

СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ В СИСТЕМЕ p -ЭЛЕКТРОНОВ

*Р. О. Зайцев**

*Московский физико-технический институт
141700, Долгопрудный, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 6 марта 2012 г.

Изучается проблема сверхпроводимости в электронной системе с частично заполненной sp -оболочкой. Определены амплитуды рассеяния и получены уравнения сверхпроводимости на основе представления о том, что энергия Хаббарда является наибольшим энергетическим параметром.

1. ВВЕДЕНИЕ

Задача изучения возможности возникновения сверхпроводимости в соединениях с частично заполненной p -оболочкой непосредственно связана с наличием сильного кулоновского взаимодействия электронов, принадлежащих одному и тому же атому. Непосредственные оценки этого взаимодействия, сделанные с помощью водородоподобных волновых функций, приводят к следующим соотношениям:

$$U = \kappa \frac{e^2}{r_B} \frac{Z^*}{n}, \quad r_B = \frac{\hbar^2}{me^2}, \quad (1)$$

где r_B — радиус Бора, n — главное квантовое число, Z^* — эффективный заряд ядра, κ — численный множитель порядка единицы.

В случае $1s$ -электронов $\kappa = 5/8$, $Z^* = Z - 5/16$, так что $U_s \approx 17Z^*$ [1].

Для $3d$ -электронов $n = 3$, однако для второй половины ряда переходных $3d$ -металлов $Z^* > 5$, что объясняет возникновение высокотемпературной сверхпроводимости соединений железа, никеля и меди, для которых $U_d > 10$.

В случае $2p$ -электронов $n = 2$. Однако уже для углеродных соединений, где $Z = 2$, были получены следующие значения: для бензола $U_p = 16.9$ [2], для полиацетилена $U_p = 10$ [3], для графита и графена $U_p = 17.5$ и $U_p = 17.0$ [4]. Учет экранирования приводит к уменьшению заряда почти вдвое: для графита и графена соответственно $U_p^* = 8.0$ – 8.1 и $U_p^* = 9.3$ [4].

Можно предположить, что для соединений азота и кислорода, для которых $Z > 2$, значение $U_p^* > 10$,

что заметно превышает зонную энергию, определяемую перескоком электронов между соседними атомами [5].

Отсюда следует, что при изучении различных взаимодействий и, в частности, для нахождения амплитуды рассеяния возбуждений необходимо прежде всего учесть сильное внутриатомное взаимодействие уже в нулевом приближении. Для достижения этой цели используется метод X -операторов Хаббарда, а само внутриатомное взаимодействие считается наибольшим энергетическим параметром и ниже считается равным бесконечности.

В дальнейшем удастся определить амплитуду рассеяния любой пары возбуждений с противоположным знаком изменения проекции спина. Рассмотрены два наиболее интересных объекта: трехмерная sp^3 -система, где перекрываются электронные s -, $p_{x,y,z}$ -оболочки и двумерная sp^2 -система, где перекрываются электронные s -, $p_{x,y}$ -оболочки. Для этих систем вычисляется амплитуда рассеяния, которая меняет знак внутри каждого целочисленного интервала электронной концентрации. Получены общие уравнения сверхпроводимости (обобщенные уравнения Горькова), а также уравнения для нахождения температуры сверхпроводящего перехода. Частные случаи s -, π - и σ -электронов, когда заполняются только s -, p_z - и (p_x, p_y) -оболочки, были рассмотрены в работах автора [6–8].

2. ПЕРЕХОД К АТОМНОМУ ПРЕДСТАВЛЕНИЮ

Гамильтониан системы записывается через операторы рождения и уничтожения и в простейшем

*E-mail: Zaitsev_rogdai@mail.ru

случае переходов к ближайшим соседям имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_{i,k,\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\sigma} \hat{a}_{i,\sigma}^\dagger(\mathbf{r}_1) \hat{b}_{k,\sigma}(\mathbf{r}_2) t_{i,k}^{ab}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) + \\ & + \sum_{i,k,\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\sigma} \hat{b}_{i,\sigma}^\dagger(\mathbf{r}_1) \hat{a}_{k,\sigma}(\mathbf{r}_2) t_{i,k}^{ba}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) - \\ & - \mu \sum_{k,\mathbf{r},\sigma} \hat{a}_{k,\sigma}^\dagger(\mathbf{r}) \hat{a}_{k,\sigma}(\mathbf{r}) - \mu \sum_{k,\mathbf{r},\sigma} \hat{b}_{k,\sigma}^\dagger(\mathbf{r}) \hat{b}_{k,\sigma}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (2)$$

В трехмерном случае q -электронов индексы пробегуют четыре значения: s, x, y, z . В двумерном случае индексы пробегуют три значения: s, x, y . Индексы « a », « b » соответствуют различным подрешеткам.

