartheta')}{E(\xi', \varphi', \vartheta')} \tanh \frac{E(\xi', \varphi', \vartheta')}{2T} \right\rangle, \end{aligned} \quad (3.3)$$

gdzie $\langle \dots \rangle$ oznacza średnią po kątach φ' i ϑ' dla przypadku trójwymiarowego i po kącie φ' dla przypadku dwuwymiarowego, wówczas należy konsekwentnie pominąć kąty ϑ i ϑ' w równaniu (3.3). $\mathbf{G}^a(\xi, \varphi, \vartheta; \xi', \varphi', \vartheta')$ jest singletowym oddziaływaniem parującym, o którym zakłada się najczęściej, że ma separowalną strukturę, tj.

$$\mathbf{G}^a(\xi, \varphi, \vartheta; \xi', \varphi', \vartheta') = G(\xi, \varphi, \vartheta) \cdot G(\xi', \varphi', \vartheta') \quad (3.4)$$

i które można rozważać jako niezależne od ξ i ξ' w przypadku słabego wiązania lub gdy zmienia się w sposób nieistotny w obszarze sparowania, np. w wąskim paśmie przewodnictwa. Wówczas, dla czystego sparowania s , potencjał oddziaływania parującego $\mathbf{G}^a(0, \varphi, \vartheta; 0, \varphi', \vartheta')$ nie może zależeć od kątów i redukuje się do stałej oznaczanej najczęściej przez V . Stała V pomnożona przez stałą o wymiarze gęstości stanów staje się bezwymiarowym parametrem teorii, od którego zależy m.in. temperatura krytyczna. W teorii BCS, w której gęstość stanów jest stała i oznaczana jako $N(0)$, bezwymiarowym parametrem jest $\lambda = V N(0)$. W przypadku natomiast, gdy gęstość stanów $N(\xi)$ zależy od energii cząstek i może mieć osobliwości, wybór stałej o wymiarze gęstości stanów jest niejednoznaczny i może powodować, że ustalony bezwymiarowy parametr teorii będzie różny od λ . Energia wzbudzeń kwazicząstek

$$E(\xi, \varphi, \vartheta) = \left[\xi^2 + \Delta^2(\xi, \varphi, \vartheta) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.5)$$

i szczelina $\Delta(\xi, \varphi, \vartheta)$ zachowują symetrię harmoniki parującej. Całkowanie po ξ' jest zredukowane do obszaru występowania oddziaływania parującego, co zachodzi wówczas, gdy $|\xi'|$ jest większe od energii Debye'a, ω_D . Oddziaływanie to może być również obcinane przez granice pasma przewodnictwa w symetryczny lub niesymetryczny sposób, albo zredukowane

przez inny mechanizm mikroskopowy, który ogranicza zasięg sparowania. Wszystkie anizotropowe własności układu wyjściowego są zawarte w funkcji $\mathcal{K}(\xi, \varphi, \vartheta)$. To powoduje, że problem znalezienia rozwiązania równania (3.3) dla wyższych harmonik parujących staje się trudniejszy w porównaniu z przypadkiem czystego sparowania s . Jeżeli zatem ograniczymy rozważania jedynie do czystego oddziaływania typu s oraz przyjmiemy, że w oddziaływaniu tym można pominąć zależność od ξ i ξ' , to Δ jest izotropowa i zależy jedynie od temperatury, a równanie (3.3) redukuje się do postaci

$$1 = \frac{2^{d-1}\pi}{4} V \int d\xi' \langle \mathcal{K}(\xi', \varphi', \vartheta') \rangle \frac{\tanh \frac{E(\xi')}{2T}}{E(\xi')}. \quad (3.6)$$

Ponieważ

$$2^{d-1}\pi \langle \mathcal{K}(\xi', \varphi', \vartheta') \rangle = N(\xi') \quad (3.7)$$

i $N(\xi)$ jest zwykłą gęstością stanów (równanie (2.69)), wnioskujemy stąd, że dla nadprzewodników z czystym sparowaniem s wpływ poszczególnych elementów symetrii układu wyjściowego zawartych w funkcji \mathcal{K} na termodynamiczne własności układu jest znacząco ograniczony z powodu występowania w równaniu na szczelinę (3.6) jedynie uśrednionej wartości funkcji \mathcal{K} , czyli gęstości stanów $N(\xi)$. Aby uwzględnić osobliwości van Hove'a w rozważaniach dotyczących nadprzewodnictwa typu s , które może być realizowane zarówno w układach dwuwymiarowych, jak i trójwymiarowych, wystarczy uwzględnić jedynie właściwą postać gęstości stanów $N(\xi)$, szczegółowo omówioną w pierwszym rozdziale, czyli zastosować standardowy scenariusz van Hove'a. Zauważmy ponadto, że zupełnie odmienne układy o zdecydowanie różnej symetrii, w których jest realizowany czysty stan s , będą wykazywać zbliżone własności termodynamiczne, gdy funkcje określające ich gęstości stanów mają zbliżony kształt.

3.2. Analiza gęstości stanów w modelu ciasnego wiązania

W podrozdziale 2.4.2, gdzie rozważono dwuwymiarowy model ciasnego wiązania dla płaskiej, prostokątnej sieci, w którym uwzględniono przeskok

do najbliższych i następnych najbliższych sąsiadów oraz przesunięcie potencjału chemicznego odzwierciedlające stopień zapełnienia pasma przewodnictwa, stwierdzono, że zaprezentowana metoda transformacji konforemnej do przekształcenia przestrzeni pędów umożliwia wyznaczenie funkcji skalarnego pola gęstości stanów $\mathcal{K}(\xi, \varphi)$ i funkcji gęstości stanów $N(\xi)$ w formie analitycznej jedynie dla trzech wyszczególnionych przypadków, dla których $t_1/t_0 = -0,5, 0$ lub $0,5$. Ponieważ model ciasnego wiązania jest powszechnie stosowany w badaniach nadprzewodników wysokotemperaturowych, do wyznaczenia funkcji gęstości stanów i innych elementów transformacji dla wszystkich dozwolonych wartości t_1/t_0 i μ/t_0 , w rozważanym podejściu zastosowano metody numeryczne. Niemniej jednak istnieje inny sposób zastosowania metody transformacji konforemnej, który umożliwia wyznaczenie funkcji $\mathcal{K}(\xi, \varphi)$ i $N(\xi)$ w formie analitycznej dla dowolnych wartości t_1/t_0 .

W prezentowanych dalej rozważaniach zastosowano relacje i oznaczenia wprowadzone w podrozdziale 2.4.2. Energia wzbudzeń jednocząstkowych ma zatem postać [58]

$$\xi(p_1, p_2) = -2t_0 [\cos(p_1 a_1) + \cos(p_2 a_2)] + 4t_1 \cos(p_1 a_1) \cos(p_2 a_2) - \mu, \quad (3.8)$$

gdzie parametry t_0 i t_1 odpowiadają przeskokom do węzłów najbliższych i kolejnych najbliższych sąsiadów. Parametr zapełnienia pasma μ wyraża przesunięcie poziomu Fermiego w przypadku domieszki i niesymetrycznego wypełnienia pasma i jest on identyfikowany z potencjałem chemicznym. Aby uprościć dalsze obliczenia, przyjmuje się jak poprzednio, że

$$k_1 = p_1 a_1, \quad k_2 = p_2 a_2 \quad (3.9)$$

oraz wprowadza wygodne i używane w dalszych rozważaniach oznaczenia

$$\eta = \frac{2t_1}{t_0}, \quad \zeta = \frac{\mu}{2t_0}, \quad (3.10)$$

wówczas $z = \xi/2t_0 + \zeta$. W przypadku gdy $\eta \neq 0$ i $|\eta| \ll 1$, wówczas równania (2.72) mogą zostać przepisane w postaci

$$Z = 2 - \frac{2}{1+x_1^2} - \frac{2}{1+x_2^2}, \quad \Phi = \frac{x_2}{x_1}, \quad (3.11)$$

gdzie

$$\begin{aligned}
Z &= z(1 - \eta) \\
&+ \eta \left[1 - \frac{4f^2(2 - z)^2}{z(1 + f^2)^2 + 4f^2(2 - z) + (1 + f^2)\sqrt{(1 - f^2)^2 z^2 + 16f^2}} \right] \\
\Phi &= f + \eta f \ln \left\{ \frac{1}{f} \left[\frac{2(2 - z)(f^2 - 1)}{z(1 + f^2)^2 + 2(2 - z) + \sqrt{(1 - f^2)^2 z^2 + 16f^2}} \right] \right\} \quad (3.12)
\end{aligned}$$

Struktura równania (3.11) jest taka sama jak dla przypadku $\eta = 0$, ale teraz Z i Φ są funkcjami z i φ zależnymi od parametrów η i ζ . Mimo to, można formalnie rozwiązać równanie (3.11), korzystając z wyników otrzymanych dla $\eta = 0$. Ponieważ dla $i = 1$ oraz $i = 2$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial k_i}{\partial \xi} &= \left(\frac{\partial k_i}{\partial Z} \frac{\partial Z}{\partial z} + \frac{\partial k_i}{\partial \Phi} \frac{\partial \Phi}{\partial z} \right) \frac{1}{2t_0} \\
\frac{\partial k_i}{\partial \varphi} &= \left(\frac{\partial k_i}{\partial \Phi} \frac{\partial \Phi}{\partial f} + \frac{\partial k_i}{\partial Z} \frac{\partial Z}{\partial f} \right) \frac{\partial f}{\partial \varphi}, \quad (3.13)
\end{aligned}$$

więc

$$\begin{aligned}
\frac{\partial Z}{\partial z} &= 1 + \eta f_1(z, f), & \frac{\partial Z}{\partial f} &= \eta f_2(z, f) \\
\frac{\partial \Phi}{\partial f} &= 1 + \eta f_3(z, f), & \frac{\partial \Phi}{\partial z} &= \eta f_4(z, f), \quad (3.14)
\end{aligned}$$

gdzie $f_j(z, f)$ oznaczają pewne funkcje zależne od z i f , których jawne postacie nie są istotne do dalszych obliczeń prowadzonych metodą perturbacyjną. Jakobian przekształcenia przyjmuje postać

$$\mathcal{J}(\xi, \varphi) = \frac{1}{2t_0 a_1 a_2} \left| \begin{array}{cc} \frac{\partial k_1}{\partial \xi} & \frac{\partial k_1}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial k_2}{\partial \xi} & \frac{\partial k_2}{\partial \varphi} \end{array} \right| \frac{df}{d\varphi} + O(\eta), \quad (3.15)$$

gdzie $O(\eta)$ oznacza pozostałe człony proporcjonalne do η i η^2 , które, jako perturbacyjne, a zatem znacznie mniejsze od głównego członu jakobianu mogą zostać zaniedbane. Po pewnych przekształceniach oraz uwzględnieniu relacji

$$k_1(z, \frac{\pi}{2} - \varphi) = k_2(z, \varphi) \quad \text{lub} \quad k_1(z, \frac{1}{f}) = k_2(z, f) \quad (3.16)$$

gęstość stanów można zapisać w postaci

$$N(\xi, \eta) = \frac{1}{\pi^2 \hbar^2 t_0 a_1 a_2} \int_0^1 \frac{1 + \Phi^2}{(1 + f^2) \sqrt{Z^2 (1 - \Phi)^2 + 16 \Phi^2}} df, \quad (3.17)$$

gdzie Z i Φ zdefiniowano równaniem (3.12).

Aby oszacować asymptotyczne zachowanie się funkcji gęstości stanów $N(\xi, \eta)$ w jej punktach osobliwości, zostało nałożone ograniczenie, że $|z| \ll 1$, co narzuca warunek $|\eta| \ll 1$. Pominięcie małych członów zawierających z redukuje równania (3.12) do postaci

$$Z = z + \eta \left(\frac{1-f}{1+f} \right)^2, \quad \Phi = f. \quad (3.18)$$

Po podstawieniu równań (3.18) do równania (3.17) można zauważyć, że osobliwość w gęstości stanów pojawia się wyłącznie w przypadku $z = -\eta$, a przybliżona funkcja może być otrzymana z równania (3.17), w którym osobliwości są związane z dolną granicą całkowania, gdy $f \rightarrow 0$. Wszystko to prowadzi do oszacowania

$$N(\xi, \eta) = \frac{1}{\pi^2 \hbar^2 t_0 a_1 a_2} \ln \frac{8}{|z + \eta|}, \quad (3.19)$$

z którego wynika, że osobliwość typu logarytmicznego pojawia się w gęstości stanów otrzymywanej w dwuwymiarowym modelu ciasnego wiązania, gdy $\xi = -(4t_1 + \mu)$, co jest zgodne z innymi rezultatami [67].

Warto zaznaczyć, że poprawność otrzymanego wyniku, a więc i zastosowanej metody perturbacyjnej, została potwierdzona przez niezależne podejście analityczne i obliczenia numeryczne zamieszczone w dalszej części. Przedstawione podejście pokazuje, że gęstość stanów ma osobliwość typu

logarytmicznego w punkcie $\xi = -(4t_1 + \mu)$ dla $\eta \ll 1$, która jest bardzo wrażliwa na małe poprawki parametrów modelu. Z drugiej strony warto podkreślić, że w przypadku określonym równaniem (2.81) osobliwość logarytmiczna w gęstości stanów pojawia się dla $\eta = \pm 1$, gdy $|z| < 1$ i $z \rightarrow \mp 1$ i przybiera postać

$$N(\xi, \pm 1) = \frac{1}{\pi^2 \hbar^2 t_0 a_1 a_2} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 \pm z}} \ln \frac{64}{1 \pm z}, \quad (3.20)$$

z czego można wnioskować, że osobliwość logarytmiczna w gęstości stanów pojawia się zawsze, gdy $\xi = -(4t_1 + \mu)$.

3.3. Aproksymacje funkcji i obliczenia numeryczne

W poprzedniej części zostały przedstawione rozważania dla η należącego do przedziału $-1 \leq \eta \leq 1$. Warunek ten wymusza ograniczenie na parametr z , co uwzględniając ekstremalne wartości energii ξ (3.8), prowadzi do relacji

$$-2 + \eta \leq z \leq 2 + \eta. \quad (3.21)$$

Aby otrzymać ogólną postać gęstości stanów $N(\xi, \eta)$ dla wszystkich wartości η , rozważania należy rozpocząć od przekształcenia równania (3.8). Zauważmy, że jacobian wykonywanej transformacji dla dowolnych η może być znaleziony w następujący sposób: po zróżniczkowaniu obu stron równania (3.8) oraz

$$f = \frac{\tan \frac{k_2}{2}}{\tan \frac{k_1}{2}} \left[\frac{\sin(k_2)}{\sin(k_1)} \right]^\eta, \quad (3.22)$$

względem ξ i φ otrzymujemy układ równań, z którego można wyznaczyć pochodne cząstkowe $\partial k_i / \partial \xi$ i $\partial k_i / \partial \varphi$ ($i = 1$ lub 2). Po podstawieniu tych wyrażeń do równania (2.8) otrzymujemy jacobian w następującej postaci

$$\mathcal{J} = (2t_0 f)^{-1} \left[\frac{\sin k_1}{\sin k_2} (1 - \eta \cos k_2)^2 + \frac{\sin k_2}{\sin k_1} (1 - \eta \cos k_1)^2 \right]^{-1} \frac{df}{d\varphi}. \quad (3.23)$$

Aby zastąpić k_1 i k_2 zmiennymi ξ i f w podanych formułach, należy wykorzystać równania (3.8) i (3.22). Po wprowadzeniu dodatkowych oznaczeń

$$v = \frac{x_2}{x_1}, \quad q = \frac{1}{1 + x_1^2}, \quad (3.24)$$

można równanie (3.22) zapisać jako

$$f = v^{1-\eta}Q^\eta, \quad (3.25)$$

gdzie

$$Q = v^2 + q - v^2q. \quad (3.26)$$

Uwzględniając, że

$$z = 2 - \frac{2}{1+x_1^2} - \frac{2}{1+x_2^2} + \eta \left[1 - \frac{2}{1+x_1^2} - \frac{2}{1+x_2^2} + \frac{4}{(1+x_1^2)(1+x_2^2)} \right],$$

i

$$\tan \varphi = \frac{x_2 \left(\frac{x_2}{1+x_2^2} \right)^{-\eta}}{x_1 \left(\frac{x_1}{1+x_1^2} \right)^{-\eta}}, \quad (3.27)$$

należy stwierdzić, że w rozważanym przypadku q stanowi rozwiązanie równania kwadratowego. Zmienna ta wyrażona przez v oraz parametry z i η ma postać

$$q_{1,2} = 1 - \frac{4(1-\eta) + (1-v^2)(\eta+z) \pm \sqrt{(1-v^2)^2(\eta+2)^2 + 16v^2(1+z\eta)}}{4[1-\eta-v^2(1+\eta)]}. \quad (3.28)$$

Zgodnie z definicją q podaną w równaniu (3.24) każda z postaci q może być rozwiązaniem, jeżeli spełnia dodatkowy warunek

$$0 \leq q \leq 1, \quad (3.29)$$

który niemniej jednak może być spełniony wyłącznie dla wartości v wziętych z przedziału $[0, 1]$, gdy parametry η i z są ustalone. Nierówność wynikająca z (3.21) implikuje ponadto dalsze ograniczenia

$$\begin{aligned} (1 - |\eta|)^2 &\leq 1 + z\eta \leq (1 + |\eta|)^2, \\ 0 &\leq 2 \pm (z - \eta) \leq 4, \\ -2(1 - \eta) &\leq z + \eta \leq 2(1 + \eta), \end{aligned} \quad (3.30)$$

które umożliwiają oszacowanie $q_{1,2}$ następująco:

$$q_{1,2} = \frac{\pm|z + \eta| - (z + \eta)}{4(1 - \eta)}, \quad \text{gdy} \quad v = 0$$

oraz

$$q_{1,2} = \frac{1 + \eta \pm \sqrt{1 + z\eta}}{2\eta}, \quad \text{gdy} \quad v = 1. \quad (3.31)$$

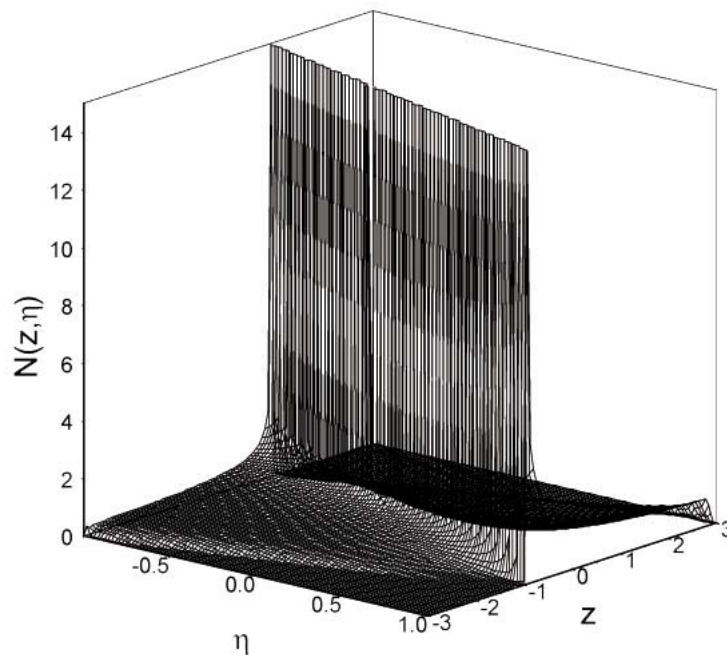
Jedynym rozwiązaniem spełniającym warunki (3.29) w odniesieniu do rozważanego przedziału η jest q_1 . Korzystając z równań (3.24), (3.28) oraz równania (2.72), można zastąpić w jakobianie (3.23) zmienne k_1 i k_2 przez f i v . Wówczas, po pewnych przekształceniach, gęstość stanów otrzymuje postać

$$N(\xi, \eta) = \frac{2}{\pi^2 \hbar^2 t_0 a_1 a_2} \times \int_0^1 \frac{Q(vf)^{-1} df}{[(1 + \eta)(1 - v^2) - 2\eta(Q - v^2)]^2 + [(1 + \eta)(1 - v^2)\frac{Q}{v} - 2\eta(\frac{Q}{v} - v)]^2}, \quad (3.32)$$

podczas gdy Q wyraża się następująco

$$Q = \frac{2v^2}{(1 - \eta) - v^2(1 + \eta)} \times \left[\frac{2(1 - v^2)(1 + z\eta)}{\sqrt{(1 - v^2)^2 (z - \eta)^2 + 16v^2(1 + z\eta) + (z - \eta)(1 - v^2)}} - \eta \right]. \quad (3.33)$$

Aby wyznaczyć gęstość stanów $N(\xi, \eta)$ określoną równaniem (3.32), za pomocą metod numerycznych należy rozwiązać równanie (3.25) uwzględniając równanie (3.33) oraz po wyznaczeniu v jako funkcji f dla ogólnych wartości z i η . Należy pamiętać, że f przyjmuje wartości od 0 do 1. Po podstawieniu $f = f(v, z, \eta)$ do równań (3.31) i (3.32) można obliczyć całki,

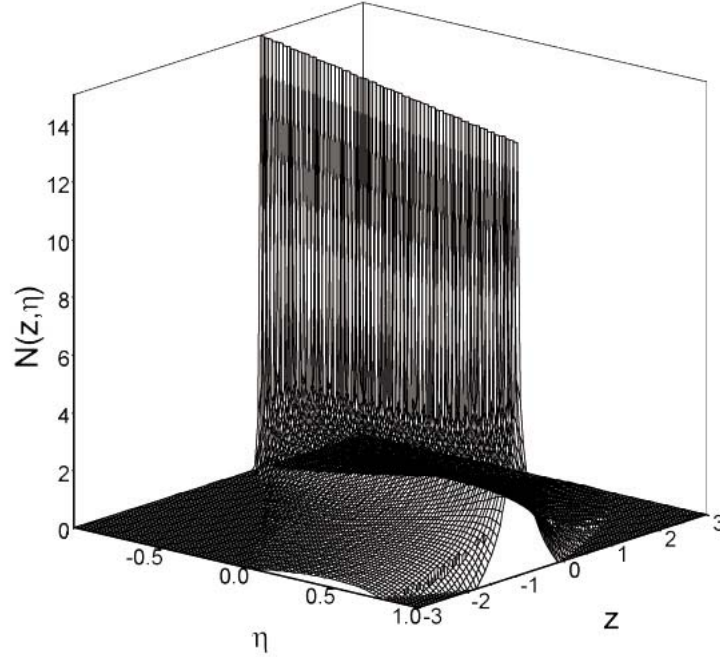


Rys. 3.1. Gęstość stanów otrzymana metodami numerycznymi w zależności od parametrów η i z w zredukowanych, bezwymiarowych jednostkach, gdzie $N(z, \eta)$ odpowiada wyrażeniu $N(z, \eta)/\pi^2 \hbar^2 t_0 a_1 a_2$

a w konsekwencji wykreślić funkcję $N(z, \eta) \equiv N(\xi, \eta)$ (rys. 3.1). Na podstawie równań (3.32) i (3.33) można wyznaczyć asymptotyczną postać gęstości stanów dla danych wartości z i η spełniających warunek $|z + \eta| \ll 1$. Jeżeli założyć, że $z + \eta = 0$ we wszystkich singularnych przypadkach, funkcja Q redukuje się do postaci

$$Q = v \frac{\sqrt{1 + \eta} + v\sqrt{1 - \eta}}{\sqrt{1 - \eta} + v\sqrt{1 + \eta}}. \quad (3.34)$$

Zauważmy, że podczas gdy osobliwości gęstości stanów w równaniu (3.32) są związane z całkowaniem wewnątrz obszaru f ($f \ll 1$), można



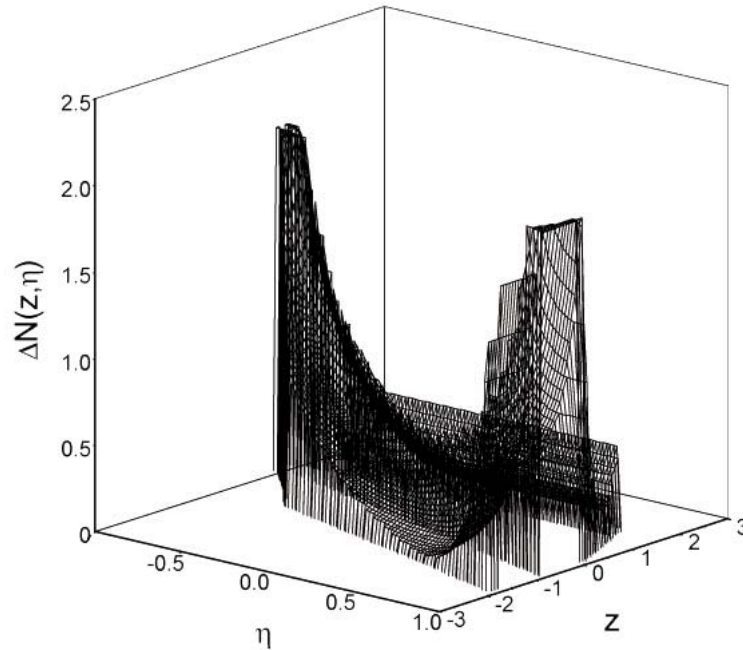
Rys. 3.2. Gęstość stanów określona przybliżeniem funkcji logarymicznej przedstawionej w zredukowanych, bezwymiarowych jednostkach, gdzie $N(z, \eta)$ odpowiada wyrażeniu $N(z, \eta)/\pi^2 t_0 a_1 a_2$

ograniczyć rozważania równania (3.25) do przypadku małych v , które spełniają warunek $v \ll \sqrt{1 - |\eta|}$. Otrzymujemy wówczas

$$\frac{Q}{v} = \sqrt{\frac{1 + \eta}{1 - \eta}}, \quad \text{gdy } z + \eta = 0 \quad (3.35)$$

i

$$\frac{Q}{v^2} = \frac{2}{1 - \eta} \left[\frac{2(1 - \eta^2)}{\sqrt{(z + \eta)^2 + 16v^2(1 - \eta^2)} + (z + \eta)} - \eta \right], \quad \text{gdy } z + \eta \neq 0. \quad (3.36)$$



Rys. 3.3. Różnica pomiędzy dokładną (wyznaczoną numerycznie) i przybliżoną analitycznie postaciami funkcji gęstości stanów w zredukowanych, bezwymiarowych jednostkach, gdzie $\Delta N(z, \eta)$ odpowiada wyrażeniu $\Delta N(z, \eta)/\pi^2 t_0 a_1 a_2$

Jeżeli konsekwentnie przyjmie się, że $z + \eta = 0$ we wszystkich nieosobliwych częściach wyrażenia podcałkowego równania (3.32) i podstawia

$$f = v \left(\frac{1 - \eta}{1 + \eta} \right)^{\frac{\eta}{2}}, \quad (3.37)$$

funkcja gęstości stanów (3.32), w przypadku gdy $|z + \eta| \ll 1$, redukuje się do postaci

$$N(z, \eta) = \frac{1}{\pi^2 t_0 a_1 a_2} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 - \eta^2}} \ln \frac{8(1 - \eta)^{\frac{1+\eta}{2}} (1 + \eta)^{\frac{1-\eta}{2}}}{|z + \eta|}. \quad (3.38)$$

Należy zatem stwierdzić, że osobliwość logarytmiczna pojawia się w gęstości stanów zawsze, gdy $\xi = -(4t_1 + \mu)$, a gęstość stanów ma tylko jedną osobli-

wość dla danego $\eta = 2t_1/t_0$. Jednak użyte przybliżenie zapewnia poprawność otrzymanej formuły jedynie w bliskiej okolicy osobliwości, ponieważ z dala od nich otrzymana formuła przyjmuje nawet wartości ujemne, gdy $\eta \rightarrow \pm 1$. Na rysunku 3.2 przedstawiono postać przybliżonej funkcji gęstości stanów określonej równaniem (3.38). W obszarach, gdzie funkcja ta przyjmuje wartości ujemne, położono jej wartość równą 0. Na rysunku 3.3 przedstawiono dodatkowo różnicę między funkcjami gęstości stanów obliczonymi numerycznie i jej analitycznym przybliżeniem w obszarze w pobliżu osobliwości.

3.4. Własności nadprzewodnika ze sparowaniem s

3.4.1. Wprowadzenie

W przypadku nadprzewodnika, w którym pary Coopera znajdują się w czystym stanie s , a szczelina energetyczna (parametr porządku) jest izotropowa, równanie na szczelinę energetyczną otrzymane w rozszerzonym scenariuszu van Hove'a redukuje się do postaci (3.6), odpowiadającej zwykłemu scenariuszowi van Hove'a. Dlatego, gdy można pominąć zależność od energii izotropowego potencjału oddziaływania parującego, do wyznaczenia własności termodynamicznych s sparowanego nadprzewodnika wysokotemperaturowego wystarczy jedynie znajomość postaci gęstości stanów $N(\xi)$. Przedstawione dalej rozważania dotyczą wyznaczania zależności izotropowej szczeliny energetycznej od temperatury dla wybranych postaci gęstości stanów. Ponieważ zasadniczym elementem scenariusza van Hove'a w badaniach nadprzewodników wysokotemperaturowych jest istnienie tzw. osobliwości van Hove'a w funkcji gęstości stanów $N(\xi)$, rozważane postaci gęstości stanów zostały utworzone przez dodanie do stałej gęstości stanów $N(0)$ pewnych funkcji zmiennej ξ definiujących wąskie piki lub osobliwości. Takie potraktowanie zagadnienia znajduje swoje uzasadnienie m.in. w wynikach prac [2, 33, 95, 104, 147] omówionych w części 1.2.4. Otrzymane tam postaci gęstości stanów, które przedstawiono na rysunkach 1.6, 1.7, 1.8, wykazują obecność wąskich pików. W celu utworzenia gęstości stanów, które odzwierciedlają charakter wyznaczanych osobliwości, użyto funkcje, które reprezentują trzy szczególne formy osobliwości

w gęstości stanów, tj. lorentzowską, trójkątną i logarytmiczną. Dołączone funkcje są traktowane jako fluktuacje gęstości stanów, których obecność może powodować zarówno wzrost, jak i obniżenie temperatury krytycznej oraz ma wpływ na inne wielkości charakteryzujące układ.

3.4.2. Formalizm

W celu wyznaczenia własności termodynamicznych nadprzewodnika z izotropową szczeliną energetyczną korzysta się ze scenariusza van Hove'a. W rozważanych w równaniach wyrażenia podcałkowe, z wyjątkiem $\mathcal{K}(\xi, \varphi)$, zależą wyłącznie od ξ , co powoduje, że wykonanie całkowania po kątach redukuje w równaniach skalarne pole gęstości stanów do gęstości stanów $N(\xi)$. Nie wnikając w naturę widma wzbudzeń, z którego wynikają uwzględniane fluktuacje, można przyjąć, że zmodyfikowana w stosunku do modelu cieczy Fermiego gęstość stanów jest postaci

$$N(\xi, \text{parametry}) = N(0) (1 + \text{fluktuacje}) = N(0)J(\xi, \text{parametry}), \quad (3.39)$$

gdzie wprowadzone „parametry” skalują dołączone funkcje. W przeprowadzonych badaniach przyjęto trzy standardowo rozważane typy fluktuacji, tj. pików i osobliwości, które mogą być dodatnie lub ujemne.

- Gęstość stanów z fluktuacjami typu Lorentza:

$$J(\xi, B, R, x, n) = 1 + \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{1 + \left(\frac{\xi - R_i}{B_i}\right)^2}. \quad (3.40)$$

Formuła 3.40 stanowi superpozycję n pików typu Lorentza nałożonych na stałą funkcję. Taka postać gęstości stanów została wprowadzona przez Mitrovića i Carbotte [110, 131] dla międzymetalicznych związków typu A15. Jej postać pozwoliła na rozważenie wpływu poszczególnych parametrów fluktuacji na zmianę temperatury krytycznej i skoku ciepła właściwego [58].

- Gęstość stanów z fluktuacjami typu trójkąta:

$$J(\xi, B, R, x, n) = 1 + \sum_{i=1}^n x_i \left(1 - \frac{|\xi - R_i|}{B_i}\right) \Theta\left(1 - \frac{|\xi - R_i|}{B_i}\right). \quad (3.41)$$

W tym przypadku gęstość stanów ma n trójkątnych pików.

- Gęstość stanów z fluktuacjami typu logarytmicznego:

$$J(\xi, B, R, x, n) = 1 + \sum_{i=1}^n x_i \ln \frac{B_i}{|\xi - R_i|} \Theta \left(1 - \frac{|\xi - R_i|}{B_i} \right), \quad (3.42)$$

gdzie B , R i x oznaczają n -wymiarowe wektory o współrzędnych B_i , R_i i x_i , odpowiednio. Ta ostatnia postać fluktuacji stanowi przybliżoną formę gęstości stanów (2.90) otrzymaną w modelu ciasnego wiązania dla układu dwuwymiarowego.

Parametry użyte we wzorach tak zdefiniowano, że parametr x_i wyraża wysokość fluktuacji lorentzowskich lub trójkątnych oraz ma wpływ na tempo wzrostu fluktuacji logarytmicznej. Gdy x_i ma wartość ujemną, następuje zmniejszenie obsadzenia odpowiednich stanów energetycznych i mogą pojawić się szczeliny. Parametr B_i jest identyfikowany z połówkową szerokością zaburzenia stałej gęstości stanów fluktuacją, R_i oznacza przesunięcie piku fluktuacji względem poziomu Fermiego oraz n jest liczbą uwzględnianych fluktuacji danego typu i wynosi od jednego do kilkunastu. O wszystkich fluktuacjach zakłada się, że są rozlokowane w pobliżu lub na poziomie Fermiego oraz że ich połówkowa szerokość jest bardzo mała w porównaniu z zasięgiem sparowania (energiją Debye'a) ω_D . Oznacza to, że $R_i, B_i \ll \omega_D$. Zakłada się ponadto, że rozważane fluktuacje są na tyle małe, że ich obecność nie wpływa na zachowanie średniej liczby cząstek dla dowolnej temperatury, gdyż

$$\sum_{i=1}^n x_i \int_{-\omega_D}^{\omega_D} d\xi \frac{1}{1 + \left(\frac{\xi - R_i}{B_i}\right)^2} = \pi \sum_{i=1}^n x_i B_i, \quad (3.43)$$

$$\sum_{i=1}^n x_i \int_{-\omega_D}^{\omega_D} d\xi \left(1 - \frac{|\xi - R_i|}{B_i} \right) \Theta \left(1 - \frac{|\xi - R_i|}{B_i} \right) = \sum_{i=1}^n x_i B_i,$$

$$\sum_{i=1}^n x_i \int_{-\omega_D}^{\omega_D} d\xi \ln \frac{B_i}{|\xi - R_i|} \Theta \left(1 - \frac{|\xi - R_i|}{B_i} \right) = 2 \sum_{i=1}^n x_i B_i,$$

oraz

$$\int_{-\omega_D}^{\omega_D} d\xi N(\xi, B, R, x, n) = N(0) \left(2\omega_D + \sum_{i=1}^n \varrho_{f,i} x_i B_i \right) \simeq 2N(0) \omega_D = N. \quad (3.44)$$

Aby uwzględnić, że występujące fluktuacje mogą być różnego typu, czynnik $\varrho_{f,i} = \pi, 1, 2$ został przyporządkowany poszczególnym fluktuacjom $i = 1, \dots, n$, a f oznacza kolejno fluktuacje lorentzowskie, trójkątne i logarytmiczne. Gdy zatem $x_i B_i \ll \omega_D$, średnia liczba cząstek zachowuje się, co powoduje, że w rozważanym modelu potencjał chemiczny może być traktowany jako stały, $\mu = \epsilon_F$.

Punktem wyjścia do dalszych rozważań jest równanie na szczelinę występujące w scenariuszu van Hove'a, które może być traktowane jako uogólnione równanie na szczelinę typu BCS

$$1 = \frac{\lambda}{2} \int_{-\omega_D}^{\omega_D} \frac{d\xi}{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}} J(\xi, B, R, x, n) \tanh \frac{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}}{2T}, \quad (3.45)$$

gdzie $\lambda = N(0)g_0$ oznacza bezwymiarowy parametr stałego oddziaływania parującego. Symetryczna forma pozostałych funkcji podcałkowych oraz granic całkowania w równaniu na szczelinę (3.45) pozwalają zsymetryzować funkcję gęstości stanów względem poziomu Fermiego. Wówczas funkcja

$$I(\xi) = \frac{1}{2} [J(\xi, B, R, x, n) + J(-\xi, B, R, x, n)] \quad (3.46)$$

opisuje rozkład fluktuacji gęstości stanów całkowicie symetryczny względem poziomu Fermiego, a równanie na szczelinę może zostać przepisane w postaci

$$\begin{aligned} \frac{1}{\lambda} &= \int_0^{\omega_D} \frac{d\xi}{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}} \tanh \frac{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}}{2T} \\ &+ \int_0^{\infty} \frac{d\xi}{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}} [I(\xi, B, R, x, n) - 1] \tanh \frac{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}}{2T}, \end{aligned} \quad (3.47)$$

gdzie na ogół w przekształconych całkach granice całkowania mogą zostać rozciągnięte do nieskończoności. Po wprowadzeniu oznaczeń

$$u = \frac{\xi}{2T}, \quad \tau = \frac{\Delta(T)}{2T}, \quad r = \frac{R}{2T}, \quad b = \frac{B}{2\Delta_0(0)}, \quad (3.48)$$

gdzie odmienna od pozostałych definicja parametru b zapewnia mu stałą wartość w jednostkach bezwymiarowych oraz po scałkowaniu równania na szczelinę (3.45) przez części można sprowadzić je do postaci

$$\begin{aligned} \frac{1}{\lambda} &= \ln \left(\frac{2\omega_D}{\Delta(T)} \right) - \int_0^\infty du \left[\ln \left(u + \sqrt{u^2 + \tau^2} \right) - \ln \tau \right] \\ &\times \frac{\partial}{\partial u} \left[I \left(u, b, r, x, n, \frac{T}{\Delta_0(0)} \right) \tanh \sqrt{u^2 + \tau^2} \right] \end{aligned} \quad (3.49)$$

lub

$$\begin{aligned} \frac{1}{\lambda} &= \ln \left(\frac{\omega_D}{T} \right) - \int_0^\infty du \ln \left(u + \sqrt{u^2 + \tau^2} \right) \\ &\times \frac{\partial}{\partial u} \left[I \left(u, b, r, x, n, \frac{T}{\Delta_0(0)} \right) \tanh \sqrt{u^2 + \tau^2} \right]. \end{aligned} \quad (3.50)$$

We wszystkich dalszych obliczeniach przyjmuje się, że gdy u dąży do granic przedziału całkowania, ($|u| \rightarrow \omega_D/2T$), spełnione są następujące warunki

$$I \left(u, b, r, x, n, \frac{T}{\Delta(0)} \right) = 1 \quad \text{oraz} \quad \frac{\partial I}{\partial u} = 0, \quad (3.51)$$

co jest spójne z warunkami nałożonymi na fluktuacje gęstości stanów. Po dokonaniu zamiany zmiennych w równaniach (3.49) i (3.50) pojawia się nowy parametr $T/\Delta(0)$, który może modyfikować udział poszczególnych fluktuacji, zwłaszcza w obszarze niskich temperatur. Przyjmując, że fluktuacje mają bardzo małą szerokość połówkową B_i , która zapewnia, że funkcje podcałkowe w obszarze istnienia danej fluktuacji są prawie stałe, a zatem równe wartościom przyjmowanym dla $\xi = R_i$, równanie (3.49) dla $T = 0$ ($\tau = \infty$) oraz równanie (3.50) dla $T = T_c$ ($\tau = 0$) można zredukować odpowiednio do postaci

$$\frac{1}{\lambda} = \ln \frac{2\omega_D}{\Delta(0)} + \sum_{i=1}^n \frac{\varrho_{f,i} x_i B_i}{\sqrt{R_i^2 + \Delta^2(0)}} \quad (3.52)$$

oraz

$$\frac{1}{\lambda} = \ln \frac{\omega_D}{2T_c} + \sum_{i=1}^n \frac{\varrho_{f,i} x_i B_i}{R_i} \tanh \frac{R_i}{2T_c} - \int_0^\infty du \ln u \cosh^{-2} u, \quad (3.53)$$

gdzie ostatnia całka jest równa $-\ln(4e^{-\gamma}/\pi)$, a $\gamma = 0,577$ jest stałą Eulera. Porównanie podanych wyników z wynikami otrzymanymi w przypadku braku fluktuacji $\varrho_{f,i} = 0$, co odpowiada modelowi BCS, prowadzi do następujących relacji

$$\begin{aligned}\Delta(0) &= \Delta_0(0) \prod_{i=1}^n \exp\left(\varrho_{f,i} \frac{x_i B_i}{\sqrt{R_i^2 + \Delta^2(0)}}\right) \\ T_c &= T_{c0} \prod_{i=1}^n \exp\left[\varrho_{f,i} \frac{x_i B_i}{R_i} \tanh\left(\frac{R_i}{2T_c}\right)\right],\end{aligned}\quad (3.54)$$

gdzie dokładność zastosowanego podejścia w wyznaczaniu $\Delta(0)$ i T_c metodą perturbacyjną pozwala ograniczyć się do pierwszego przybliżenia i położyć po prawej stronie równań $\Delta(0) = \Delta_0(0)$ i $T_c = T_{c0}$. Po podzieleniu obustronnie równania (3.54) można oszacować współczynnik

$$\begin{aligned}\mathcal{R}_1 &= \frac{2\Delta(0)}{T_c} \\ &= 2\pi e^{-\gamma} \prod_{i=1}^n \exp\left[\varrho_{f,i} x_i B_i \left(\frac{1}{\sqrt{R_i^2 + \Delta_0^2(0)}} - \frac{1}{R_i} \tanh\frac{R_i}{2T_{c0}}\right)\right],\end{aligned}\quad (3.55)$$

gdzie $\Delta_0(0)/T_{c0} = \pi e^{-\gamma} = 1,76$. Wartość współczynnika \mathcal{R}_1 jest zwiększana lub zmniejszana przez poszczególne fluktuacje w zależności od znaku parametru x_i , który determinuje fluktuację jako dodatnią lub ujemną i od znaku wyrażenia

$$\frac{1}{\sqrt{R_i^2 + \Delta_0^2(0)}} - \frac{1}{R_i} \tanh\frac{R_i}{2T_{c0}}. \quad (3.56)$$

Oszacowanie wyrażenia (3.56) pozwala stwierdzić, że

- gdy $R_i \ll \Delta_0(0), T_{c0}$ redukuje się ono do postaci

$$\begin{aligned}&\frac{1}{\Delta_0(0)} \left\{ \left(1 - \frac{\Delta_0(0)}{2T_{c0}}\right) - \frac{R_i^2}{6\Delta_0^2(0)} \left[3 - 2\left(\frac{\Delta_0(0)}{2T_{c0}}\right)^2\right] \right\} \\ &= \frac{1}{\Delta_0(0)} \left[0,12 - 0,24\left(\frac{R_i}{\Delta_0(0)}\right)^2\right] > 0,\end{aligned}$$

która zapewnia, że jest ono dodatnie,

- gdy $R_i \gg \Delta_0(0), T_{c0}$ funkcja $\tanh\left(\frac{R_i}{2T_{c0}}\right) \approx 1$, a wyrażenie (3.56) redukuje się do postaci

$$-\frac{1}{2} \left(\frac{\Delta_0(0)}{R_i} \right)^2 < 0$$

i staje się ujemne,

- gdy $R_i = 1,76 T_{c0}$, jego wartość jest równa zero.