Во всей $2s2p$ -группе элементов и одноорбитальные, и разноорбитальные кулоновские матричные элементы имеют порядок нескольких электрон-вольт и велики по сравнению с интегралами перескока к ближайшим соседям. По этой причине соответствующие значения кулоновских матричных элементов считаются бесконечными.

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

$$\hat{a}_{k,\sigma}^\dagger(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} g_{\alpha}^{k,\sigma} \hat{X}_{\mathbf{r}}^{\alpha}, \quad \hat{b}_{p,\sigma}^\dagger(\mathbf{r}) = \sum_{\gamma} g_{\gamma}^{p,\sigma} \hat{Y}_{\mathbf{r}}^{\gamma}. \quad (3a)$$

Для низших высокоспиновых состояний коэффициенты $g_{\alpha}^{k,\sigma}$ выражаются через произведения спиновых и орбитальных коэффициентов векторного сложения, соответствующие отделению одной частицы (см. ниже). Операторы $X_{\mathbf{r}}^{\alpha}$ — это X -операторы ферми-типа, удовлетворяющие нефермижидкостным перестановочным соотношениям:

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

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

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

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

которая, в свою очередь, удовлетворяет уравнению типа Дайсона:

$$D_{\omega}^{\alpha,\beta}(\mathbf{p}) = G_{\omega}^{\alpha,\beta}(\mathbf{p}) f_{\beta}, \quad (5)$$

$$\left\{ \hat{G}_{\omega}^{-1}(\mathbf{p}) \right\}_{\beta}^{\alpha} = \{i\omega - \epsilon_m + \epsilon_s\} \delta(\alpha + \beta) - \Sigma_{\omega}^{\alpha,\beta}(\mathbf{p}). \quad (6)$$

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

При заданных номерах одночастичного перехода $\beta(m, s)$ каждый концевой множитель f_{β} равен сумме средних чисел заполнения начального и конечного состояния. В нашем приближении собственнo-энергетическая часть есть сумма произведений концевого множителя на обобщенную матрицу перескоков и однопетлевой поправки:

$$\begin{aligned} f_{\alpha(s,m)} = n_s + n_m, \quad \Sigma_{\omega}^{\alpha,\beta}(\mathbf{p}) = & f_{\alpha} t_{\beta}^{\alpha}(\mathbf{p}) + \Sigma_{\omega}^{\alpha,\beta}, \\ t_{\beta}^{\alpha}(\mathbf{p}) = g_{\alpha}^{k,\sigma} t_s^k(\mathbf{p}) g_{\beta}^{s,\sigma}. \end{aligned} \quad (7)$$

3. АМПЛИТУДА РАССЕЯНИЯ

Амплитуды двухчастичного рассеяния $\Gamma_{\alpha,\beta;\lambda,\nu}^0(\mathbf{p})$ определяются как коэффициенты при произведениях операторов $\hat{X}_{\lambda} \hat{X}_{\nu}$, полученных в результате вычисления двойных коммутаторов $\left\{ \hat{X}_{\alpha}, \left[\hat{X}_{\beta}, \hat{H} \right] \right\}$, где \hat{H} — оператор Гамильтона (1), выраженный через X -операторы.

Покажем, что при заданном значении проекции спина и проекции момента задача сводится к нахождению четырех независимых вершин.

Зафиксируем индексы одночастичного перехода $\alpha(n, m)$ таким образом, что n -состояние есть $(N - 1)$ -частичное состояние с заданной проекцией полного спина $S^z = 1/2$, а m -состояние есть N -частичное состояние с заданной проекцией полного спина S^z . Если рассеяние происходит на совокупности виртуальных переходов со спином «вверх», то следует фиксировать переход между $(N - 1)$ -частичным d -состоянием и N -частичным c -состоянием, а затем вычислить антикоммутатор:

$$\left\{ \hat{X}^{n,m}, \hat{X}^{c,d} \right\} = \delta_{m,c} \hat{X}^{n,d} + \delta_{d,n} \hat{X}^{c,m}. \quad (8)$$

Для того чтобы вычислить амплитуду рассеяния одночастичных возбуждений с противоположным знаком изменения проекции спина, необходимо задать переход между $(N - 1)$ -частичным a -состоянием и N -частичным b -состоянием, принадлежащими к

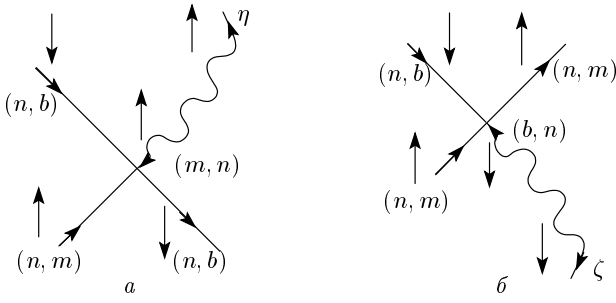


Рис. 1. Графическое изображение вершинной части кинематического взаимодействия при заданной проекции n -состояния

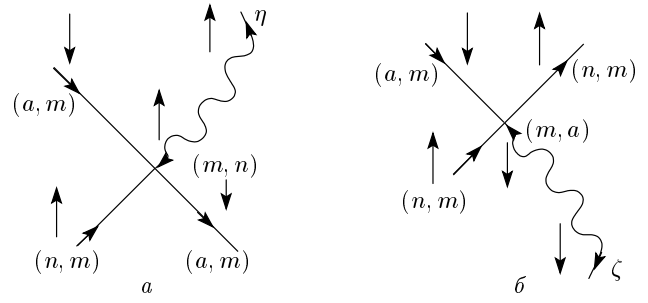


Рис. 2. Графическое изображение вершинной части кинематического взаимодействия при заданной проекции m -состояния

группе одночастичных переходов, с группой «перевёрнутых» спинов, а затем вычислить коммутатор¹⁾:

$$\begin{aligned} & [\hat{X}^{a,b}, (\delta_{m,c}\hat{X}^{n,d} + \delta_{d,n}\hat{X}^{c,m})] = \\ & = \delta_{m,c} (\delta_{b,n}\hat{X}^{a,d} - \delta_{a,d}\hat{X}^{n,b}) + \\ & + \delta_{d,n} (\delta_{b,c}\hat{X}^{a,m} - \delta_{a,m}\hat{X}^{c,b}). \end{aligned} \quad (9)$$

В нашем случае состояния (a, n, d) и (b, m, c) принадлежат состояниям с различным числом электронов. Поэтому первое и четвертое слагаемые в правой части (9) должны быть отброшены, и это соотношение упрощается:

$$\begin{aligned} & [\hat{X}^{a,b}, (\delta_{m,c}\hat{X}^{n,d} + \delta_{d,n}\hat{X}^{c,m})] = \\ & = -\delta_{m,c}\delta_{a,d}\hat{X}^{n,b} + \delta_{d,n}\delta_{b,c}\hat{X}^{a,m}. \end{aligned} \quad (10)$$

Мы ограничиваемся рассмотрением переходов между высокоспиновыми состояниями, когда каждое состояние определяется числом частиц, проекциями полного спина и полного момента. Поскольку, с другой стороны, все одночастичные возбуждения соответствуют переходам с заданным изменением проекции спина и проекции момента, в первом слагаемом правой части (10) следует считать, что $a = n$, а во втором слагаемом — $b = m$. В результате мы получим четырехвершинные части, определяющие кинематическое взаимодействие для двух диаграмм, которые представлены на рис. 1а, 2а.

Если же мы рассматриваем рассеяние на совокупности виртуальных переходов со спином «вниз»,

то следует фиксировать переход между N -частичным b -состоянием и $(N - 1)$ -частичным a -состоянием, а затем вычислить антикоммутатор:

$$\{\hat{X}^{n,m}, \hat{X}^{b,a}\} = \delta_{m,b}\hat{X}^{n,a} + \delta_{a,n}\hat{X}^{b,m}. \quad (11)$$

Для того чтобы вычислить амплитуду рассеяния одночастичных возбуждений с противоположным знаком изменения проекции спина, необходимо задать переход между $(N - 1)$ -частичным c -состоянием и N -частичным d -состоянием, принадлежащими к той же группе одночастичных переходов со спином «вниз», а затем вычислить коммутатор:

$$\begin{aligned} & [\hat{X}^{c,d}, (\delta_{m,b}\hat{X}^{n,a} + \delta_{a,n}\hat{X}^{b,m})] = \\ & = \delta_{m,b} (\delta_{d,n}\hat{X}^{c,a} - \delta_{a,c}\hat{X}^{n,d}) + \\ & + \delta_{n,a} (\delta_{b,d}\hat{X}^{c,m} - \delta_{m,c}\hat{X}^{b,d}). \end{aligned} \quad (12)$$