Zatem zarówno fluktuacje dodatnie rozlokowane blisko poziomu Fermiego, jak i fluktuacje ujemne położone dostatecznie daleko od poziomu Fermiego wpływają na wzrost współczynnika \mathcal{R}_1 . W przypadku istnienia wyłącznie fluktuacji dodatnich fluktuacje położone dostatecznie daleko od poziomu Fermiego będą zmniejszały wartość współczynnika \mathcal{R}_1 . Gdy fluktuacje są skupione wyłącznie na poziomie Fermiego i w jego najbliższym sąsiedztwie, tj., gdy $R_i \ll \Delta_0(0), T_{c0}$, wówczas współczynnik \mathcal{R}_1 ograniczony do liniowych wyrazów rozwinięcia jest postaci

$$\mathcal{R}_1 = 3,52 \prod_{i=1}^n \exp\left(0,12 \rho f, ix_i \frac{B_i}{\Delta_0(0)}\right) \quad (3.57)$$

i nie zależy od R_i . Zwiększenie parametru B_i , szerokości połówkowej fluktuacji, powoduje zwiększenie współczynnika \mathcal{R}_1 .

W dalszych obliczeniach ze względów rachunkowych wygodnie jest wprowadzić oznaczenia

$$X(\tau) = \pi e^{-c} \frac{T}{\Delta_0(0)} = \frac{T}{T_{c0}}, \quad Y(\tau) = \pi e^{-c} \frac{\Delta(T)}{\Delta_0(0)} = \frac{\Delta(T)}{T_{c0}}, \quad (3.58)$$

gdzie parametr τ ($\tau = \Delta(T)/2T$) może się zmieniać od zera do nieskończoności.

3.4.3. Efekt izotopowy

Efekt izotopowy, zgodnie z którym różne izotopy tego samego metalu mają różne temperatury krytyczne T_c , wyznaczono eksperymentalnie, zanim powstała teoria BCS. Dla czystych metali spełniona jest zależność $T_c M^\alpha = \text{const}$, gdzie M jest masą atomową izotopu wchodzącego w skład struktury krystalicznej nadprzewodnika, a wykładnik α jest w przybliżeniu równy $1/2$.

Z otrzymanej relacji można określić wykładnik α następującym wzorem

$$\alpha = -\frac{\partial \ln T_c}{\partial \ln M}. \quad (3.59)$$

Uwzględnivszy, że dla $T_c = T_{c0}$ wykładnik $\alpha = 1/2$, wyrażenie (3.59) można przekształcić do postaci

$$\alpha = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \ln T_{c0}}{\partial \ln T_c} \right)^{-1}. \quad (3.60)$$

Zastosowanie otrzymanego wzoru do wyrażenia na temperaturę krytyczną (3.54) prowadzi do relacji

$$\alpha = \frac{1}{2} \left[1 + \frac{1}{2T_c} \sum_{i=1}^n \varrho_{f,i} x_i B_i \cosh^{-2} \left(\frac{R_i}{2T_c} \right) \right]^{-1}, \quad (3.61)$$

która dla $R_i \ll T_c$, tzn. gdy wszystkie fluktuacje są położone dostatecznie blisko poziomu Fermiego, redukuje się do postaci

$$\alpha = \frac{1}{2} \left(1 + \ln \frac{T_c}{T_{c0}} \right)^{-1}. \quad (3.62)$$

W przypadku gdy $R_i \gg T_c$, czyli gdy wszystkie fluktuacje są rozlokowane z dala od poziomu Fermiego, współczynnik α ma postać

$$\alpha = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{2}{T_c} \sum_{i=1}^n \varrho_{f,i} x_i B_i \exp \left(-\frac{R_i}{T_c} \right) \right]. \quad (3.63)$$

Z otrzymanych związków wynika, że w rozważanej metodzie wzrost temperatury krytycznej powoduje zmniejszenie wartości wykładnika efektu izotopowego.

Pomiary efektu izotopowego dla optymalnie domieszkowanych ceramik (odpowiadających maksymalnej temperaturze krytycznej) wskazują na bardzo małe wartości współczynnika α . W nadprzewodnikach lantanowych $\alpha \leq 0,2$, a w YBCO $\alpha \leq 0,05$. Inaczej jest dla związków o niższej temperaturze krytycznej. Dla $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x \simeq 0,11$), dla którego $T_c \simeq 30$ K, otrzymano $\alpha \simeq 0,6$, dla $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ i $T_c \simeq 30$ K

otrzymano $\alpha \simeq 0,4$, natomiast dla związków $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$ w zależności od koncentracji x domieszek M (M = Ni, Zn lub Fe) otrzymano $\alpha = 0,2 \div 1,3$. Można zauważyć, że wysokim temperaturom krytycznym rzędu 90 K odpowiadają małe wartości wykładnika izotopowego ($\alpha \leq 0,1$), natomiast dla związków o nieoptymalnym składzie, tj. osiągających niższe temperatury krytyczne, efekt izotopowy zaznacza się wyraźnie. Bardzo mała wartość α zaobserwowana w ceramikach była jednym z głównych powodów poszukiwania innych niż fononowy mechanizmów nadprzewodnictwa. Należy jednakże zaznaczyć, że brak efektu izotopowego nie wyklucza mechanizmu fononowego. Potwierdzają to przykłady rutenu i cyrkonu, które to pierwiastki nadprzewodzą zgodnie z przewidywaniami teorii BCS i wiadomo, że elektrony są w nich sparowane za pośrednictwem fononów, natomiast nie zaobserwowano efektu izotopowego [29]. Jak zostało pokazane α może przyjmować różne wartości, gdy gęstość stanów zależy od energii i ulega silnej redukcji wraz ze wzrostem temperatury krytycznej. Ponadto wraz z oddalaniem się osobliwości od poziomu Fermiego zwiększa się współczynnik izotopowy, a temperatura krytyczna maleje [20, 154].

3.4.4. Efekty obecności fluktuacji w gęstości stanów

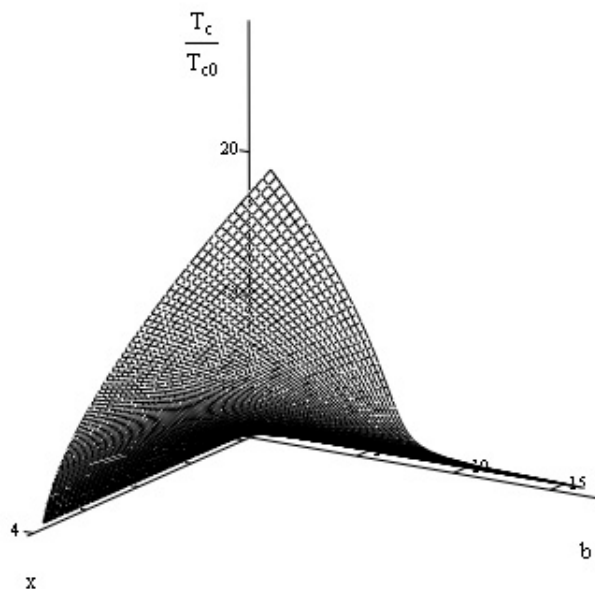
Fluktuacje lorentzowskie. Równania na szczelinę zapisane w postaci (3.53) oraz (3.58) stają się użyteczne w procedurze numerycznej pozwalającej wyznaczyć zależność szczeliny energetycznej od temperatury. Rozważając postać fluktuacji (3.40), można określić następujący układ równań parametrycznych

$$Y(\tau) = \pi e^{-c} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} du \ln \left[(u + \sqrt{u^2 + \tau^2}) - \ln \tau \right] \right\} \\ \times \left\{ \frac{\partial}{\partial u} \left[\left(1 + \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{1 + \left(\frac{u-r_i}{b_i} \right)^2 \left(\frac{T}{\Delta_0(0)} \right)^2} \right) \tanh \sqrt{u^2 + \tau^2} \right] \right\} \quad (3.64)$$

oraz

$$X(\tau) = \frac{Y(\tau)}{2\tau}. \quad (3.65)$$

Z otrzymanych równań (3.64) i (3.65), np. po zastosowaniu metody perturbacyjnej, można wyznaczyć postać szczeliny energetycznej w za-



Rys. 3.4. Wzrost temperatury krytycznej w odniesieniu do modelu BCS w zależności od parametrów b i x fluktuacji typu Lorentza [58]

leżności od temperatury. Aby określić zmiany temperatury krytycznej T_c i współczynnika $\mathcal{R}_1 = 2\Delta_0(0)/T_c$ bezpośrednio z równań (3.64) i (3.65), co pozwala uniknąć ograniczeń nakładanych na parametry B_i , należy oszacować wartość $X(\tau)$ w granicy $\tau \rightarrow 0$ ($\Delta(T) \rightarrow 0$) oraz wartość $Y(\tau)$ w granicy $\tau \rightarrow \infty$ ($T \rightarrow 0$). W wykonanych badaniach numerycznych skoncentrowano się głównie na przypadku istnienia w gęstości stanów pojedynczego lorentzowskiego piku. Temperaturę krytyczną można wówczas wyznaczyć z następującego układu równań [58]

$$t = \frac{1}{4} \exp \left\{ - \int_0^{\infty} du \ln(u) \frac{\partial}{\partial u} \left[\left(1 + \frac{x}{1 + \left(\frac{u}{b}\right)^2 t^2} \right) \tanh(u) \right] \right\}, \quad (3.66)$$

oraz

$$t = t\left(x, \frac{b}{t}\right) = \frac{T_c}{\Delta_0(0)}. \quad (3.67)$$

Aby rozwiązać numerycznie otrzymany układ równań, wygodnie jest podstawić $c = b/t$, wówczas

$$t = t(x, c), \quad b = ct(x, c). \quad (3.68)$$

Z rysunku 3.4 wynika, że temperatura krytyczna T_c jest wzrastającą funkcją b i x oraz $T_c/T_{c0} > 1$, jeśli $x > 0$. Jednak należy pamiętać, że parametry te muszą spełniać warunek $bx \ll \omega_D/2\Delta_0(0)$.

Aby wyznaczyć skok ciepła właściwego podczas przejścia układu od stanu nadprzewodzącego do stanu normalnego w $T = T_c$, stosuje się formułę [43, 111]

$$\Delta C(T_c) = -2N(0) \lim_{T \rightarrow T_c} \Delta(T) \frac{\partial \Delta(T)}{\partial T}. \quad (3.69)$$

Gdy ponadto $T \rightarrow T_c$ i $\Delta(T) \rightarrow 0$, z równania (3.50) można otrzymać

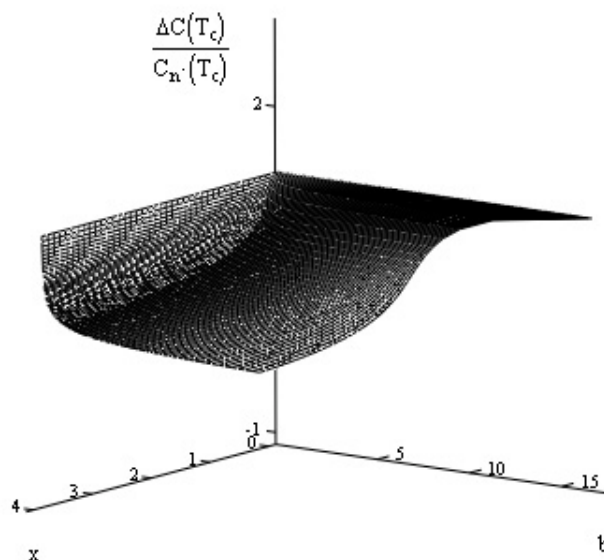
$$\begin{aligned} & - \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \int_0^\infty du \left[1 + \frac{x}{1 + \left(\frac{u}{b}\right)^2 \left(\frac{T_c}{\Delta(0)}\right)^2} \right] \frac{d}{du} \tanh(u) \\ &= \frac{\Delta^2(T)}{8T_c^2} \int_0^\infty \frac{du}{u} \left[1 + \frac{x}{1 + \left(\frac{u}{b}\right)^2 \left(\frac{T_c}{\Delta(0)}\right)^2} \right] \frac{d}{du} \left[\frac{\tanh(u)}{u} \right]. \end{aligned} \quad (3.70)$$

Po zróżniczkowaniu obu stron równania (3.70) po temperaturze T oraz przyjęciu $T = T_c$ ($\Delta(T_c) = 0$) i podstawieniu do równania (3.69) otrzymuje się formułę na współczynnik \mathcal{R}_2 określający skok ciepła właściwego

$$\mathcal{R}_2 = \frac{\Delta C(T_c)}{C_n(T_c)} = -\frac{12}{\pi^2} \cdot \frac{\int_0^\infty du \left[1 + \frac{x}{1 + \left(\frac{u}{b}\right)^2 t^2} \right] \frac{d}{du} \tanh(u)}{\int_0^\infty \frac{du}{u} \left[1 + \frac{x}{1 + \left(\frac{u}{b}\right)^2 t^2} \right] \frac{d}{du} \left[\frac{\tanh(u)}{u} \right]}, \quad (3.71)$$

gdzie zostało także uwzględnione, że ciepło właściwe w fazie normalnej jest postaci

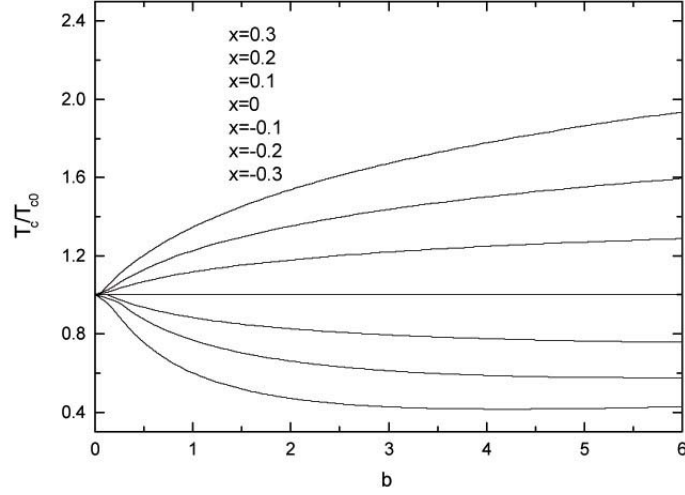
$$C_n(T) = \frac{2}{3} \pi^2 N(0) T. \quad (3.72)$$



Rys. 3.5. Wartość skoku ciepła właściwego podczas przejścia układu od fazy nadprzewodzącej do fazy normalnej w $T = T_c$ w zależności od parametrów b i x fluktuacji typu Lorentza. Dla ustalonego x wartość skoku wzrasta od wartości BCS ($= 1,43$), osiąga maksimum i staje się malejącą funkcją b , dążąc znowu do wartości BCS [58]

Wyznaczenie numeryczne skoku ciepła właściwego wymaga posłużenia się rezultatami otrzymanymi dla temperatury krytycznej. Odpowiedni rezultat przedstawiono na rysunku 3.5. Należy podkreślić, że dla ustalonego x i odpowiednio dużych b wartość skoku ciepła właściwego dąży do wartości 1,43 uzyskiwanej w modelu BCS, która jest także otrzymywana dla $x = 0$ lub gdy $b \rightarrow 0$.

Fluktuacje trójkątne. W celu porównania wpływu fluktuacji opisanych różnymi funkcjami, badania numeryczne, dotyczące wyznaczenia szczeliny energetycznej i temperatury krytycznej, zostały powtórzone dla dwóch pozostałych wyszczególnionych postaci gęstości stanów. Jeżeli gęstość stanów określona równaniem (3.41) zawierająca jedną fluktuację o kształcie trójkątnym zostanie wprowadzona do równania (3.49), to przez para-



Rys. 3.6. Zmiany wartości temperatury krytycznej w zależności od szerokości połówkowej fluktuacji typu Lorentza b dla $r = 0$ i wybranych wartości parametru x

metryzację prowadzącą do równania (3.48) otrzymuje się podobnie jak poprzednio:

(i)

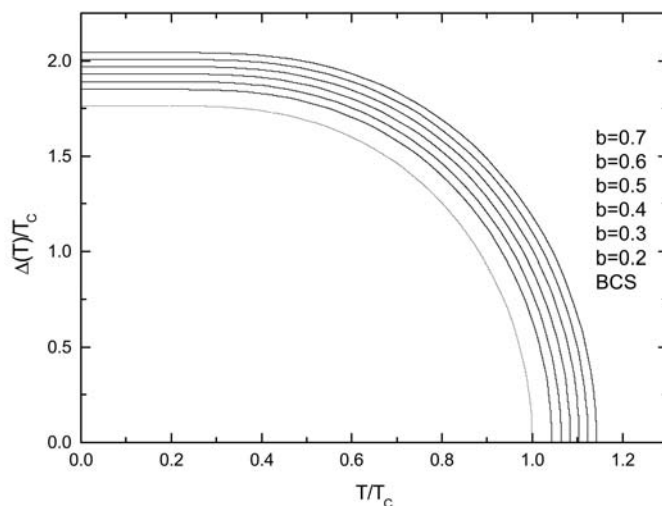
$$\begin{aligned}
 Y(\tau) &= \pi e^{-c} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} du \ln \left[(u + \sqrt{u^2 + \tau^2}) - \ln \tau \right] \right\} \\
 &\times \left\{ \frac{\partial}{\partial u} \left[x \left(1 + \frac{|u-r|}{b} \frac{T}{\Delta(0)} \right) \Theta \left(1 - \frac{|u-r|}{b} \frac{T}{\Delta(0)} \right) \right. \right. \\
 &\times \left. \left. \tanh \sqrt{u^2 + \tau^2} \right] \right\} \quad (3.73)
 \end{aligned}$$

(ii)

$$X(\tau) = \frac{Y(\tau)}{2\tau}$$

Zachowanie się układu, w którym występują fluktuacje o kształcie trójkątnym, jest podobne jak w przypadku fluktuacji lorentzowskiej.

Fluktuacje logarytmiczne. Postępując podobnie jak w poprzednich przypadkach, po podstawieniu logarytmicznej postaci gęstości stanów (3.42),



Rys. 3.7. Szczelina energetyczna w zależności od temperatury dla wybranych parametrów modelu (fluktuacje trójkątne). Wysokość fluktuacji x jest stała i $x = 0,5$.