Рассуждения, аналогичные предыдущим, показывают, что первое и четвертое слагаемые в правой части (12) должны быть отброшены, и вместо (12) имеем:

$$\begin{aligned} & [\hat{X}^{c,d}, (\delta_{m,b}\hat{X}^{n,a} + \delta_{a,n}\hat{X}^{b,m})] = \\ & = -\delta_{m,b}\delta_{a,c}\hat{X}^{n,d} + \delta_{n,a}\delta_{b,d}\hat{X}^{c,m}. \end{aligned} \quad (13)$$

Кроме того, для одночастичных переходов между высокоспиновыми состояниями, следует считать, что $b = d = m$, а во втором слагаемом: $a = c = n$. В результате мы получим четырехвершинные части, определяющие кинематическое взаимодействие для двух диаграмм, которые представлены на рис. 1б, 2б.

¹⁾ Появление коммутатора вместо антикоммутатора связано с тем, что операторы $\hat{X}^{n,d}$ и $\hat{X}^{c,m}$ принадлежат к операторам бозе-типа, каждый из которых отвечает переходом без изменения числа частиц.

4. АНОМАЛЬНАЯ ФУНКЦИЯ ГРИНА И УРАВНЕНИЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ

Для написания уравнений сверхпроводимости запишем обратную функцию Грина с учетом наличия аномальных собственно-энергетических функций $\hat{\Sigma}$ и $\check{\Sigma}$ [9],

$$\begin{aligned} (\hat{G}_\omega(\mathbf{p}))^{-1} &= \\ &= \begin{pmatrix} (\hat{G}_\omega^0(\mathbf{p}))^{-1} & -\hat{\Sigma}^{an} \\ -\check{\Sigma}^{(an)} & -(\hat{G}_{-\omega}^0(\mathbf{p}))^{-1} \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (14)$$

Здесь $G^{(0)}$ — нулевая функция Грина, вычисленная в нуль-петлевом приближении:

$$\left((\hat{G}_\omega^0(\mathbf{p}))^{-1} \right)_k^i = (i\omega_n + \mu)\delta_{ik} - f b_i b_k t_{\mathbf{p}}, \quad (15)$$

где $\omega_n = \pi T(2n+1)$, μ — химический потенциал, f — концевой множитель, определенный для каждого целочисленного интервала изменения концентраций, b_k — коэффициенты разложения операторов рождения и уничтожения по X -операторам Хаббарда.

Вычисление аномальных собственно-энергетических частей проводится в соответствии с графиками на рис. 3, каждый из которых содержит одну из вершин кинематического взаимодействия с множителем, пропорциональным произведению компоненты Фурье от интеграла перескока и аномальной гриновской функции. Соответствующие

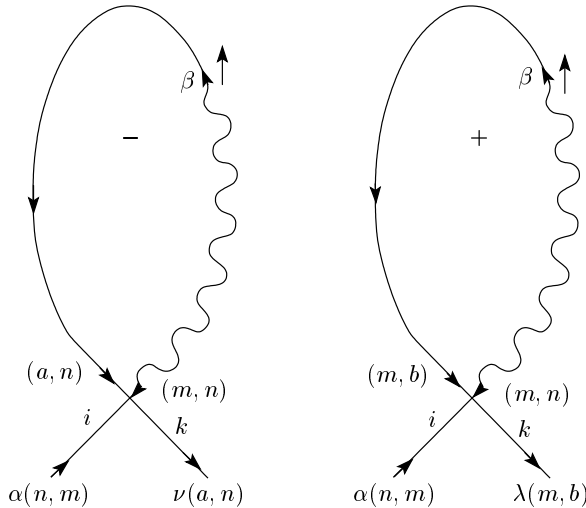


Рис. 3. Графическое изображение аномальной собственно-энергетической части кинематического взаимодействия при заданной проекции n -состояния

компоненты аномальной функции Грина определяются через обратную функцию Грина с помощью общего уравнения (14).

Для написания уравнений Горькова необходимо рассмотреть выражение для обратной функции Грина (14) и записать самосогласованные выражения для однопетлевых аномальных собственно-энергетических частей, представленных на рис. 3.

Для заданных значений концевых кристаллических индексов и заданной проекции спина и индексов перехода можно написать:

$$\begin{aligned} \Sigma_{\alpha,\nu}^{an,i,k} &= T \sum_{\omega} \sum_{\mathbf{p},\mathbf{s},\beta} S_{\alpha,\nu}^{(i,k)} b_{\alpha}^{i,\sigma} t_{\mathbf{s}}^i(\mathbf{p}) b_{\beta}^{s,\sigma} G_{\omega}^{s,k;\beta,\nu}(\mathbf{p}) = \\ &= S_{\alpha,\nu}^{(i,k)} b_{\alpha}^{i,\sigma} b_{\nu}^{k,\sigma} \Phi_{ik}. \end{aligned} \quad (16)$$

Отличные от нуля коэффициенты матриц $S_{\alpha,\nu}^{(i,k)}$ определяются с помощью следующих правил, которые формулируются при заданных кристаллических индексах (i, k) [10].

Отмеченные знаком «минус» значения матричных элементов возникают в случае, когда совпадают индексы $(N-1)$ -частичных состояний, относящихся к номеру строки и к номеру столбца. Отмеченные знаком «плюс» значения матричных элементов возникают в случае, когда совпадают индексы N -частичных состояний. В случае отсутствия совпадений соответствующая вершинная часть обращается в нуль.

Эти правила являются непосредственным следствием соотношений (10) и (13) и будут использованы для каждого целочисленного интервала электронной концентрации.

Если предположить, что аномальная функция Грина $G_{\omega}^{s,k;\beta,\nu}(\mathbf{p})$ зависит от индекса ν через множитель $b_{\nu}^{k,\sigma}$, то аномальная собственно-энергетическая часть может быть представлена в симметричной форме:

$$\Sigma_{\alpha,\nu}^{an,i,k} = \Delta_{i,k} b_{\alpha}^{i,\sigma} b_{\nu}^{k,\sigma}. \quad (17)$$

Такая запись позволяет предположить, что дело сводится к написанию уравнения для тензорного параметра порядка Φ_{ik} :

$$\begin{aligned} \Delta_{ik} &= \\ &= \lambda_{i,k} T \sum_{\omega} \sum_{\mathbf{p},\mathbf{s},\beta} t_{\mathbf{s}}^i(\mathbf{p}) b_{\beta}^{s,\sigma} G_{\omega}^{s,k;\beta,\nu}(\mathbf{p}) (b_{\nu}^{k,\sigma})^{-1}, \end{aligned} \quad (18)$$

где

$$\lambda_{i,k} = \frac{\sum_{\alpha,\nu} S_{\alpha,\nu}^{(i,k)} (b_{\alpha}^{i,\sigma})^2 (b_{\nu}^{k,\sigma})^2}{\sum_{\nu} (b_{\nu}^{k,\sigma})^2}. \quad (19)$$

Таким образом, удается вычислить константы точечного взаимодействия, которые определяют температуру сверхпроводящего перехода. Записанные в рамках полюсного приближения эти уравнения имеют вид

$$\bar{\Gamma}_{i=k} = -\lambda_{i=k} \frac{\mu}{f_c} \sum_{\mathbf{p}, n, s} e_{\lambda}^{(i)}(-\mathbf{p}) e_{\lambda}^{(i)}(\mathbf{p}) e_{\lambda}^{(n)}(\mathbf{p}) \times e_{\lambda}^{(s)}(-\mathbf{p}) \frac{1}{\xi_{\lambda}(\mathbf{p})} \text{th}\left(\frac{\xi_{\lambda}(\mathbf{p})}{2T_c}\right) \bar{\Gamma}_{n,s}, \quad (20a)$$

$$\bar{\Gamma}_{i \neq k} = -\frac{\mu \lambda_{i \neq k}}{f_c} \sum_{\mathbf{p}, n, s} \left[e_{\lambda}^{(i)}(-\mathbf{p}) e_{\lambda}^{(k)}(\mathbf{p}) + e_{\lambda}^{(k)}(-\mathbf{p}) e_{\lambda}^{(i)}(\mathbf{p}) \right] e_{\lambda}^{(n)}(\mathbf{p}) e_{\lambda}^{(s)}(-\mathbf{p}) \frac{1}{\xi_{\lambda}(\mathbf{p})} \times \text{th}\left(\frac{\xi_{\lambda}(\mathbf{p})}{2T_c}\right) \bar{\Gamma}_{n,s}. \quad (20b)$$

Здесь $e_{\lambda}^{(i)}(\mathbf{p})$ — единичные векторы поляризации, соответствующие собственному значению $\epsilon_{\lambda}(\mathbf{p})$, которые определяют энергию возбуждений $\xi_{\lambda}(\mathbf{p}) = fb^2 \epsilon_{\lambda}(\mathbf{p}) - \mu$.