Fluktuacja jest zlokalizowana na poziomie Fermiego, $r = 0$. Parametr b przybiera od góry wartości: 0,6; 0,5; 0,4; 0,3; 0,2. Krzywa kropkowana odpowiada krzywej BCS

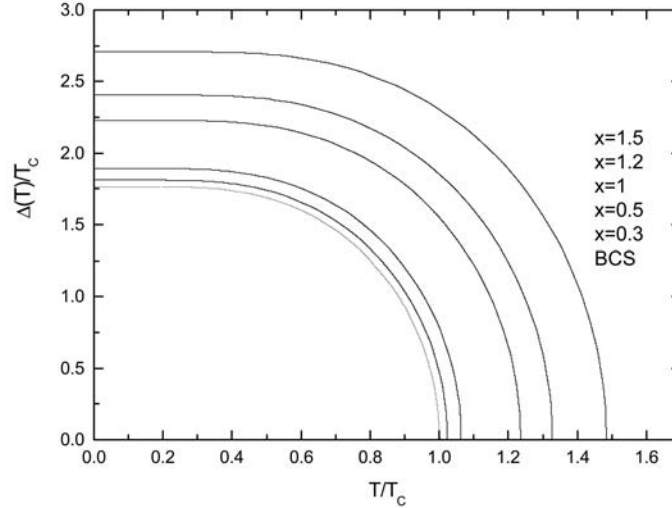
zawierającej jedną fluktuację logarytmiczną, do równania (3.49) oraz po wprowadzeniu parametryzacji (3.48), równania pozwalające wyznaczyć zależności szczeliny energetycznej od temperatury przyjmują teraz postać

(i)

$$\begin{aligned}
 Y(\tau) &= \pi e^{-c} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} du \ln \left[(u + \sqrt{u^2 + \tau^2}) - \ln \tau \right] \right\} \\
 &\times \left\{ \frac{\partial}{\partial u} \left[\left(1 + x \ln \left(\frac{b}{(u-r) \frac{T}{\Delta(0)}} \right) \right) \Theta \left(1 - \frac{|u-r|}{b} \frac{T}{\Delta(0)} \right) \right. \right. \\
 &\times \left. \left. \tanh \sqrt{u^2 + \tau^2} \right] \right\} \quad (3.74)
 \end{aligned}$$

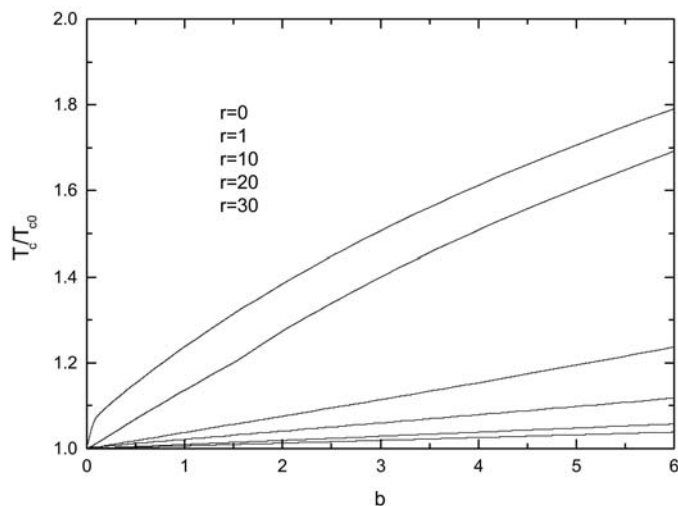
(ii)

$$X(\tau) = \frac{Y(\tau)}{2\tau}$$



Rys. 3.8. Szczelina energetyczna w zależności od temperatury dla wybranych parametrów modelu (fluktucje trójkątne). Szerokość podstawy trójkąta jest stała $b = 0,3$. Fluktucja jest zlokalizowana na poziomie Fermiego, $r = 0$. Parametr x przybiera od góry wartości: 1, 5; 1, 2; 1; 0, 5; 0, 3. Krzywa kropkowana odpowiada krzywej BCS

Na zamieszczonych rysunkach pokazano przykładowe zmiany postaci szczeliny energetycznej jako funkcji temperatury w zależności od charakterystyki uwzględnionej fluktuacji. Przeskalowana szczelina energetyczna ma kształt zbliżony do krzywej BCS. Istnienie fluktuacji dodatniej w pobliżu poziomu Fermiego zwiększa wartość współczynnika \mathcal{R}_1 . Choć porównanie wyników otrzymanych dla fluktuacji lorentzowskiej, trójkątnej i logarytmicznej przy tak samo dobranych parametrach x , b i r pozwala zauważyć drobne odstępstwa, to jednak należy stwierdzić, że otrzymane wyniki wykazują zgodne tendencje przy dostrzegalnych różnicach ilościowych. Jest to zrozumiałe, gdyż wkłady poszczególnych fluktuacji do równania na szczelinę są różne, co znajduje swój wyraz w różnych wartościach współczynnika $\varrho_{f,i}$. W przypadku oddalania się fluktuacji od poziomu Fermiego następuje zmniejszenie jej wpływu na zmianę własności układu. Przeskalowana szczelina energetyczna zachowuje kształt zbliżony do krzywej BCS, a obecność fluktuacji dodatniej w pobliżu poziomu Fermiego zwiększa

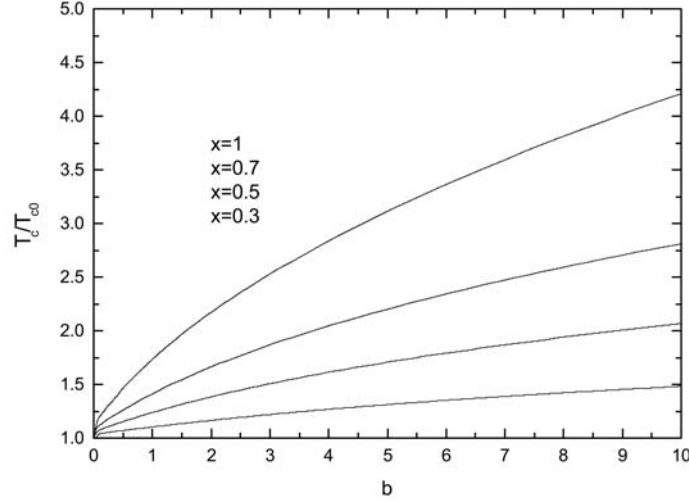


Rys. 3.9. Zmiany temperatury krytycznej w zależności od szerokości fluktuacji b (fluktuacje trójkątne). Wysokość trójkąta jest stała $x = 0,5$. Parametr r od góry przyjmuje wartości: 0; 1; 10; 20; 30.

wartość współczynnika \mathcal{R}_1 . Wykonane zestawienie własności termodynamicznych układu nadprzewodzącego dla trzech wybranych typów fluktuacji potwierdza słuszność scenariusza van Hove'a, w którym obecność fluktuacji (osobliwości lub pików), a nie jej matematyczny opis, kształtuje odmiennie w porównaniu z modelem BCS własności układu.

3.4.5. Nieosiągalność nadprzewodnictwa

Chociaż obecność dodatnich fluktuacji gęstości stanów powoduje wzrost temperatury krytycznej, to fluktuacje ujemne przyczyniają się do jej obniżenia. Dlatego obecność różnych fluktuacji (dodatnich $x_i > 0$ i ujemnych $x_i < 0$) może prowadzić do nieosiągnięcia stanu nadprzewodzącego, co ma związek z nieograniczonym zmniejszaniem się temperatury krytycznej przy niekorzystnym kształcie gęstości stanów. Ponieważ gęstość stanów w równaniu na szczylinę może zostać zastąpiona przez jej zsymetryzowaną postać (3.46), nie zmniejszając ogólności rozważań można przyjąć, że fluktuacje gęstości stanów są rozłożone symetrycznie względem powierzchni



Rys. 3.10. Zmiany temperatury krytycznej w zależności od szerokości fluktuacji b (fluktuacje trójkątne). Fluktuacja jest zlokalizowana na poziomie Fermiego, $r = 0$. Parametr x od góry przyjmuje wartości: 1; 0, 7; 0, 5; 0, 3

Fermiego. Wówczas mogą być one aproksymowane superpozycją fluktuacji typu Lorentza umieszczonych na poziomie Fermiego, dla których $R_i \equiv 0$. Warunek ten zapewnia wymaganą symetrię gęstości stanów, a wybór pozostałych parametrów, tj. wysokości x_i i szerokości połówkowej B_i , umożliwia nadanie gęstości stanów określonego kształtu. W prezentowanych rozważaniach zakłada się, że gęstość stanów zawiera n fluktuacji lorentzowskich z $R_i = 0$. Przyjmąwszy w równaniu (3.47) $T = T_c$ oraz korzystając z formuły

$$\tanh(u) = 2u \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{\pi^2 \left(k + \frac{1}{2}\right)^2 + u^2}, \quad (3.75)$$

po wykonaniu pierwszej całki i uwzględnieniu oznaczeń

$$t = \frac{T_c}{\Delta_0(0)}, \quad t_0 = \frac{T_{c0}}{\Delta_0(0)} = \pi e^{-\gamma}$$

otrzymuje się równanie

$$\begin{aligned} \ln \frac{t}{t_0} &= \sum_{i=1}^n \frac{2x_i b_i^2}{t^2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{\left(\frac{b_i}{t}\right)^2 - \pi^2 \left(k + \frac{1}{2}\right)^2} \\ &\times \int_0^{\infty} \left[\frac{1}{\pi^2 \left(k + \frac{1}{2}\right)^2 + u^2} - \frac{1}{\left(\frac{b_i}{t}\right)^2 + u^2} \right] du, \end{aligned} \quad (3.76)$$

które po wykonaniu całek redukuje się do postaci

$$\ln \frac{t}{t_0} = \sum_{i=0}^n x_i \sum_{k=1}^{\infty} \left(\frac{1}{k + \frac{1}{2}} - \frac{1}{k + \frac{1}{2} + \frac{b_i}{\pi t}} \right). \quad (3.77)$$

Otrzymane równanie można zapisać

$$\ln \frac{t}{t_0} = \sum_{i=0}^n x_i \left[\Psi \left(\frac{1}{2} + \frac{b_i}{\pi t} \right) - \Psi \left(\frac{1}{2} \right) \right], \quad (3.78)$$

gdzie

$$\Psi(z) = \frac{d}{dz} \ln \Gamma(z) \quad (3.79)$$

jest funkcją Ψ Eulera, tzw. *digamma* oraz

$$\Psi \left(\frac{1}{2} \pm m \right) = -\gamma - 2 \ln 2 + 2 \sum_{k=1}^m \frac{1}{2k - 1}. \quad (3.80)$$

Ponieważ w rozważanym przypadku chcemy wykazać, że istnienie ujemnych fluktuacji może powodować znaczne obniżenie temperatury krytycznej, można zatem przyjąć, że $T_c \ll B_i$ lub $t \ll b_i$. Funkcja $\Psi(z)$ dla dużych z ($z = 1/2 + b_i/\pi t$) daje się przedstawić w następującej formie

$$\Psi(z) = \ln z - \frac{1}{2z} - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\mathbf{B}_{2k}}{2k z^{2k}} \quad (3.81)$$

gdzie \mathbf{B}_k są liczbami Bernoulliego oraz $\mathbf{B}_2 = \frac{1}{6}$, $\mathbf{B}_4 = -\frac{1}{30}$, co po uwzględnieniu (3.80) oraz że $t \rightarrow 0$, pozwala zredukować równanie (3.77) do postaci

$$\ln \frac{t}{t_0} = \sum_{i=0}^n x_i \left[\ln 4e^{\gamma} + \ln \frac{b_i}{\pi t} - \frac{1}{12} \left(\frac{\pi t}{b_i} \right)^2 - \dots \right], \quad (3.82)$$

z której po uwzględnieniu wprowadzonych oznaczeń i pominięciu wyrazów rzędu t^2 i dalszych otrzymuje się następujące równanie

$$\left(1 + \sum_{i=1}^n x_i\right) \ln \frac{T_c}{T_{c0}} = \sum_{i=1}^n x_i \left(\ln \frac{B_i}{T_{c0}} + \ln \frac{2e^\gamma}{\pi} \right). \quad (3.83)$$

Szukanie rozwiązań równania (3.83) pokazuje, że dla pewnych zbiorów odpowiednio dobranych parametrów x_i i B_i , których istnieje wiele, temperatura krytyczna T_c może stać się nawet o kilka rzędów mniejsza od T_{c0} . Dla przykładu rozważmy sytuację, gdy $n = 1$ i założymy, że $T_c \sim 10^{-3}T_{c0}$ oraz $B_1 \sim 10T_{c0}$, wtedy równanie (3.83) jest spełnione dla $x_1 = -0,74$. Ta fluktuacja odpowiada znacznemu, bo prawie czterokrotnemu zmniejszeniu gęstości stanów w dość szerokim obszarze wokół poziomu Fermiego, co można identyfikować z pseudoszczeliną.

Uwzględnienie większej liczby fluktuacji oraz ich przemieszczenia względem poziomu Fermiego będzie prowadzić do rozpatrywania postaci gęstości stanów zbliżonych do wyznaczanych eksperymentalnie. Pewne szczególne fluktuacje gęstości stanów spowodowane pośrednio np. przez niekorzystne domieszkowanie mogą prowadzić do nieosiągnięcia przez dany związek stanu nadprzewodnictwa lub do jego zaniku przy zmianie składu stechiometrycznego związku. Wydają się możliwe także sytuacje odwrotne, w których np. użycie ciśnienia spowoduje zwiększenie i przemieszczanie się fluktuacji, w wyniku czego temperatura krytyczna zostanie podniesiona do wartości mierzalnych.

3.4.6. Własności szczeliny energetycznej dla $\mathbf{T} \rightarrow \mathbf{T}_c$ i $\mathbf{T} \rightarrow 0$

Dla zsymetryzowanej funkcji gęstości stanów równanie na szczelinę energetyczną (3.45) można zapisać w postaci

$$1 = \lambda \int_0^{\omega_D} \frac{d\xi}{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}} I(\xi) \tanh \frac{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}}{2T}. \quad (3.84)$$

W przypadku gdy $T \rightarrow T_c$ oraz $T = T_c$, równanie (3.84) redukuje się do postaci

$$\frac{1}{\lambda} = \ln \frac{\omega_D}{2T} - \int_0^{\frac{\omega_D}{2T}} du \ln(u) \frac{d}{du} [I(uT) \tanh(u)]$$

$$+ \frac{\Delta(T)^2}{8T_c} \int_0^{\frac{\omega_D}{2T_c}} \frac{du}{u} I(uT_c) \frac{d}{du} \left(\frac{\tanh(u)}{u} \right) \quad (3.85)$$

oraz

$$\frac{1}{\lambda} = \ln \frac{\omega_D}{2T_c} - \int_0^{\frac{\omega_D}{2T_c}} du \ln(u) \frac{d}{du} [I(uT_c) \tanh(u)], \quad (3.86)$$

gdzie zgodnie z przyjętymi warunkami dla dużych wartości ξ $I(\xi) = 1$ oraz $dI(\xi)/d\xi = 0$.

Po wyeliminowaniu λ i rozwinięciu $I(uT)$ w szereg potęgowy

$$I(uT) = I(uT_c + u(T - T_c)) = I(uT_c) + \frac{u}{T_c} (T - T_c) \frac{d}{du} I(uT_c) + \dots \quad (3.87)$$

oraz po wykonaniu przekształceń algebraicznych wyrażenie na szczelinę energetyczną, gdy $T \rightarrow T_c$, przyjmuje postać

$$\Delta(T) = 2T_c \left[\frac{-2 \int_0^\infty du I(uT_c) \frac{d}{du} \tanh(u)}{\int_0^\infty \frac{du}{u} I(uT_c) \frac{d}{du} \left(\frac{\tanh(u)}{u} \right)} \right]^{\frac{1}{2}} \sqrt{1 - \frac{T}{T_c}}, \quad (3.88)$$

która dla $I(uT_c) = 1$ staje się dobrze znaną formułą BCS

$$\Delta(T) = T_c \sqrt{\frac{8\pi^2}{7\zeta(3)} \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)}. \quad (3.89)$$

Równanie (3.88) dowodzi, że gęstość stanów zawierająca fluktuacje nie zmienia pierwiastkowej, otrzymywanej w modelu BCS, zależności funkcji $\Delta(T)$ od temperatury w pobliżu T_c . Rezultat ten w pełni potwierdzają przedstawione wyniki numeryczne. Potwierdzają to również wyniki eksperymentalne oraz inne oszacowania analityczne. Z kolei oszacowania wykonane w obszarze niskich temperatur, gdy $T \rightarrow 0$, prowadzą do następującej formuły

$$\Delta(T) = \Delta(0) - \sqrt{2\pi T \Delta(0)} \cdot e^{-\frac{\Delta(0)}{T}} \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx I \left(x \sqrt{2\pi T \Delta(0)} \right) e^{-x^2}, \quad (3.90)$$

która potwierdza, że szczelina energetyczna, gdy $T \rightarrow 0$, wykazuje niezauważalną w sensie numerycznym zależność od temperatury, czyli tzw. plateau. Potwierdza to zgodność otrzymanych rezultatów z trzecią zasadą termodynamiki, gdyż ciepło właściwe, które w stanie nadprzewodzącym jest proporcjonalne do pochodnej szczeliny energetycznej po temperaturze, dąży do zera [59, 60, 111, 112]. Kształt funkcji e^{-x^2} zapewnia szybką zbieżność całki, natomiast to, że argument $x\sqrt{2\pi T\Delta(0)}$ jest mały, gdy $T \rightarrow 0$, powoduje, że wyłącznie fluktuacje zlokalizowane na poziomie Fermiego mogą modyfikować formułę (3.90) w stosunku do wartości BCS.

3.5. Wnioski

Wprowadzenie fluktuacji do gęstości stanów zmienia wartość temperatury krytycznej oraz kształt funkcji $\Delta(T)$. Rozwinięte podejście pozwala rozważać nie tylko fluktuacje zwiększające gęstość stanów, które prowadzą do wzrostu temperatury krytycznej, ale również fluktuacje zmniejszające gęstość stanów, które powodują spadek temperatury krytycznej, a odpowiednio rozmieszczone mogą powodować obniżenie T_c do zera, czyli zanik nadprzewodnictwa. Wszystkie typy fluktuacji zmieniają w podobny sposób wartość współczynnika $\mathcal{R}_1 = 2\Delta(0)/T_c$, który dla jednej dodatniej fluktuacji ulokowanej na poziomie Fermiego zawsze wzrasta. Szczelina energetyczna dla temperatur bliskich zera ma obszar „plateau”, w który w niewielkim stopniu zależy od temperatury i bardzo powoli zbliża się do granicznej wartości $\Delta(0)$. Otrzymane rezultaty numeryczne są więc zgodne z oszacowaniami uzyskanymi z równań (3.54). Numeryczny obszar plateau występuje jednak dla stosunkowo niewielkiego zakresu temperatur, a wyznaczony kształt szczeliny energetycznej jest zbliżony do przeskalowanej postaci szczeliny otrzymywanej w modelu BCS. Chociaż małe fluktuacje zmieniają zauważalnie wartość temperatury krytycznej, mają znacznie mniejszy wpływ na zmianę wartości współczynnika \mathcal{R}_1 . Obliczenia numeryczne pozwalają wyznaczać wartości temperatury krytycznej T_c dla fluktuacji o większych szerokościach połówkowych. Maksymalna wartość temperatury krytycznej jest osiągnięta dla fluktuacji o ustalonym kształcie, gdy jest ona zlokalizowana dokładnie na poziomie Fermiego.

W przeprowadzonych rozważaniach zostały zaprezentowane metody umożliwiające numeryczne wyznaczanie postaci szczeliny energetycznej jako funkcji temperatury oraz wartości temperatury krytycznej dla układu nadprzewodzącego ze sparowaniem s po uwzględnieniu zaproponowanych form gęstości stanów. Zostały ponadto podane metody szacowania temperatury krytycznej, współczynnika \mathcal{R}_1 i wykładnika efektu izotopowego α oraz wyznaczono analitycznie kształt szczeliny energetycznej dla obszarów niskich i podkrytycznych temperatur. Rezultaty otrzymane wykazują zgodność z danymi otrzymanymi eksperymentalnie i w ramach innych podejść [30, 37, 42, 72, 103, 157, 172].

W ramach rozważanego modelu zakłada się, że zmiana całkowitej liczby cząstek wynikająca z uwzględnienia dodanych fluktuacji gęstości stanów może być pominięta. Pozwala to na zachowanie postaci potencjału chemicznego [58]. Model ten zgodnie z zaprezentowanym rozszerzonym scenariuszem van Hove'a może stanowić opis nadprzewodnika wysokotemperaturowego, a otrzymane wyniki znajdują potwierdzenie eksperymentalne. W ten sposób potwierdzono, że jeżeli środek (maksimum) fluktuacji pokrywa się z poziomem Fermiego, to wzrost wartości temperatury krytycznej jest największy. Przez odpowiedni dobór parametrów fluktuacji można dopasować kształt szczeliny energetycznej do postaci szczeliny energetycznej wyznaczanych eksperymentalnie. Wzrost temperatury krytycznej zależy także od rozmiaru fluktuacji. Największy wzrost temperatury krytycznej otrzymano dla fluktuacji typu logarytmicznego, odpowiadającej dwuwymiarowemu punktowi siodłowemu według klasyfikacji van Hove'a. Wszystkie rozważane modyfikacje gęstości stanów zmieniają wartość współczynnika \mathcal{R}_1 , przy czym dla ustalonych parametrów x , B i R logarytmy wyznaczonych temperatur krytycznych mają się jak $\pi : 2 : 1$. Model nadprzewodnictwa uwzględniający mechanizm parujący typu BCS z uwzględnieniem pojedynczej fluktuacji był stosowany do wyjaśnienia relatywnie wysokiego wzrostu temperatury krytycznej w Nb_3Sn i PbMo_6S_8 [41]. Ważnym efektem rozważanego modelu jest możliwość nieograniczonego obniżania temperatury krytycznej T_c po uwzględnieniu ujemnych fluktuacji, co może prowadzić do zupełnego zaniku nadprzewodnictwa. Efekt ten może tłumaczyć dlaczego niektóre metale, jak np. Cu, nie są nadprzewodnikami, a stają podstawowym elementem nadprzewodnictwa w związkach z tlenem,

lub dlaczego pewne pierwiastki, jak Bi, Ce, Te, Y, Ge, Sb, Se, Ba, Cs, P i Si, czy też związki organiczne, jakimi są kwazijednowymiarowe sole Bechgaarda, mogą przechodzić w stan nadprzewodzący dopiero pod wpływem ciśnienia średnich ok. 10 kbarów lub wysokich przekraczających 100 kbarów. Także związki nadprzewodzące z grupy nadprzewodników wysokotemperaturowych mogą pod wpływem ciśnienia uzyskiwać wyższą temperaturę przejścia, jak np. $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$, którego temperatura krytyczna wzrasta od 135 K do 150 K dla 150 kbarów (por. [100]). Wydaje się, że we wszystkich tych przypadkach następuje przemieszczenie się w kierunku poziomu Fermiego i wzrost fluktuacji gęstości stanów.

Wprowadzone parametry fluktuacji dają się powiązać z pewnymi wielkościami ustalonymi w eksperymentach. Parametr x wysokości fluktuacji jest wiązany z koncentracją domieszki. Parametr B , który określa szerokość połówkową piku lub osobliwości, odpowiada połowie szerokości osobliwości obserwowanej w eksperymentach. Parametr $R \neq 0$, określający odległość dodatniej fluktuacji od poziomu Fermiego, stanowi tzw. pseudoszczelinę, gdyż w przypadku istnienia wyraźnego piku w gęstości stanów znajdującego się powyżej poziomu Fermiego, obszar między poziomem Fermiego a tą fluktuacją jest znacznie mniej dostępny dla cząstek niż obszar zajmowany przez fluktuację. Dlatego między poziomem Fermiego a fluktuacją powstaje pseudoszczelina o szerokości R [20].

Rozdział 4

Rozszerzony scenariusz van Hove'a dla nadprzewodnika typu d

4.1. Formalizm

W podrozdziale 1.2.4 stwierdziliśmy: w nadprzewodnikach wysokotemperaturowych funkcje falowe par Coopera powinny być singletowe, czyli uwzględniające, że całkowity spin pary Coopera jest równy zeru, z czego wynika, że parametr porządku musi być parzystą funkcją pędu i mieć symetrię stanu singletowego s , d itd., lub być mieszaniną takich stanów. Ponieważ wyniki eksperymentów tunelowych na związkach nadprzewodzących wskazują zarówno na istnienie par Coopera o symetrii funkcji falowej s , jak i d [15, 77, 113, 146, 167], znaczna część wykonanych badań teoretycznych nadprzewodników wysokotemperaturowych odnosi się do przypadku sparowania typu d . W badaniach opartych na scenariuszu van Hove'a uwzględnia się symetrię układu, którą określają elementy grupy C_{4v} , co pozwala wyrazić oddziaływanie parujące i anizotropową szczelinę poprzez funkcje bazowe nieredukowalnych reprezentacji grupy C_{4v} [26, 127, 130, 156, 161]. Uwzględnienie domieszkowania za pośrednictwem gęstości stanów pozwala na porównanie otrzymanych rezultatów z danymi eksperymentalnymi dla wybranych rodzin naddomieszkowanych *overdoped* próbek np. $Tl_2Ba_2CuO_{6+\delta}$ i $Y_{0,8}Ca_{0,2}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ [21, 174]. Pomimo że przebadane dwuwymiarowe układy wykazują dobrą zgodność z wynikami użytego modelu teoretycznego, jednak istnieją pewne przyczyny tkwiące w zastosowanym podejściu utrudniające to porównanie. Opracowane w poprzednich rozdziałach niezależne podejście stanowiące rozszerzenie scenariusza van Hove'a dla układów z innym niż czystym s sparowaniem, umożliwi subtelniejsze porównanie takich układów.

Opracowany formalizm umożliwia badania własności termodynamicznych dwuwymiarowego układu w stanie d w modelu ciasnego wiązania, gdzie domieszkowanie jest reprezentowane przez przemieszczenie poziomu Fermiego, do oznaczenia czego użyto parametru μ (potencjał chemiczny). W dalszych rozważaniach wprowadzono bezwymiarowy parametr $\zeta = \mu/2t_0$, który gdy $\zeta > 0$ odpowiada efektowi nadmiernego domieszkowania *overdoped*, natomiast gdy $\zeta < 0$ odnosi się do materiałów niedodomieszkowanych *underdoped* i wymaga ostrożności w postępowaniu, gdyż mogą pojawić się wówczas fluktuacje magnetyczne.

Opracowany formalizm pozwala przenieść rozważania z dwuwymiarowej przestrzeni pędów do innej dwuwymiarowej przestrzeni $[\xi, \varphi]$, w której uwzględnia się dodatkowo skalarne pole gęstości stanów, którego dokładna postać została wyznaczona i przeanalizowana w poprzednim rozdziale. Podkreślimy raz jeszcze, że do rozważań zagadnienia dotyczącego układu, w którym pary Coopera znajdują się w stanie d , nie wystarcza jedynie znajomość postaci tradycyjnej gęstości stanów zależnej tylko od energii. Wymagana jest znajomość funkcji $\mathcal{K}(\xi, \varphi)$ określającej pole gęstości stanów w dwuwymiarowej przestrzeni $[\xi, \varphi]$, gdyż funkcja $N(\xi)$ definiująca gęstość stanów w jednowymiarowej przestrzeni $[\xi]$ wyraża jej średnią wartość:

$$N(\xi) = \int_0^{2\pi} \mathcal{K}(\xi, \varphi) d\varphi, \quad (4.1)$$

z czego wynika, że $N(\xi)$, jako wartość uśredniona funkcji $\mathcal{K}(\xi, \varphi)$ równoważnej jacobianowi transformacji, zawiera znacznie mniej informacji o układzie niż funkcja $\mathcal{K}(\xi, \varphi)$. Dlatego mamy prawo twierdzić, że scenariusz van Hove'a dla wszystkich innych układów niż układy z czystym s sparowaniem musi uwzględniać skalarne pole gęstości stanów, a nie jedynie gęstość stanów.

Rozpocznijmy jednakże prezentację szczegółowych rozważań od pewnych ogólnych formuł. Wykorzystanie odpowiednio zaadaptowanego formalizmu funkcji Greena zawierającego normalne i anomalne funkcje Matsubary-Greena dla układów ze sparowaniem pozwala na podstawie całkiem ogólnej samozgodnej procedury i równania Dysona wyznaczyć standardową postać równania na szczelinę. Ponieważ równanie to jest wyrażone we współrzędnych pędowych dowolnej anizotropowej przestrzeni,

w której widmo wzbudzeń elementarnych ma, w ogólności, nieparaboliczną postać, zakładamy, że stosując odpowiednią transformację konforemną lub złożenie takich transformacji możemy przetransformować otrzymane równanie na szczelinę do innej ortonormalnej przestrzeni pędów z paraboliczną lub liniową, w okolicy powierzchni Fermiego, relacją dyspersji. Podczas transformacji obu układów należy uwzględnić, że chociaż transformacje przekształcające pędy jednej przestrzeni w pędy drugiej przestrzeni mogą być opisane złożonymi funkcjami, jednak pędy równe 0 i odpowiadające im energie wzbudzeń w obu przestrzeniach muszą być sobie równe. Na mocy twierdzenia Luttingera energię lub pęd Fermiego w drugiej przestrzeni pędów należy wyznaczyć z warunku, że liczby kwazicząstek zostają zachowane. Po wprowadzeniu jakobianu takiego przekształcenia w formie diagonalnej macierzy jakobianów, $\hat{\mathbf{J}}(\mathbf{q})$, co pozwala uwzględnić w równaniu na szczelinę różnicę stanów cząstek ze spinem w górę i spinem w dół spowodowaną np. obecnością pola magnetycznego, równanie na szczelinę energetyczną otrzymuje postać

$$\hat{\Delta}(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{q}'} \hat{\mathbf{G}}(\mathbf{q}, \mathbf{q}') \hat{\mathbf{J}}(\mathbf{q}') \frac{\tanh\left(\frac{1}{2T} \sqrt{[\hat{\xi}(\mathbf{q}')]^2 + \hat{\Delta}^\dagger(\mathbf{q}')\hat{\Delta}(\mathbf{q}')}\right)}{\sqrt{[\hat{\xi}(\mathbf{q}')]^2 + \hat{\Delta}^\dagger(\mathbf{q}')\hat{\Delta}(\mathbf{q}')}} \hat{\Delta}(\mathbf{q}'). \quad (4.2)$$

Aby uprościć dalsze rozważania, zakłada się pełną symetrię stanów spinowych cząstek, a współrzędne q_1 i q_2 zostają zastąpione przez współrzędne ξ i φ biegunowego układu współrzędnych. Wprowadza się ponadto ograniczenie na potencjał oddziaływania parującego, zgodnie z którym potencjał ten rozwinięty w szereg Fouriera względem funkcji $\cos[l(\varphi - \varphi')]$, gdzie l jest liczbą naturalną, ma tylko jeden dla $l = 2$ ujemny, odpowiedzialny za przyciąganie, element $-g_2(\xi, \xi')$, będący symetryczną i dającą się rozseparować funkcją ξ i ξ' , tj.

$$g_2(\xi, \xi') = g(\xi) g(\xi'). \quad (4.3)$$

Funkcja ta jest stała w modelu BCS i może być traktowana jako stała w innych modelach, gdy jest funkcją wolnozmienną i zmienia się w zanied-

bywalny sposób w obszarze istnienia sparowania. Wówczas funkcja szczeliny energetycznej, wyrażona we współrzędnych ξ i φ , ma być postaci

$$\begin{aligned}\hat{\Delta} &= \Delta(T) D(\xi, \varphi) i\tau^2 \\ D(\xi, \varphi) &= d_1(\xi)\cos(2\varphi) + d_2(\xi)\sin(2\varphi)\end{aligned}\quad (4.4)$$

gdzie $d_{1,2}(\xi) = |d_{1,2}(\xi)| \exp(i\theta_{1,2}(\xi))$ są zespolonymi współczynnikami spełniającymi warunek normalizacji

$$|d_1(\xi)|^2 + |d_2(\xi)|^2 = 2. \quad (4.5)$$

W przypadku gdy można przyjąć, że $g_2(\xi, \xi') = \text{const}$, współczynniki $d_{1,2}$ są niezależne od ξ , a więc takie same jak dla $\xi = 0$. To założenie pozwala przepisać równanie (4.2) w postaci

$$\begin{aligned}D(0, \varphi) &= \frac{\lambda_2}{2\pi m^*} \langle \cos 2(\varphi - \varphi') D(0, \varphi') \\ &\times \int_{-\omega_D}^{\omega_D} d\xi J(\xi, \varphi') \frac{\tanh\left(\frac{1}{2T} \sqrt{\xi^2 + \Delta^2(T)} |D(0, \varphi')|^2\right)}{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2(T)} |D(0, \varphi')|^2} \rangle,\end{aligned}\quad (4.6)$$

gdzie $\lambda_2 = \frac{m^*}{2\pi\hbar^2} g_2$ jest bezwymiarowym parametrem oddziaływania parującego

$$\langle \dots \rangle = \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi'}{2\pi} \dots$$

oraz sumowanie po przestrzeni \mathbf{q} zostało zgodnie z zasadami rozwiniętego podejścia zastąpione całkowaniem po ξ i φ .

4.2. Przypadek temperatur podkrytycznych

Ponieważ istotne informacje o układzie uzyskuje się z pomiarów eksperymentalnych prowadzonych w okolicy przejść fazowych, przeprowadzone badania zostały skoncentrowane na obszarze temperatur podkrytycznych

tj., gdy $T_c - T \ll T_c$. Po podstawieniu jawnej postaci $D(0, \varphi)$ do równania na szczelinę (4.6) otrzymuje się równanie:

$$\begin{aligned} \frac{m^* t_0 a_1 a_2}{\Lambda \lambda_2} d_{1,2} &= d_{1,2} \left\{ \ln \frac{\omega_D}{2T} [\Gamma(\omega_D) - \frac{1}{2} \Pi(\omega_D)] \right. \\ &\quad - \int_0^\infty du \ln u \frac{d}{du} \left(\tanh u [\Gamma(2T_c u) - \frac{1}{2} \Pi(2T_c u)] \right) \\ &\quad + \left(1 - \frac{T}{T_c} \right) \int_0^\infty du \ln u \frac{d}{du} \left(u \tanh u \frac{d}{du} [\Gamma(2t_c u) - \frac{1}{2} \Pi(2T_c u)] \right) \left. \right\} \\ &\quad + \frac{[\Delta(T)]^2}{8T_c^2} \int_0^\infty \frac{du}{u} \left(\frac{d}{du} \frac{\tanh u}{u} \right) \left\{ |d_{1,2}|^2 [\Gamma(2T_c) - \frac{1}{2} \Pi(2T_c u)] \right. \\ &\quad \left. + (2d_{1,2} |d_{2,1}|^2 + d_{1,2}^* d_{2,1}^2 - d_{1,2} |d_{1,2}|^2) [\frac{1}{2} \Pi(2t_c u) - \Sigma(2T_c u)] \right\}, \end{aligned} \quad (4.7)$$

gdzie $u = \xi/2T_c$,

$$\begin{aligned} \Gamma(\xi) &= \frac{t_0 a_1 a_2}{\Lambda} \langle [J(\xi, \varphi) + J(-\xi, \varphi)] \rangle, \\ \Pi(\xi) &= \frac{8t_0 a_1 a_2}{\Lambda} \langle [J(\xi, \varphi) + J(-\xi, \varphi)] \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi \rangle, \\ \Sigma(\xi) &= \frac{16t_0 a_1 a_2}{\Lambda} \langle [J(\xi, \varphi) + J(-\xi, \varphi)] \sin^4 \varphi \cos^4 \varphi \rangle, \\ \Lambda &= \frac{t_0 a_1 a_2}{\omega_D} \int_{-\omega_D}^{\omega_D} d\xi \langle J(\xi, \varphi) \rangle. \end{aligned} \quad (4.8)$$

Oszacowanie wartości funkcji $\sin^2 \varphi$; $\cos^2 \varphi$ i $\sin^4 \varphi$; $\cos^4 \varphi$ oraz wykorzystanie relacji

$$\langle \cos^{2n} \varphi \rangle = \frac{1}{2^{2n}} \binom{2n}{n} \quad (4.9)$$

pozwala stwierdzić, że funkcje $\Gamma(\xi)$, $\Pi(\xi)$ oraz $\Sigma(\xi)$ spełniają nierówności

$$\Gamma(\xi) - \Pi(\xi) + \Sigma(\xi) \geq 0, \quad 2\Gamma(\xi) \geq \Pi(\xi) \geq 2\Sigma(\xi). \quad (4.10)$$

Aby móc porównywać stabilność otrzymywanych rozwiązań w prowadzonych badaniach, należy uzupełnić równanie (4.7) wyrażeniem na różnicę potencjałów termodynamicznych między fazą nadprzewodzącą z d sparowaniem a fazą normalną, które jest postaci [39, 50]

$$\begin{aligned} \Delta\Omega &= \frac{\Lambda}{32t_0 a_1 a_2} \cdot \frac{\Delta^4}{T_c^2} \int_0^\infty \frac{du}{u} \left(\frac{d}{du} \frac{\tanh u}{u} \right) \left\{ |d_{1,2}|^2 [\Gamma(2T_c) - \frac{1}{2} \Pi(2T_c u)] \right. \\ &\quad \left. + (|d_{2,1}|^2 + |d_{2,1}|^2 e^{-i2(\theta_{1,2} - \theta_{2,1})} - |d_{1,2}|^2) [\frac{1}{2} \Pi(2t_c u) - \Sigma(2T_c u)] \right\}. \end{aligned} \quad (4.11)$$

Ponieważ $\Delta\Omega$ jest funkcją rzeczywistą, różnica $\theta_{1,2} - \theta_{2,1}$ musi być równa $\frac{1}{2}\pi n$, gdzie $n = 0, 1, 2$ lub 3 , co odpowiada wartości współczynnika ± 1 .

Po uwzględnieniu, że

$$\frac{d}{du} \frac{\tanh u}{u} < 0, \quad \Gamma(2T_c u) > 0, \quad \Pi(2T_c u) > 0, \quad \Sigma(2T_c u) > 0 \quad (4.12)$$

dla dowolnych u oraz korzystając z nierówności (4.10), można stwierdzić, że wartość $\Delta\Omega$ jest ujemna dla wszystkich możliwych stanów d . Jednak wartość $\Delta\Omega$ zależy od konkretnej postaci jacobianu, a to powoduje, że pewne stany powinny wykazywać uprzywilejowanie. Analiza równania (4.7) prowadzi do następujących rozwiązań

$$d_1 = \pm d_2, \quad \text{zatem} \quad |d_1| = |d_2|$$

oraz odpowiednio

$$d_1 = 0 \quad \text{lub} \quad d_2 = 0, \quad \text{wtedy} \quad |d_2| = \sqrt{2} \quad \text{lub} \quad |d_1| = \sqrt{2}, \quad (4.13)$$

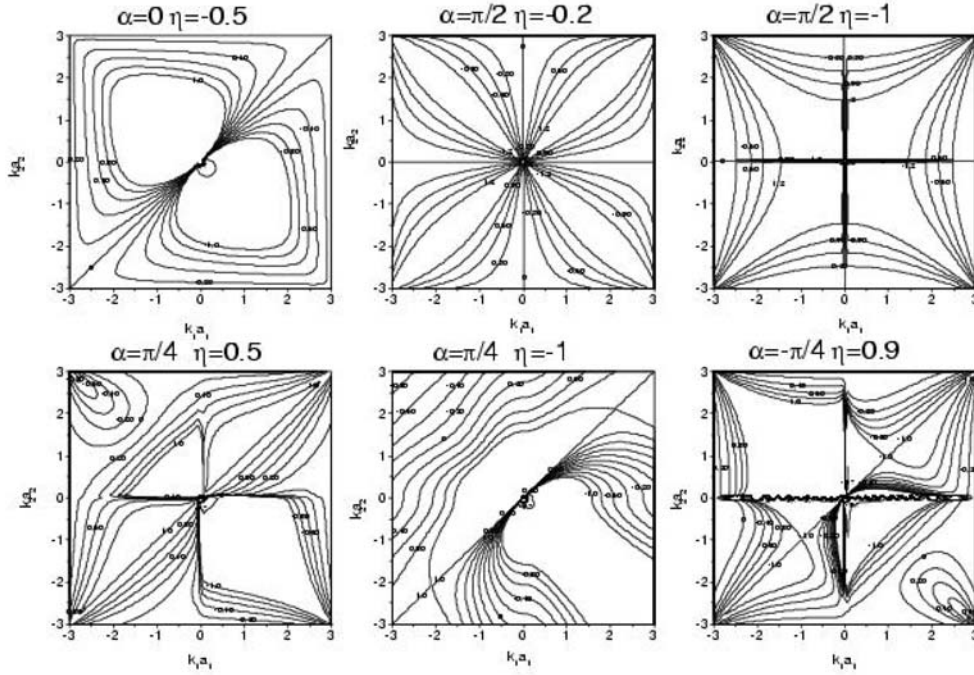
gdzie rozwiązanie pseudoizotropowe zostało pominięte, zatem $D(0, \varphi)$ można przedstawić w postaci

$$D(0, \varphi) = \pm \sqrt{2} \cos(2\varphi + \alpha_0) \quad (4.14)$$

gdzie α_0 równe $0, \pm \frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{2}$ definiuje możliwe stany równowagowe. Stany (4.13), po zastosowaniu odwrotnej transformacji konforemnej, w podstawowej przestrzeni pędów \mathbf{p} przekształcają się do postaci

$$D(\mathbf{p}) = \pm \frac{1}{(\tan \frac{p_1 a_1}{2})^2 |\sin p_1 a_1|^{-2\eta} + (\tan \frac{p_2 a_2}{2})^2 |\sin p_2 a_2|^{-2\eta}} \times \begin{cases} \sqrt{2} [(\tan \frac{p_1 a_1}{2})^2 |\sin p_1 a_1|^{-2\eta} - (\tan \frac{p_2 a_2}{2})^2 |\sin p_2 a_2|^{-2\eta}], & \text{gdy } \alpha_0 = 0 \\ 2\sqrt{2} [\tan \frac{p_1 a_1}{2} \tan \frac{p_2 a_2}{2} |\sin p_1 a_1 \sin p_2 a_2|^{-\eta}], & \text{gdy } \alpha_0 = \frac{\pi}{2} \\ (\tan \frac{p_1 a_1}{2})^2 |\sin p_1 a_1|^{-2\eta} - (\tan \frac{p_2 a_2}{2})^2 |\sin p_2 a_2|^{-2\eta} \\ \pm 2 \tan \frac{p_1 a_1}{2} \tan \frac{p_2 a_2}{2} |\sin p_1 a_1 \sin p_2 a_2|^{-\eta} & \text{gdy } \alpha_0 = \pm \frac{\pi}{4} \end{cases} \quad (4.15)$$

które determinują ich kształt na powierzchni (linii) Fermiego z uwzględnieniem kształtu krzywej Fermiego w przestrzeni \mathbf{p} . Otrzymane rezultaty odzwierciedlają złożoną strukturę stanów sparowanych o symetrii d , co jest konsekwencją przyjętych dla układu symetrii tetragonalnej i relacji dyspersji. Wybrane postacie funkcji (4.16) przedstawiono na rysunku 4.1. Funkcja



Rys. 4.1. Linie konturów funkcji szczeliny $D(\mathbf{p})$ dla stanu d w przypadku dwuwymiarowym dla wybranych parametrów modelu

ta zachowuje symetrię rozważanego układu. Kładąc $\eta = 0$, $D(\mathbf{p})$ redukuje się do postaci

$$D(\mathbf{p}) = \pm \frac{1}{1 - \cos p_1 a_1 \cos p_2 a_2} \times \begin{cases} \sqrt{2} (\cos p_2 a_2 - \cos p_1 a_1), & \text{gdy } \alpha_0 = 0 \\ \sqrt{2} \sin p_1 a_1 \sin p_2 a_2, & \text{gdy } \alpha_0 = \frac{\pi}{2} \\ \cos p_2 a_2 \pm \sin p_1 a_1 \sin p_2 a_2 |\sin p_2 a_2|^{-2\eta} - \cos p_2 a_2 & \text{gdy } \alpha_0 = \pm \frac{\pi}{4} \end{cases} \quad (4.16)$$

Zauważmy, że otrzymane funkcje są wciąż bardziej złożone niż inne zdefiniowane jako nieprzywiedlne parzyste reprezentacje grupy D_{4h} [26]. Niemniej formuły otrzymane dla $\alpha_0 = 0$ i $\alpha_0 = \pi/2$ odpowiadają symetrii

$x^2 - y^2$ oraz xy , podczas gdy formuła otrzymana dla $\alpha_0 = \pm\pi/4$ jest ich prostą kombinacją.