Далее будет рассмотрен способ последовательного вычисления безразмерных констант взаимодействия $\lambda_{i,k}$, относящихся к каждому заданному интервалу изменения концентрации электронов²⁾.

5. СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ ВЫСОКОСПИНОВЫХ СОСТОЯНИЙ (ТРЕХМЕРНЫЙ СЛУЧАЙ)

В этом разделе рассмотрим соединения, у которых перекрываются незаполненные $2s$ - и $2p_{x,y,z}$ -оболочки, что соответствует так называемой q -валентности [11].

5.1. Сверхпроводимость в области $1 < n_q < 2$

В этой области система резонирует между восемью одночастичными состояниями со спином $1/2$ и шестью низшими состояниями со спином единица. В соответствии с этим, каждый оператор рождения или уничтожения представляется в виде линейной комбинации двух X -операторов Хаббарда:

$$\hat{a}_{n\sigma}^{\dagger} = \sum_{m \neq n} b_m \hat{X}^{m\sigma || II(n(\sigma), m(\sigma))} + \sum_{m \neq n} \tilde{b}_m \hat{X}^{m-\sigma || IIT(n, m)}. \quad (21)$$

Здесь $m\sigma$ — номера одночастичных состояний со спином $1/2$ с проекцией $\sigma/2$, $II(n(\sigma), m(\sigma))$ — двухчастичные состояния со спином 1 и с проекцией σ , $IIT(n, m)$ — двухчастичные состояния со спином 1 и с нулевой проекцией, коэффициенты $|b_m| = 1$, $|\tilde{b}_m| = 1/\sqrt{2}$.

Для построения аномальной собственно-энергетической части каждому переходу необходимо поставить в соответствие обратный переход со всеми измененными знаками проекций спинов. Принцип построения матрицы аномальной собственно-энергетической части определяется знаками отличных от нуля вершинных частей, изображенных на рис. 2а.

Ниже сформулированы общие правила вычисления матричных элементов.

Рассмотрим, например, матрицу собственно-энергетической части $\langle \hat{a}_{1\uparrow} \hat{a}_{1\downarrow} \rangle$, диагональную по кристаллическим индексам:

$$S^{1,1}(\alpha, \beta) = \begin{array}{l} 1 \uparrow 1 \downarrow - \rangle \\ (2 + |1+, 2+) \\ (2 - |T_{1,2}) \\ = (3 + |1+, 3+) \\ (3 - |T_{1,3}) \\ (4 + |1+, 4+) \\ (4 - |T_{1,4}) \end{array} \left| \begin{array}{cccccc} (1-, 2 - |2-) & (T_{1,2}|2+) & (1-, 3 - |3-) & (T_{1,3}|3+) & (1-, 4 - |4-) & (T_{1,4}|4+) \\ 0 & - & 0 & 0 & 0 & 0 \\ - & + & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & - & 0 & 0 \\ 0 & 0 & - & + & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & - \\ 0 & 0 & 0 & 0 & - & + \end{array} \right. \quad (22)$$

Здесь выписаны матричные элементы, возникающие от аномальных средних $\langle \hat{a}_{1\uparrow} \hat{a}_{1\downarrow} \rangle$. Эта матрица имеет блочный вид:

²⁾ При этом интервал электронной концентрации от нуля до единицы не рассматривается, как не представляющий принципиального интереса.

$$S^{1,1}(\alpha, \beta) = \begin{array}{c|ccc} 1 \uparrow 1 \downarrow - & ((1, 2)|2) & ((1, 3)|3) & ((1, 4)|4) \\ \hline (2|(1, 2)) & \hat{Q}_2 & 0 & 0 \\ (3|(1, 3)) & 0 & \hat{Q}_3 & 0 \\ (4|(1, 4)) & 0 & 0 & \hat{Q}_4 \end{array} \quad (22a)$$

Три матрицы \hat{Q}_n не отличаются друг от друга, $\hat{Q}_n = \hat{W}_2$, где

$$\hat{Q}_n = \begin{array}{c|cc} 1 \uparrow 1 \downarrow - & (1-, n- |n-) & (T_{1,n}|n+) \\ \hline (n+ |1+, n+) & 0 & - \\ (n- |T_{1,n}) & - & + \end{array}, \quad n = 2, 3, 4. \quad (22b)$$

Эти правила нахождения знаков есть непосредственное следствие определения вершинной части согласно общим соотношениям (12) и (13).