W celu określenia własności termodynamicznych stanów d należy wykozystać postać równania (4.7), gdy $T = T_c$

$$\begin{aligned} \frac{m^*t_0a_1a_2}{\Lambda\lambda_2} &= \left\{ \ln \frac{\omega_D}{2T_c} [\Gamma(\omega_D) - \frac{1}{2}\Pi(\omega_D)] \right. \\ &\quad \left. - \int_0^\infty du \ln u \frac{d}{du} \left([\Gamma(2T_cu) - \frac{1}{2}\Pi(2T_cu)] \tanh u \right) \right\}. \end{aligned} \quad (4.17)$$

Po porównaniu ich z formułą otrzymaną w teorii BCS ($\Gamma(\epsilon) = \Pi(\epsilon) \equiv 1$ i $m^*t_0a_1a_2 = \Lambda$) można za pomocą metody kolejnych przybliżeń oszacować zmianę temperatury krytycznej z następującego równania

$$\begin{aligned} T_c &= \frac{\omega_D}{2} \exp \left\{ - \frac{1}{\Gamma(\omega_D) - \frac{1}{2}\Pi(\omega_D)} \left[\frac{m^*t_0a_1a_2}{2\Lambda} \ln \frac{2\omega_De^C}{\pi T_{c0}} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \int_0^\infty du \ln u \frac{d}{du} \left([\Gamma(2T_cu) - \frac{1}{2}\Pi(2T_cu)] \tanh u \right) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (4.18)$$

Jednak do wykonania szczegółowych obliczeń potrzebna jest znajomość jawnej postaci jacobianu. Ponadto równania (4.7) i (4.17) pozwalają oszacować amplitudę szczeliny energetycznej dla temperatur podkrytycznych w następujący sposób

$$\begin{aligned} \frac{\Delta(T)}{2T_c} &= \sqrt{1 - \frac{T}{T_c}} \\ &\times \left\{ \frac{\Gamma(\omega_D) - \frac{1}{2}\Pi(\omega_D) + \int_0^\infty du \ln u \frac{d}{du} (u \tanh u \frac{d}{du} [\Gamma(2T_cu) - \frac{1}{2}\Pi(2T_cu)])}{-\int_0^\infty \frac{du}{u} \left(\frac{d}{du} \frac{\tanh u}{u} \right) (3[\Gamma(2T_cu) - \frac{1}{2}\Pi(2T_cu)] \pm [\Gamma(2T_cu) - \frac{5}{2}\Pi(2T_cu) + 4\Sigma(2T_cu)])} \right\}^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (4.19)$$

gdzie $\alpha_0 = 0, \pi/2$, gdy w równaniu (4.19) uwzględnia się plus oraz $\alpha_0 = \pm\pi/4$, gdy minus. Podstawienie równania (4.18) do równania (4.10) pozwala stwierdzić, że stan $\alpha_0 = \pm\pi/4$ jest faworyzowany przez układ, jeśli $\Gamma(\epsilon) - \frac{5}{2}\Pi(\epsilon) + 4\Sigma(\epsilon) \geq 0$.

Ważnym parametrem układu jest współczynnik $\mathcal{R}_2 \equiv \Delta C(T_c)/C_N(T_c)$, gdzie $\Delta C(T_c) = C_S(T_c) - C_N(T_c)$ jest skokiem ciepła właściwego między fazami nadprzewodzącą i normalną w temperaturze przejścia. Współczynnik ten można wyrazić następująco [45, 58]

$$\Delta C(T_c) = -\frac{\Lambda}{\pi} t_0 a_1 a_2 \lim_{T=T_c} \Delta(T) \frac{\partial \Delta(T)}{\partial T}, \quad (4.20)$$

co pozwala, korzystając z równania (4.7), otrzymać

$$\begin{aligned} \frac{\Delta C(T_c)}{T_c} = & - \frac{4\Lambda}{\pi t_0 a_1 a_2} \left\{ \Gamma(\omega_D) - \frac{1}{2} \Pi(\omega_D) \right. \\ & + \int_0^\infty du \ln u \frac{d}{du} \left(u \tanh u \frac{d}{du} [\Gamma(2T_c u) - \frac{1}{2} \Pi(2T_c u)] \right) \Big\} \\ & \times \left\{ \int_0^\infty \frac{du}{u} \left(\frac{d \tanh u}{du} \frac{1}{u} \right) \left(3[\Gamma(2T_c u) - \frac{1}{2} \Pi(2T_c u)] \right. \right. \\ & \left. \left. \pm [\Gamma(2T_c u) - \frac{5}{2} \Pi(2T_c u) + 4\Sigma(2T_c u)] \right) \right\}^{-1}. \end{aligned} \quad (4.21)$$

Ponieważ ciepło właściwe w stanie normalnym wyraża się formułą

$$\frac{C_n(T)}{T} = \frac{4\Lambda}{\pi t_0 a_1 a_2} \int_0^\infty du u^2 \cosh^{-2} u \Gamma(2T u), \quad (4.22)$$

więc relacja $C_s(T) = \Delta C(T) + C_n(T)$ określa ciepło właściwe fazy nadprzewodzącej ze sparowaniem d w obszarze temperatur podkrytycznych.

Równanie (4.22), po uwzględnieniu postaci $\Gamma(\xi)$, (4.8) i przybliżonej formuły dla gęstości stanów [46, 53] $N(\xi) = A \ln(B/|\xi - \mu|)$, redukuje się do postaci otrzymanej w [20].

W rozszerzonym scenariuszu van Hove'a uwzględnia się funkcję skalarnego pola gęstości stanów wyrażającą się za pomocą jacobianu transformacji konforemnej, a nie, jak w zwykłym scenariuszu van Hove'a, jedynie jej wartości uśrednione po kącie φ określające gęstość stanów, $N(\xi)$. Jeśli przyjąć, że jacobian jest niezależny od kąta φ , można łatwo zredukować otrzymane rezultaty do odpowiadających im postaci będących następstwem zastosowania standardowego scenariusza van Hove'a. Funkcje $\Pi(\xi)$ oraz $\Sigma(\xi)$ dają się wówczas wyrazić za pomocą funkcji $\Gamma(\xi)$, a w konsekwencji $N(\xi)$, gdyż

$$\Pi(\xi) = \Gamma(\xi) \quad \text{oraz} \quad \Sigma(\xi) = \frac{3}{8} \Gamma(\xi), \quad (4.23)$$

gdzie

$$\Gamma(\xi) = \frac{\pi t_0 (a_1 a_2)^2}{\Lambda} [N(\xi) + N(-\xi)] \quad \text{oraz} \quad \Lambda = \frac{\pi t_0 (a_1 a_2)^2}{\omega_D} \int_{-\omega_D}^{\omega_D} d\xi N(\xi). \quad (4.24)$$

Takie uproszczenie wyników prowadzi do pomijania stopni swobody układu wynikających z wzajemnych relacji parametrów η i ζ . W ogólnym

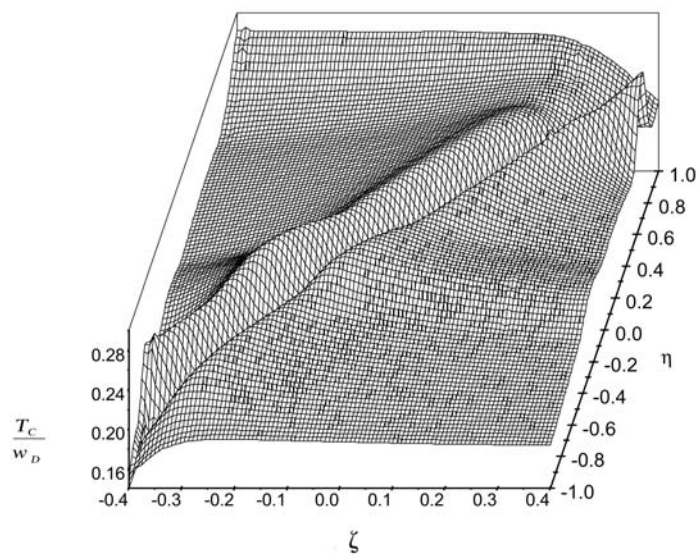
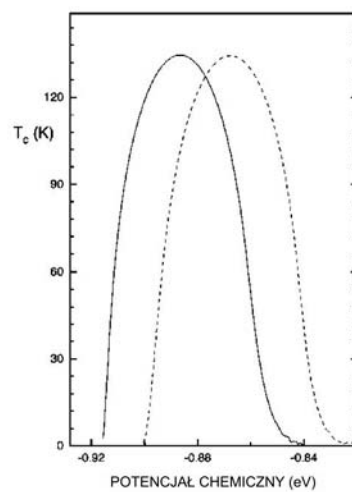
przypadku funkcje $\Pi(\xi)$ i $\Sigma(\xi)$ nie dają się wyrazić za pomocą funkcji $\Gamma(\xi)$, a ich postaci zależą w istotny sposób od η i ζ lub od innych parametrów widma wzbudzeń występujących w innych modelach. Dlatego zaprezentowana metoda pozwala na subtelniejsze rozróżnianie poszczególnych układów ze sparowaniem typu *d*.

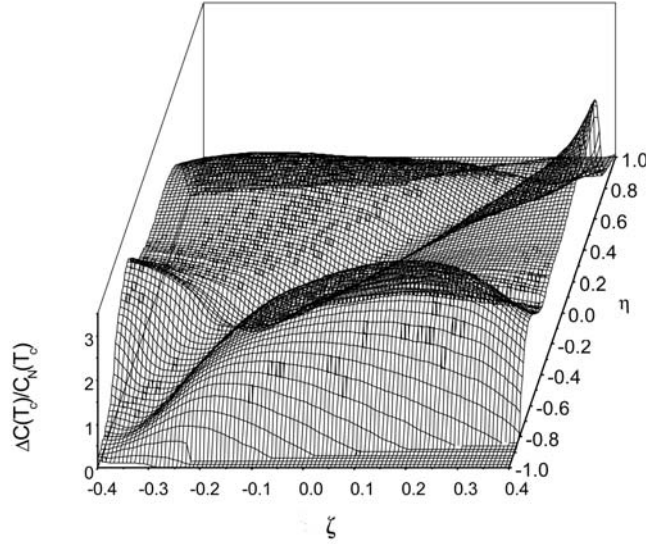
4.3. Wyniki numeryczne

W obliczeniach numerycznych wymagana jest pełna znajomość postaci jakobianu, który dla dowolnych wartości parametru η został wyznaczony numerycznie. Znajomość jakobianu umożliwia wyznaczenie funkcji $\Gamma(\xi)$, $\Pi(\xi)$, $\Sigma(\xi)$ oraz wielkości Λ , które zostały zdefiniowane w równaniu (4.8). Aby otrzymane wyniki mogły być odniesione do nadprzewodników wysokotemperaturowych, należy w obliczeniach uwzględnić parametry t_0 , t_1 i μ występujące w realnych układach. Z danych eksperymentalnych otrzymanych dla nadprzewodzących związków LSC i YBaCuO parametry te zostały oszacowane następująco: $t_0 = 0,24$ eV, $t_1 = 0,045 \div 0,11$ eV i $\mu = -0,43$ eV [105]. Ponieważ energia Debye'a $\omega_D = 0,026 \div 0,065$ eV przyjęto, że $\omega_D = 0,043$ eV, co odpowiada temperaturze Debye'a około 500 K. W konsekwencji zredukowane parametry $\eta = 2t_1/t_0$ i $\zeta = \mu/2t_0$ mogły się zmieniać w przedziałach $-1 < \eta < 1$ i $-0,4 < \zeta < 0,4$. Otrzymane wyniki zostały przedstawione w bezwymiarowych jednostkach.

4.3.1. Temperatura krytyczna

Korzystając z formuły (4.18), można wyznaczyć temperaturę krytyczną T_c , dla wybranych parametrów modelu. Na rysunku 4.2 przedstawiono wartości temperatury krytycznej w zależności od parametrów η i ζ , zmieniających się w przedziałach $-1 < \eta < 1$ i $-0,4 < \zeta < 0,4$. Jak można zauważyć temperatura krytyczna, jako funkcja ζ dla ustalonego η , ma dwa maksima i jedno minimum przesuwające się w poprzek płaszczyzny η, ζ wraz z parametrem η . Wyniki, jakie uzyskano są zgodne z obliczeniami wykonanymi innymi metodami oraz intuicją, tzn. maksymalna temperatura krytyczna powinna odpowiadać sytuacji, kiedy osobliwość związana z gęstością stanów leży dokładnie na powierzchni Fermiego oraz T_c powinna zmniejszać się wraz z oddalaniem się osobliwości od powierzchni Fermiego.

Rys. 4.2. Temperatura krytyczna w zależności od parametrów η i ζ Rys. 4.3. Temperatura krytyczna w zależności od potencjału chemicznego (μ) obliczona na podstawie modelu t-J [20]

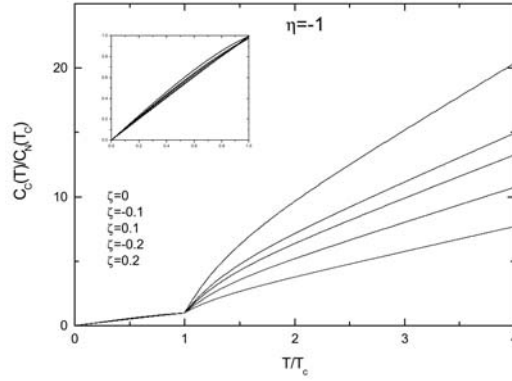


Rys. 4.4. Wartości skoku ciepła właściwego w zależności od parametrów η i ζ

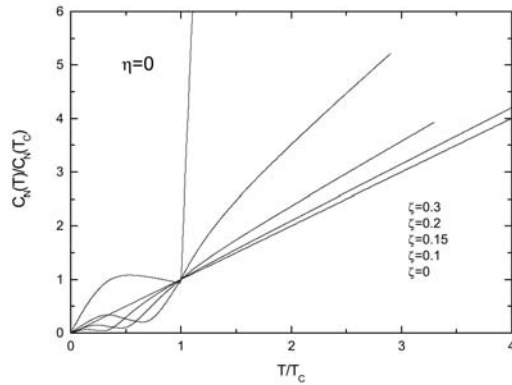
Dla porównania na rysunku 4.3 przedstawiono wartości temperatury krytycznej w zależności od parametru μ identyfikowanego z potencjałem chemicznym otrzymane w modelu t–J w [20]. Wyniki te dotyczą jedynie przypadku $t_1 = 0$ ($\eta = 0$), podczas gdy wyniki otrzymane w ramach rozwiniętego podejścia umożliwiają uwzględnienie szerokiego zakresu zmienności parametrów η i ζ (rys. 4.4).

4.3.2. Skok ciepła właściwego i ciepło właściwe fazy normalnej

Skok ciepła właściwego został wyznaczony z równań (4.21) i (4.22). Na rysunku 4.4 przedstawiono zredukowane wartości skoku ciepła właściwego $\Delta C(T_c)/C_N(T_c)$ w zależności od parametrów η i ζ . Funkcja $\Delta C(T_c)/C_N(T_c)$ ma jedno wyraźne minimum i dwa rozległe obszary o podwyższonych wartościach rozciągające się po obu stronach obszaru minimum, w których mogą być osiągnęte lokalne maksima.

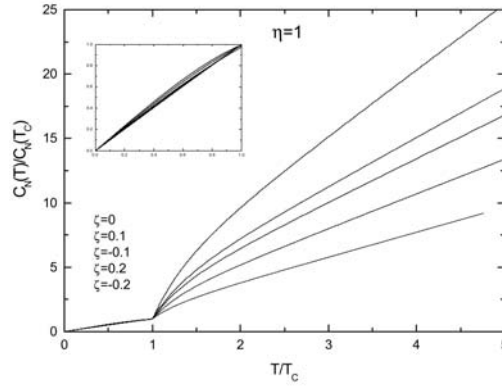


Rys. 4.5. Przebieg funkcji ciepła właściwego fazy normalnej w zależności od zredukowanej temperatury dla wybranych wartości parametrów modelu $t_0 = 0, 24$ eV, $\eta = -1$ oraz $\zeta = 0; -0, 1; 0, 1; -0, 2; 0, 2$



Rys. 4.6. Przebieg funkcji ciepła właściwego fazy normalnej w zależności od zredukowanej temperatury dla wybranych wartości parametrów modelu $t_0 = 0, 24$ eV, $\eta = 0$ oraz $\zeta = 0, 3; 0, 2; 0, 15; 0, 1; 0$

Ponieważ rozwinięty formalizm dotyczy dwuwymiarowych układów anizotropowych z relacją dyspersji (2.61), na podstawie równania (4.22) można wyznaczyć ciepło właściwe w stanie normalnym w szerokim zakresie temperatur.



Rys. 4.7. Przebieg funkcji ciepła właściwego fazy normalnej w zależności od zredukowanej temperatury dla wybranych wartości parametrów modelu $t_0 = 0,24$ eV, $\eta = 1$ oraz $\zeta = 0; 0,1; -0,1; 0,2; -0,2$

Na rysunkach 4.5, 4.6, 4.7 przedstawiono przykładowe przebiegi zmienności ciepła właściwego $C_N(T)/C_N(T_c)$ w zależności od T/T_c . Ciepło właściwe w normalnej cieczy Fermiego wzrasta liniowo wraz z temperaturą. Uwzględnienie gęstości stanów otrzymanej w modelu ciasnego wiązania narusza tę relację w sposób zależny od wartości parametrów modelu.

Rozdział 5

Podsumowanie

Wykrycie nadprzewodnictwa w związkach o złożonej strukturze krystalicznej, w których zaobserwowano wzrost temperatury przejścia do stanu nadprzewodzącego oraz stwierdzono istotny wpływ domieszkowania (relacji stechiometrycznych) na własności tych nadprzewodników spowodowały, że izotropowa teoria BCS oparta na modelu cieczy Fermiego, która pozwoliła wyjaśnić zjawisko nadprzewodnictwa w izotopach metali, nie mogła być bezpośrednio zastosowana do tej nowej grupy nadprzewodników. Ponieważ związki, które wykazywały wysoką temperaturę przejścia wywodziły się z rodziny magnetyków (antyferromagnetyki), przeważał pogląd, że do opisu zjawiska nadprzewodnictwa w tych związkach są właściwe wyłącznie modele bazujące na hamiltonianie Hubbarda, jak model ciasnego wiązania lub model t - J , uwzględniające anizotropowość układu. W modelach tych elektrony dokonują przeskoków do sąsiednich stanów, podczas gdy w modelu BCS rozważane są prawie swobodne elektrony, które tworzą tzw. ciecz Fermiego z liniową relacją dyspersji. Pomimo różnic w obu tych podejściach, w każdym z nich zakłada się istnienie częściowo wypełnionego pasma przewodnictwa, w którym nośnikami ładunku mogą być elektrony lub dziury traktowane jako cząstki (fermiony), a stan nadprzewodzący jest realizowany w formie kondensatu utworzonego przez związane pary cząstek (fermionów) z przeciwnymi spinami (a w przestrzeni pędów także z przeciwnymi pędami), czyli tzw. pary Coopera w stanie singletowym, z tą tylko różnicą, że kiedy w teorii BCS medium wiążącym cząstki w pary Coopera są fonony, w innych podejściach są to ogólnie wirtualne bozony, którymi w szczególności mogą być fonony, magnony, plazmony lub ekscytony. Zadaniem obu typów hamiltonianów modelowych jest przybliżony opis stanu metalicznego [165].

Taki punkt spojrzenia stał się czynnikiem inspirującym poszukiwania metod rozwoju teorii BCS, prowadzącym do unifikacji rezultatów obu podejść.

Zaprezentowany formalizm rozszerzonego scenariusza van Hove'a został oparty na założeniu możliwości otrzymania dla badanego układu nadprzewodzącego efektywnego hamiltonianu modelowego wyrażonego w reprezentacji wektorów sieci odwrotnej, która w ogólnym przypadku jest anizotropowa i ma symetrię zgodną z symetrią rozpatrywanego układu. Energia wzbudzeń jednocząstkowych $\xi(\mathbf{p})$ jest funkcją różniczkowalną, której postać można ustalić lub zapostulować, a efektywny potencjał oddziaływania parującego jest odpowiedzialny za tworzenie się par Coopera o określonej lub mieszanej symetrii. W celu zbadania i określenia własności termodynamicznych układu wyznacza się, stosując np. formalizm funkcji Greena lub metodę Bogolubowa [4, 17, 18, 39, 64, 91, 103, 126, 127, 162, 172], postać równania na szczelinę energetyczną $\Delta_{\mathbf{p}}$ i wyrażenia na całkowitą liczbę cząstek N w reprezentacji przestrzeni sieci odwrotnej. Wyrażenie na N staje się istotne w rozważaniach jedynie wtedy, gdy w układzie, w którym musi być zachowana całkowita liczba cząstek, $N = \text{const}$, potencjał chemiczny μ zauważalnie zmienia się wraz z temperaturą w obszarze istnienia fazy nadprzewodzącej. Wykonując transformacje ortonormalizacji oraz konforemne (krzywoliniowe), można przenieść prowadzone rozważania do innej ortogonalnej przestrzeni, w której jedną współrzędną jest energia widma wzbudzeń ξ , a pozostałe (jedna lub dwie) są np. kątami odpowiednio: biegunowego φ lub sferycznego φ, ϑ układu współrzędnych. Wówczas sumowanie lub całkowanie po przestrzeni sieci odwrotnej, tj. po wektorze \mathbf{p} zostaje zastąpione całkowaniem po energii ξ i kącie φ , lub kątach φ i ϑ , w którym należy dodatkowo uwzględnić jacobian transformacji przestrzeni sieci odwrotnej w przestrzeń $[\xi, \varphi]$ lub w przestrzeń $[\xi, \varphi, \vartheta]$, a współrzędne wektora \mathbf{p} we wszystkich wyrażeniach podcałkowych zostają wyrażone jako funkcje nowych współrzędnych. Jacobian transformacji określa zmiany gęstości, jakie należy multiplikatywnie uwzględnić w stosunku do poszczególnych stanów kwantowo-mechanicznych zdefiniowanych w zależności do nowych współrzędnych. W rozwiniętym formalizmie stwierdzono, że uwzględnienie zmian lokalnej gęstości stanów ma formę skalarne pole nakładanego na przestrzeń, nazwanego skalarne pole gęstości stanów \mathcal{K} , które odzwierciedla symetrię badanego układu. Pole gęstości

stanów \mathcal{K} uśrednione po pozostałych współrzędnych (z wyjątkiem ξ) wyznacza standardową gęstość stanów $N(\xi)$, stanowiącą fundamentalny element scenariusza van Hove'a, w którym sumowanie lub całkowanie po przestrzeni sieci odwrotnej jest zastąpione jedynie całkowaniem po energii wzbudzeń ξ z uwzględnieniem gęstości stanów $N(\xi)$ zawierającej osobliwości. W rozszerzonym zatem scenariuszu van Hove'a obowiązuje relacja

$$\sum_{\mathbf{p}} \dots = \int d\xi \langle \mathcal{K}(\xi, \phi, \cdot) \dots \rangle, \quad (5.1)$$

gdzie funkcja \mathcal{K} jest wyznaczana na podstawie relacji dyspersji $\xi(\mathbf{p})$, wielokropki odnosi się do pozostałych wyrazów, a $\langle \dots \rangle$ oznacza uśrednienie po kątach, podczas gdy w zwykłym (standardowym) scenariuszu van Hove'a analogiczna relacja ma postać

$$\sum_{\mathbf{p}} \dots = \int d\xi N(\xi) \langle \dots \rangle, \quad (5.2)$$

gdzie gęstość stanów $N(\xi)$ jest wyznaczana według pierwszej z formuł (2.26) lub formuły jej równoważnej, które nie wymagają znajomości transformacji przestrzeni oraz zachodzi związek

$$N(\xi) = \langle \mathcal{J}(\xi, \phi, \cdot) \rangle. \quad (5.3)$$

Z porównania relacji (5.1) i (5.2) wynika, że zwykły scenariusz van Hove'a może być stosowany jedynie, gdy

$$\langle \mathcal{J}(\xi, \phi, \cdot) \dots \rangle = \langle \mathcal{J}(\xi, \phi, \cdot) \rangle \langle \dots \rangle. \quad (5.4)$$

Oznacza to, że pozostałe wyrażenia występujące w równaniu nie mogą zależeć od kątów, gdyż w przeciwnym przypadku

$$\langle \mathcal{J}(\xi, \phi, \cdot) \dots \rangle \neq \langle \mathcal{J}(\xi, \phi, \cdot) \rangle \langle \dots \rangle. \quad (5.5)$$

Warunek (5.4) jest spełniony jedynie dla czystego sparowania s , gdy $\langle \dots \rangle = \dots$, natomiast w przypadku sparowań typu d , p lub innych oraz mieszanych, scenariusz van Hove'a staje się niepoprawny i należy zastąpić go rozszerzonym scenariuszem van Hove'a, który wymaga znajomości

odpowiednich jakobianów. Oznacza to, że symetria sieci krystalicznej nie ma bezpośredniego wpływu na własności nadprzewodników, w których realizowany jest czysto izotropowy stan s .

W przedstawionym formalizmie rozszerzonego scenariusza van Hove'a zasadniczym elementem zapewniającym jego stosowalność do układów anizotropowych jest konsekwentne zachowanie liczby uwzględnianych współrzędnych, tj. liczby stopni swobody, równej wymiarowi przestrzeni wyjściowego układu. Współrzędna ξ odpowiadająca energii wzbudzeń jednocząstkowych ma jednoznaczną interpretację fizyczną. Chociaż ze względów rachunkowych i interpretacyjnych wygodnie jest wybrać jako jedną lub dwie pozostałe współrzędne φ lub φ i ϑ , to jednak należy stwierdzić, że wybór pozostałych współrzędnych w układzie krzywoliniowym jest całkowicie dowolny, co oznacza, że zakres ich zmienności może być także nieograniczony. Uśrednianie po kątach w równaniach (5.1) i (5.3) należy wówczas zastąpić całkowaniem po dodatkowych współrzędnych, np. ξ_2, ξ_3 dla $d = 3$ w odpowiadającym im zakresie zmienności, przez co nierówność (5.5) otrzymuje postać

$$\int d\xi_2 \int d\xi_3 \mathcal{J}(\xi, \xi_2, \xi_3) \dots \neq \left[\int d\xi_2 \int d\xi_3 \mathcal{J}(\xi, \xi_2, \xi_3) \right] \frac{1}{\int d\xi_2 \int d\xi_3} \int d\xi_2 \int d\xi_3 \dots, \quad (5.6)$$

która silnie uwydatnia ograniczony zakres słuszności formuły (5.4) i w której dla układów dwuwymiarowych należy konsekwentnie pominąć ξ_3 .

Najdalej idącą konsekwencją zaprezentowanego formalizmu jest możliwość odwzorowania układu cząstek z dowolnym (różniczkowalnym) widmem wzbudzeń opisanego w anizotropowej dwu- lub trójwymiarowej przestrzeni pędów \mathbf{p} na układ kwazicząstek z parabolicznym widmem wzbudzeń opisany w izotropowej przestrzeni kwazipędów \mathbf{q} , w której należy dodatkowo uwzględnić istnienie skalarnego pola gęstości stanów $\mathcal{K}'(\mathbf{q})$. Taką transformację można zawsze ustalić przez transformację ortogonalizującą i konforemną do układu o współrzędnych ξ, φ lub ξ, φ, ϑ oraz transformację odwrotną do transformacji przenoszącej opis cieczy Fermiego ze zlinearyzowanym widmem wzbudzeń z kartezjańskiego układu współrzędnych w przestrzeni pędów do układu biegunowego lub sfery-

cznego, co szczegółowo omówiono w rozdziale 2.4. Istnienie takiej transformacji umożliwia formalnie sprowadzić opis dowolnego anizotropowego dwu- lub trójwymiarowego układu metalicznego, będącego w fazie normalnej lub tworzącego stan nadprzewodzący, do postaci równoważnej normalnemu lub nadprzewodzącemu układowi kwazicząstek (nie oddziałujących w kanale cząstka–dziura) w izotropowej przestrzeni pędów, na którą nałożono skalarne pole gęstości stanów odzwierciedlające relację dyspersji i symetrię wyjściowego układu. W takim podejściu relacja dyspersji może określać np. dyspersję dziur w antyferromagnetycznym tle z połówkowym wypełnieniem i być otrzymana w ramach dwuwymiarowego modelu t - J . Oddziaływanie parujące jest wówczas typu BCS i określa oddziaływania bozonowych dziur w kanale ładunku [170]. W takim izotropowym układzie, podobnie jak w modelu BCS, nie znikający wyraz lub nie znikające wyrazy potencjału oddziaływania parującego rozłożonego w szereg Fouriera, dla układu dwuwymiarowego, lub w szereg wielomianów Legendre’a, dla układu trójwymiarowego, determinują symetrię parametru porządku fazy nadprzewodzącej. Współczynnikami rozwinięcia są separowalne funkcje energii, ξ , które określają energię i zasięg sparowania.

Z przedstawionych rozważań wynika, że dla dowolnego dwu- lub trójwymiarowego układu nadprzewodzącego, dla którego efektywny hamiltonian ma postać (3.1) z potencjałem oddziaływań dwucząstkowych o strukturze (3.2), można formalnie zastosować podejście typu BCS z liniową relacją dyspersji, uwzględniając w równaniach dodatkową funkcję \mathcal{K}' . Podejście to można także stosować do układów osobliwych cieczy Fermiego, gdzie potencjał chemiczny istotnie zależy od temperatury [48, 49, 160]. Przez zamianę zmiennych i przejście odpowiednio do biegunowego lub sferycznego układu współrzędnych, równania te otrzymują postać adekwatną dla rozszerzonego scenariusza van Hove’a. Gdy w układzie jest realizowany izotropowy stan nadprzewodzący s , żadna z funkcji podcałkowych z wyjątkiem \mathcal{K} nie zależy od kątów. Wówczas przez scałkowanie po kącie pole gęstości stanów \mathcal{K} zostaje zredukowane do gęstości stanów $N(\xi)$, a równania otrzymują postać zgodną ze scenariuszem van Hove’a. Ponieważ w przypadku gdy parametr porządku nie jest izotropowy, w równaniach występują inne funkcje podcałkowe zależne od kątów, dlatego procedura polegająca na uśrednieniu po kątach funkcji \mathcal{K} i wprowadzeniu w to miejsce gęstości

stanów $N(\xi)$ oraz dołożeniu do równań dodatkowego uśredniania po kątach jest niepoprawna. Pomimo to wynikające z niej równania są powszechnie wykorzystywane w badaniach uwzględniających scenariusz van Hove'a do układów ze sparowaniem typu d [13, 20, 32, 63, 73, 105, 110, 152, 157, 172, 173].

Rezultaty rozwiniętej teorii pozwoliły wykazać, że zastosowanie rozszerzonego scenariusza van Hove'a do naddomieszkowanych nadprzewodników wysokotemperaturowych z anizotropowym oddziaływaniem parującym i dowolnym widmem wzbudzeń oraz do izotropowych nadprzewodników niskotemperaturowych z liniowym widmem wzbudzeń prowadzi do uniwersalnej postaci równań na szczelinę energetyczną i liczbę cząstek. Równania te są wyrażone we współrzędnych kątowych i ξ lub w zależności od składowych wektora o wymiarze pędu \mathbf{q} . Zawierają one pewną szczególną funkcję \mathcal{K} , a w równaniu na szczelinę energetyczną współczynniki rozwinięcia potencjału oddziaływania parującego zależą od energii wzbudzeń. W przypadku modelu BCS $\mathcal{K} \equiv 1$, a współczynniki rozwinięcia są stałe. Zastosowanie scenariusza van Hove'a w nadprzewodnikach niskotemperaturowych, w których jest realizowany wyłącznie izotropowy stan s , prowadzi do uwzględnienia zmiennej gęstości stanów $N(\xi)$, wyznaczonej np. eksperymentalnie, która chociaż może nie mieć osobliwości, to jej dokładna postać powinna poprawić zgodność wyników teoretycznych z eksperymentem.

Wykorzystanie rezultatów rozwiniętej metody umożliwia wyznaczenie uniwersalnych zależności między amplitudą szczeliny energetycznej a potencjałem termodynamicznym, entropią i ciepłem właściwym oraz magnetycznym polem krytycznym dla szerokiej klasy modeli nadprzewodnictwa ze sparowaniem singletowym [50, 59, 60, 112].

Pomimo wykazanej unifikacji zasadniczych równań należy podkreślić, że modele nadprzewodnictwa niskotemperaturowego i wysokotemperaturowego naddomieszkowanych związków mają wiele istotnych różnic, które omówiono w części pierwszej.

Model nadprzewodnictwa BCS sformułowano w ramach teorii słabego wiązania z uwzględnieniem konieczności zachowania określonej dokładności stosowanych formuł. W realnych metalach, w których może być realizowany stan nadprzewodzący niskotemperaturowy, istnieje szerokie pasmo przewodnictwa wypełnione w połowie nośnikami prądu – elektrona-

mi. Dlatego można przyjąć, że cząstki są rozlokowane w całej przestrzeni pędów, energia wzbudzeń cząstek lub kwazicząstek, gdy wprowadza się model cząstka–dziura, leżących przy powierzchni Fermiego zależy liniowo od wartości pędu, gęstość stanów elektronowych jest stała, a powierzchnia Fermiego jest sferą lub okręgiem. Jest to związane z dużą wartością energii Fermiego ($\epsilon_F/k_B \sim 10^5 K$), co pozwala w obliczeniach przesunąć dolną i górną granicę energii kwazicząstek do nieskończoności. W modelu BCS mechanizm parujący jest fononowy, dlatego sparowaniu podlegają wyłącznie kwazicząstki wokół powierzchni Fermiego, które znajdują się w obszarze odległym od niej o co najwyżej ω_D , gdzie $\omega_D \sim 10^2 \div 10^3 K$ jest energią Debye’a, czyli maksymalną energią drgań fononowych. Ponieważ $\epsilon_F \gg \omega_D$ oraz $\omega_D \gg k_B T_c$ ($\Delta(0) = 1,76 k_B T_c$), aby nie przewyższać rzędu dokładności modelu słabego wiązania, parametr ϵ_F nie występuje jawnie w modelu, a wyrażenia postaci $k_B T_c/\omega_D$ w potęgach 2 i wyższych są pomijane. Dlatego zachowując dokładność formuł w ramach modelu BCS jest uprawnione przejście graniczne $\omega_D/k_B T_c \rightarrow \infty$ we wszystkich zbieżnych wyrażeniach, co dla modelu oznacza rozszerzenie zasięgu sparowania na większą liczbę cząstek. Nie ma jednak wpływu na otrzymywane wyniki. Taki schemat postępowania nie może być stosowany w odniesieniu do nadprzewodników wysokotemperaturowych tlenkowo-miedziowych, w których zakłada się istnienie silnego elektronowo-fononowego sparowania. Równania teorii BCS należy wówczas zastąpić równaniami teorii Elishberga, które uwzględniają wzajemne relacje między parametrami układu i z nich wywodzić odpowiadające realnym układom przybliżenia [4, 126, 172].

W nadprzewodnikach wysokotemperaturowych szerokość pasma przewodnictwa wypełnionego na ogół częściowo i niesymetrycznie nośnikami ładunku elektrycznego, dziurami lub elektronami, jest mała w porównaniu z szerokością pasma przewodnictwa w metalach. Przykładowe wartości energii Fermiego, energii Debye’a i temperatury krytycznej wyrażone w skali temperaturowej dla typowych związków nadprzewodzących są następujące [42, 108, 154]:

- La-Sr-Cu-O $\epsilon_F \simeq 5500 K$, $\omega_D \sim 400 K \div 750 K$, $T_c \simeq 40 K$,
- Y-Ba-Cu-O $\epsilon_F \simeq 8800 K$, $\omega_D \sim 300 K \div 750 K$, $T_c \simeq 90 K$,

co oznacza, że $\epsilon_F/\omega_D \sim 10$, a ω_D/T_c może stać się porównywalne z $\Delta(0)/T_c$. Wszystko to powoduje, że w badaniach własności nadprze-

wodników wysokotemperaturowych, w których wykorzystuje się scenariusz van Hove'a, należy uwzględniać wzajemne relacje między parametrami układu. Dlatego metody obliczeniowe umożliwiające określenie z otrzymanych równań własności termodynamiczne nadprzewodników, wykorzystujące przybliżenia dla modelu BCS, mogą być stosowane w przypadku nadprzewodników wysokotemperaturowych wyłącznie z zachowaniem pełnej kontroli ich dokładności.

Warto też dodać, że rozwinięty formalizm oraz otrzymane rezultaty powinny okazać się przydatne w badaniach zjawisk transportu w związkach nadprzewodzących w fazie normalnej. Dotyczy to między innymi przewodności elektrycznej σ oraz przewodności cieplnej κ . Ciepło w ciele stałym jest przenoszone zarówno przez elektrony, jak i przez fonony, dlatego całkowita przewodność cieplna jest sumą składowych elektronowej i fononowej. W metalach, gdzie elektrony przenoszą przeważającą część ciepła, stosuje się teorię transportu elektronowego. Jednak w nadprzewodnikach wysokotemperaturowych składowa fononowa może być tego samego rzędu wielkości co składowa elektronowa, np. w monokryształach YBCO [40] albo $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{YCu}_2\text{O}_8$ [5], lub nawet $10 \div 100$ razy większe w próbkach polikrystalicznych (np. $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [71]). Oszacowanie elektronowej składowej przewodności cieplnej w materiałach HTSC opiera się na pomiarach wykonywanych w silnych polach magnetycznych. Przyłożenie pola krytycznego H_{c2} umożliwia wykonanie pomiarów w stanie normalnym. Porównanie pomiarów w tym samym zakresie temperatur wykonanych w stanie nadprzewodzącym pozwala na ekstrakcję obu składowych, gdyż pary Coopera nie przenoszą entropii. Metodę tę należy stosować w niskich temperaturach.

Wyznaczenie przewodności elektrycznej i składowej elektronowej przewodności cieplnej, np. stosując zaprezentowany formalizm w podejściu funkcji Greena dla liniowej odpowiedzi układu, umożliwi określenie, występującej w formule Wiedemanna–Franza, liczby Lorentza:

$$L = \frac{\kappa_{el}}{T\sigma} \left(\frac{e}{k_B} \right)^2,$$

która dla metali wynosi $L = \pi^2 k_B^2 / 3e^2$.

Badania te mogą być rozszerzone i dotyczyć tzw. *hallowskiej* liczby Lorentza [171]

$$L_{xy} = \frac{\kappa_{xy}}{T\sigma_{xy}} \left(\frac{e}{k_B} \right)^2,$$

gdzie κ_{xy} jest poprzeczną przewodnością cieplną, a σ_{xy} – hallowską przewodnością elektryczną. Wiążą się one ze zjawiskiem Reghi–Leduca, zwanym także termicznym efektem Halla, które przejawia się powstawaniem poprzecznego gradientu temperatury w próbce, do której przyłożono podłużny gradient temperatury i pole magnetyczne prostopadłe do obu gradientów. Przyczyną pojawienia się różnicy temperatur jest siła Lorentza, różnie wpływająca na elektrony o różnych prędkościach i separująca w ten sposób cząstki o różnych energiach.

Bibliografia

- [1] Abrikosov A.A., Gorkov L.P., Dzialoshinskii I.E., *Metody kwantowej teorii pola w fizyce statystycznej*, Moskwa 1962.
- [2] Agrawal B.K., Agrawal S., Yadav P.S., Phys. Rev. B **60** 9305 (1998).
- [3] Alexandrov A.S., Ranninger J., Robaszkiewicz S., Phys. Rev. B **33** 4526 (1986).
- [4] Allen F.B., Phys. Rev. B **13** 1416 (1976).
- [5] Allen P.B., Du X., Mihaly L., Forro L., Phys. Rev. B **49** 9073 (1994).
- [6] Anderson P.W., Science **235** 1996 (1987).
- [7] Anderson P.W., *The Theory of High- T_c Superconductivity in the Cuprates*, Princeton Univ. Press 1997.
- [8] Anderson P.W., Baskarn G., Zou Z., Hsu T., Phys. Rev. Lett. **58** 2790 (1987).
- [9] Anderson P.W., Science **288** 480 (2000).
- [10] Armitage N.P. i in., Phys. Rev. Lett. **87** 147003-1 (2001).
- [11] Assad J.E.F., Imada M., Scalapino D.J., Phys. Rev. Lett. **77** 4592 (1996).
- [12] Bardeen J., Cooper L.N., Schrieffer J.R., Phys. Rev. **106** 162 (1957).
Bardeen J., Cooper L.N., Schrieffer J.R., Phys. Rev. **108** 1175 (1957).
- [13] Baquero R., Quesada D., Trallero-Giner C., Physica C **271** 122 (1996).
- [14] Basov D.N., Liang R. i in., Phys. Rev. Lett. **77** 4090 (1996).
- [15] Beasley M. R., IEEE Trans. Appl. Supercond. **5** 141 (1995).
- [16] Bednorz J.G., Müller K.A., Zs. Phys. Rev. B **64** 189 (1986).
- [17] Belitz D., Phys. Rev. B **35** 1636 (1987).
Belitz D., Phys. Rev. B **35** 1651 (1987).
- [18] Bogoliubov Jr.N.N., *Metody całkowania modelowych hamiltonianów*, Nauka Press, Moscow 1974.
- [19] Bok J., Physica C **209** 107 (1993).
- [20] Bouvier J., Bok J., Physica C **288** 217 (1997).
Bouvier J., Bok J., Physica C **282–287** 294 (1997).

- [21] Bouvier J., Bok J., *The Gap Symmetry and Fluctuations in High T_c Superconductors*, Eds J. Bok, G. Deutscher, D. Pavuna and S. Wolf, Plenum Press, New York, 1998.
- [22] Brewer J.H. *i in.*, Phys. Rev. Lett. **60** 1073 (1988).
- [23] Chakravarty S., Sudbo A., Anderson P.W., Strong S., Science **261** 337 (1993).
- [24] Chao K.A., Spałek J., Oleś A.M., J. Phys.: Solid State C **10** L271 (1977).
- [25] Chen Q., Kosztin I., Jankó B., Levin K., Phys. Rev. B **59** 7083 (1999).
- [26] Chen L., Tremblay A.-M.S., J. Phys. Chem. Solids **54** 1381 (1993).
- [27] Chubukov A.V., Morr D.K., Phys. Rev. Lett. **81** 4716 (1998).
- [28] Cyrot M., Mayou D., Julien J.P., Cyrot-Lackmann F., J. Phys.: Condens. Matter **1** 4359 (1989).
- [29] Cyrot M., Pavuana D., *Wstęp do nadprzewodnictwa – Nadprzewodniki wysokotemperaturowe*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1996.
- [30] Dagotto E., Nazarenko A., Moreo A., Phys. Rev. Lett. **74** 310 (1995).
- [31] Dai Q., Levy J.L., Fetter A.L., Hanna C.B., Laughlin R.B., Phys. Rev. B **46** 5642 (1992).
- [32] Dorbolo S., Houssa M., Ausloos M., Physica C **267** 24 (1996).
- [33] Duffy D., Nazarenko A., Haas S., Moreo A., Riera J., Dagotto E., Phys. Rev. B **56** 5597 (1997).
- [34] Dzhumanov S., Physica C **341–348** 159 (2000).
- [35] Emin D., Phys. Rev. Lett. **62** 1544 (1989).
- [36] Engelbrecht J.R., Nazarenko A., Physica C **341–348** 139 (2000).
- [37] Enomoto H., Kokado H., Matsubara I., Mori N., Ozaki H., Czech. J. Phys. **46** 1331 (1996).
- [38] Enz C.P., Phys. Rev. B **54** 3589 (1996).
- [39] Fetter A.L., Walecka J.D., *Kwantowa teoria układów wielu cząstek*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1982.
- [40] Florentiev V.V., Inyushkin A.V., Taldenkov A.N., Melnikov O. K., Bykov A. B., Phys. Chem. Techn. **3** 2302 (1990).
- [41] Force L., Bok J., Solid State Commun. **85** 975 (1993).
- [42] Getino J.M., de Llano M., Rubio H., Phys. Rev. B **48** 597 (1993).
- [43] Getino J.M. *i in.*, Phys. Rev. B **48** 597 (1993).
- [44] Ginzburg W.L., Kirzhnic D.A., *Zagadnienia nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego*, Nauka, Moskwa 1977.
- [45] Gładysiewicz M., Gonczarek R., Mulak M., Acta Phys. Pol. **A97** 1039 (2000).

- [46] Gładysiewicz M., Gonczarek R., Mulak M., Acta Phys. Pol. **A101** 865 (2002).
- [47] Goicochea A.G., Phys. Rev. B **49** 6864 (1993).
- [48] Gonczarek R., Krzyżosiak M., Int. J. Phys. Rev. B **17** 5683 (2003).
- [49] Gonczarek R., Krzyżosiak M., Phys. stat. sol. (b) **241** 352 (2004).
- [50] Gonczarek R., Krzyżosiak M., Phys. stat. sol. (b) **238** 29 (2003).
- [51] Gonczarek R., Appl. Phys. A **47** 111 (1988).
- [52] Gonczarek R., Krzyżanowski I.H., Phys. Lett. A **171** 107 (1992).
- [53] Gonczarek R., Gładysiewicz M., Mulak M., Int. J. Phys. Rev. B **15** 491 (2001).
- [54] Gonczarek R., Krzyżosiak M., Mulak M., J. Phys. A: Math. Gen. **37** 4899 (2004).
- [55] Gonczarek R., Gładysiewicz M., Mulak M., Phys. stat. sol. (b) **233** 351 (2002).
- [56] Gonczarek R., Mulak M., Acta Phys. Pol. **A86** 929 (1994).
- [57] Gonczarek R., Mulak M., Kumala W., Acta Phys. Pol. **A95** 231 (1999).
- [58] Gonczarek R., Mulak M., Phys. Lett. A **251** 262 (1999).
- [59] Gonczarek R., Mulak M., Phys. stat. sol. (b) **208** 457 (1998).
- [60] Gonczarek R., Krzyżosiak M., Phys. stat. sol. (b) **238** 29 (2003).
- [61] González J., Phys. Rev. B **63** 24502 (2000).
- [62] Gradstein I.S., Ryzhik I.M., *Tablice całek, sum, szeregów i iloczynów*, Nauka, Moskwa 1962.
- [63] Grassme R., Seidel P., J. Superconductivity **9** 619 (1996).
- [64] Gyorffy B.L., Szotek Z., Temmerman W.T., Anderson O.K., Jepsen O., Phys. Rev. B **58** 1025 (1998).
- [65] Hirsch J.E., Phys. Lett. A **134** 451 (1989).
Hirsch J.E., Physica C **158** 326 (1989).
Hirsch J.E., Phys. Lett. A **138** 83 (1989).
- [66] Hirsch J.E., Marsiglio F., Phys. Rev. B **39** 11515 (1989).
Marsiglio F., Hirsch J.E., Physica C **165** 71 (1990).
- [67] Hirsch J.E., Scalapino D.J., Phys. Rev. Lett. **56** 2732 (1986).
- [68] Hirsch J.E., Scalapino D.J., Phys. Rev. B **32** 117 (1985).
- [69] Hirsch J.E., Phys. Rev. B **44** 675 (1991).
- [70] Hubbard J., Proc. Roy. Soc. London **276A** 238 (1963).
- [71] Ikebe M., Fujishiro H., Nakasato K., Noto K., Physica C **263** 309 (1996).
- [72] Jian Ma, Quitmann G., Kelley R.J. i in., Physica C **235–240** 1875 (1994).
Jian Ma, Quitmann G., Kelley R.J. i in., Science **267** 862 (1995).

- [73] Jian-Xin Zhu, D.N. Sheng, C.S. Ting, Phys. Rev. Lett. **85** 4944 (2000).
- [74] Katsura S., Morita T., Inawashiro S., Horiguchi T., Abe Y., J. Math. Phys. **12** 892 (1971).
- [75] Katsura S., Inawashiro S., J. Math. Phys. **12** 1622 (1971).
- [76] Kim Y. B., Wang Z., Physica C **341–348** 207 (2000).
- [77] Kirtley J.R. i in., Nature **373** 225 (1995).
- [78] Kitazawa Y., Murayama H., Phys. Rev. B **41** 11101 (1990).
- [79] Kivelson S.A., Physica C **341–348** 61 (2000).
- [80] Kulić M.L., Physics Reports **338** 1–264 (2000).
- [81] Kulik I.O., Pedan A.G., Fiz. Niz. Temp. **9** 256 (1983).
- [82] Kumala W., Gonczarek R., Phys. stat. sol. (b) **197** K11 (1996).
- [83] Kumala W., Gonczarek R., Acta Phys. Pol. **A93** 539 (1998).
- [84] Kumala W., Gonczarek R., Mulak M., Acta Phys. Pol. **A97** 693 (2000).
- [85] Landau L.D., Zh. Eksp. Teor. Fiz. **30** 1058 (1956).
Landau L.D., Zh. Eksp. Teor. Fiz. **32** 59 (1957).
- [86] Leggett A.J., Phys. Rev. A **140** 1869 (1965).
- [87] Leggett A.J., Rev. Mod. Phys. **47** 331 (1975).
- [88] Lie S.G., Carbotte J.P., Solid State Commun. **26** 511 (1978).
- [89] Liebsch A., Lichtenstein A., Phys. Rev. Lett. **84** 1591 (2000).
- [90] Lin H.Q., Hirsch J.E., Phys. Rev. B **35** 3359 (1987).
- [91] Litak G., Phys. stat. sol. (b) **229** 1427 (2002).
- [92] Litak G., Martin A.M., Gyorffy B.L., Annett J.F., Wysokiński K. I., Physica C **309** (1998) 257.
- [93] Liu M., Xing D.Y., Wang Z.D, Phys. Rev. B **55** 169 (1999).
- [94] Loktev V.M., Quick R.M., Sharapov S.G., Physics Reports **349** 1 (2001).
- [95] Lu D.H., Schmidt M., Cummins T.R., Schuppler S., Lichtenberg F., Bednorz J.G., Phys. Rev. Lett. **76** 4845 (1996).
- [96] Machida K., Kato M., Phys. Rev. B **36** 854 (1987).
Machida K., Kato M., Jpn. J. Appl. Phys. **26** L660 (1987).
- [97] Maeda H. i in., Jpn. J. Appl. Phys. **27** L209 (1988).
- [98] Maekava S., Tohyama T., Physica C **341–348** 55 (2000).
- [99] Manske D., Bennemann K.H., Physica C **341–348** 83 (2000).
- [100] Maple M.B., arXiv: cond-mat/9802202 v1 19 Feb 1998.
- [101] Maple M.B., Physica C **341–348** 47 (2000).
- [102] March N.H., Young W.H., Sampanthar S., *The Many-Body Problems in Quantum Mechanics*, University Press, Cambridge 1967.

- [103] Markiewicz R.S., Physica C **168** 195 (1990).
Markiewicz R.S., Physica C **183** 303 (1991).
- [104] Markiewicz R.S., Kusko C., Kidambi V., Phys. Rev. B **60** 627 (1999).
- [105] Markiewicz R.S., J. Phys. Chem. Solids **58** 1179 (1997).
- [106] Matwiejew N.M., *Metody całkowania równań różniczkowych zwyczajnych*
Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1972.
- [107] Micnas R., Ranninger J., Robaszkiewicz S., Phys. Rev. B **39** 11653 (1989).
- [108] Micnas R., Ranninger J., Robaszkiewicz S., Rev. Mod. Phys. **62** 113 (1990).
- [109] Micnas R., Pedersen M.H., Schafroth S. *i in.*, Phys. Rev. B **52** 16223 (1995);
Phys. Rev. B **54** 3362 (1996).
- [110] Mitrović B., Carbotte J.P., Can. J. Phys. **61** 758 (1983).
- [111] Mulak M., Gonczarek R., Acta Phys. Pol. **A89** 689 (1996).
- [112] Mulak M., Gonczarek R., Acta Phys. Polon. **A92** 1177 (1997).
- [113] Müller K.A., Nature **377** 133 (1995).
- [114] Nazarenko A., Dogotto E., Phys. Rev. B **53** R2987 (1996).
- [115] Nettel S.J., Thomas H., Solid State Commun. **21** 683 (1977).
- [116] Newns D.M., Tsuei C.C., Pattnaik P.C., Phys. Rev. B **52** 13611 (1995).
- [117] Pashitskii E.A., Pentegov V.I., Abraham E., JETP Lett. **67** 495 (1998).
- [118] Pavarini E., Dasgupta I., Saha-Dasgupta T., Jepsen O., Anderson O.K.,
Phys. Rev. Lett. **83** 047003 (2001).
- [119] Pfitzner M., Wölffe P., J. Low Temp. Phys. **51** 535 (1983).
- [120] Pickett W.E., Phys. Rev. B **21** 3897 (1980).
- [121] Pickett W.E., Rev. Mod. Phys. **61** 433 (1989).
- [122] Pickett W.E., Krakauer H., Cohen R.E., Singh D.J., Science **255** 46 (1992).
- [123] Piekarczyk P., Konior J., Jefferson J.H., Phys. Rev. B **59** 14697 (1999).
- [124] Pines D., Physica C **341–348** 59 (2000).
- [125] Quesada D., Pena R., Trallero-Giner C., Physica C **322**, 169 (1999).
- [126] Radtke B.J., Levin K., Schüttler H. -B., Norman R., Phys. Rev. B **48** 15957
(1993).
- [127] Radtke B.J., Norman M.R., Phys. Rev. B **50** 9554 (1994).
- [128] Rice T.M., Physica C **341–348** 41 (2000).
- [129] Robaszkiewicz S., Micnas R., Chao K.A., Phys. Rev. B **23** 1447 (1981).
- [130] Scalapino D. J., Phys. Rep. **250** 329 (1995).
- [131] Schachinger E., Mitrović B., Carbotte J.P., J. Phys I Met. Phys. **12** 1771
(1982).
- [132] Schrieffer J.R., Wolff P.A., Phys. Rev. **149** 491 (1966).

- [133] Shen Z. -X. i in., Phys. Rev. Lett. **70** 1553 (1993).
Liu R. i in., Phys. Rev. B. **52** 553 (1995).
- [134] Sheng Z.Z., Hermana A.M., Nature **332** 55 (1988).
- [135] Sherman E.Ya., Phys. Rev. B **58** 14187 (1998).
- [136] Shimahara H., Hata S., Phys. Rev. B **62** 14541 (2000).
- [137] Sigrist M., Rice T.M., J. Phys. Soc. Jap. **61** 4283 (1992).
- [138] Silin V.P., Zh. Eksp. Teor. Fiz. **33** 1227 (1957).
- [139] Smirnow W.I., *Matematyka wyższa*, Tom II, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1966.
- [140] Spalek J., Oleś A.M., Chao K.A., Phys. Rev. B **18** 3453 (1978).
- [141] Spalek J., Postępy Fizyki **53D** 22 (2002).
- [142] Spalek J., Wójcik W., Phys. Rev. B **37** 1532 (1988).
- [143] Spalek J., Phys. Rev. B **40** 5180 (1989).
- [144] Stankowski J., Czyżak B., *Nadprzewodnictwo*, Wydawnictwo Nauko-wo-Techniczne, Warszawa 1999.
- [145] Stankowski J., Postępy Fizyki **53D** 46 (2002).
- [146] Sun A.G., Gajewski D.A., Maple M.B., Dynes R.C., Phys. Rev. Lett. **72** 2267 (1994).
- [147] Szotek Z., Gyorffy B.L., Temmerman W.T., Anderson O.K., Phys. Rev. B **58** 522 (1998).
- [148] Szotek Z., Gyorffy B.L., Temmerman W.T., Phys. Rev. B **62** 3997 (2000).
- [149] Szytuła A., Postępy Fizyki **41** 67 (1990).
Anderson P.W., Mater. Res. Bull. **8** 153 (1973).
Fazekas P., Anderson P. W., Philos. Mag. **30** 432 (1974).
- [150] Takács S., Phys. Rev. B **48** 593 (1994).
- [151] Takigwa M., Smith J.L., Hulst W.L., Phys. Lett. **52** 13611 (1995).
- [152] Tiefeng X., Guiru B., Z. Phys. B - Condensed Matter **89** 35 (1992).
- [153] Tsuei C.C., Kirtley J.R. i in., Phys. Rev. Lett. **73** 593 (1994).
- [154] Tsuei C.C., Newns D.M., Chi C.C., Pattnaik P.C., Phys. Rev. Lett. **65** 2724 (1990).
Tsuei C.C., Newns D.M., Chi C.C., Pattnaik P.C., Phys. Rev. Lett. **68** 1091 (1992).
- [155] Tsuei C.C. i in., Phys. Rev. B **52** 13611 (1995).
- [156] Tsuei C.C., Kirtley J.R., Rev. Mod. Phys. **72** 969 (2000).
- [157] Udomsamuthirun P., Ratanaburi S., Seantalard N., Yoksan S., J. Superconductivity **9** 603 (1996).
- [158] Uemura Y.J. i in., Phys. Rev. B **38** 909 (1988).

- Uemura Y.J. i in., Phys. Rev. Lett. **62** 2317 (1989).
Uemura Y.J. i in., Phys. Rev. Lett. **66** 2665 (1991).
- [159] Van Hove L., Phys. Rev. **89** 1189 (1953).
[160] Varma C.M., Nussinow Z., van Saarloos W., Phys. Reports **361** 267 (2002).
[161] Vojta M., Zhang Y., Sachdev S., Phys. Rev. Lett. **85** 4940 (2000).
[162] Wei-Guo Yin, Chang-De Gong, Phys. Rev. B **57** 11743 (1998).
[163] Wei J.Y.T., Tsuei C.C., van Bentum P.J.M., Xiong Q., Chu C.W., Wu M.K., Phys. Rev. B **57** 6864 (1998).
[164] Wen Jun Zheng, Phys. Rev. Lett. **83** 3534 (1999).
[165] White R.M., *Kwantowa teoria magnetyzmu*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1979.
[166] Wilczek F., *Fractional Statistics and Anyon Superconductivity*, World Scientific, Singapur 1996.
[167] Wollman D.A., van Harlingen D.J., Lee W.C., Ginsberg D.M., Leggett A.J., Phys. Rev. Lett. **71** 2134 (1993).
[168] Wróbel P., Edar R., Micnas R., Acta Phys. Pol. **B34** 519 (2003).
[169] Wu M.K. i in., Phys. Rev. Lett. **58** 908. (1987),
Hor P.H. i in., Phys. Rev. Lett. **58** 911 (1987)
[170] Xing D.Y, Liu Mei, Wang Yong-Gang, Dong Jinming, Phys. Rev. B **60** 9775 (1999).
[171] Xu Z.A., Zhang Y., Ong N.P., Krishana K., Gangon R., Taillefer L., Physica C **341–348** 1833 (2000).
[172] Yokoya Y., Nakamura Y.Oi, Physica C **248** 83 (1995).
[173] Yokoya Y., Nakamura Y. Oi, Solid State Commun. **98** 133 (1996).
[174] Yokoya J.T., Kiss T., T Watanabe i in., Phys. Rev. Lett. **85** 4952 (2000).
[175] Yu J., Freeman A.J., Xn J.H., Phys. Rev. Lett. **58** 1035 (1997).
[176] Zheng W., Phys. Rev. Lett. **83** 3534 (1999).
[177] Zheng W., Physica C **341–348** 257 (2000).