Остальные четыре матрицы $\langle \hat{a}_{k\uparrow} \hat{a}_{n\downarrow} \rangle$ при $k = n = s, x, y, z$, диагональные по нижним кристаллическим индексам, имеют тот же вид (22a) и (22b).

Безразмерные диагональные константы взаимодействия находим с помощью следующего способа усреднения (см. определение (19)):

$$\lambda_{1,1} = \frac{1}{b^2} \sum_{\alpha, \beta} b_\alpha^2 S_{\alpha, \beta}^{(1,1)} b_\beta^2 = -\frac{1}{2}, \quad b^2 = \sum_{\alpha} b_\alpha^2 = \frac{3}{2}, \quad (23)$$

где коэффициенты разложения $b_{2k+1}^2 = 1$ и $b_{2k}^2 = 1/2$.

Точно таким же способом могут быть построены вершинные части, соответствующие аномальным средним, которые недиагональны по кристаллическим индексам.

Ниже выписаны матричные элементы, отвечающие матрицам $\langle \hat{a}_{1\uparrow} \hat{a}_{2\downarrow} \rangle$, а также $\langle \hat{a}_{2\uparrow} \hat{a}_{1\downarrow} \rangle$:

$$S_{\alpha, \beta}^{(1,2)} = \begin{array}{c|cccccc} 1 \uparrow 2 \downarrow - & (1-, 2- |1-) & (T_{1,2}|1+) & (2-, 3- |3-) & (T_{2,3}|3+) & (2-, 4- |4-) & (T_{2,4}|4+) \\ \hline (2+ |1+, 2+) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ (2- |T_{1,2}) & 0 & + & 0 & 0 & 0 & 0 \\ = (3+ |1+, 3+) & 0 & 0 & 0 & - & 0 & 0 \\ (3- |T_{1,3}) & 0 & 0 & - & 0 & 0 & 0 \\ (4+ |1+, 4+) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & - \\ (4- |T_{1,4}) & 0 & 0 & 0 & 0 & - & 0 \end{array} \quad (24)$$

Здесь выписаны матричные элементы, возникающие от аномальных средних $\langle \hat{a}_{1\uparrow} \hat{a}_{2\downarrow} \rangle$.

Матрица $S_{\alpha, \beta}^{1,2}$, записанная только через номера одночастичных состояний, имеет блочный вид:

$$S_{\alpha, \beta}^{(1,2)} = \begin{array}{c|ccc} 1 \uparrow 2 \downarrow - & ((1, 2)|1) & ((2, 3)|3) & ((2, 4)|4) \\ \hline (2|(1, 2)) & \hat{P}_2 & 0 & 0 \\ (3|(1, 3)) & 0 & \hat{R}_3 & 0 \\ (4|(1, 4)) & 0 & 0 & \hat{R}_4 \end{array}, \quad (24a)$$

где

$$\hat{P}_2 = \begin{array}{c|cc} 1 \uparrow 2 \downarrow - & (2-, 1- |1-) & (T_{2,1}|1+) \\ \hline (2+ |1+, 2+) & 0 & 0 \\ (2- |T_{1,2}) & 0 & + \end{array}, \quad (24b)$$

$$\hat{R}_3 = \hat{R}_4 = \begin{array}{c|cc} 1 \uparrow 2 \downarrow - & (2-, n- |n-) & (T_{2,n}|n+) \\ \hline (n+ |1+, n+) & 0 & - \\ (n- |T_{1,n}) & - & 0 \end{array}, \quad n = 3, 4. \quad (24c)$$

Используя тот же метод, можно построить матрицу $\hat{S}^{2,1}$:

$$\hat{S}_{\alpha,\beta}^{2,1} = \begin{array}{l} 2 \uparrow 1 \downarrow - \rangle \\ (1 + |2+, 1+) \\ (1 - |T_{1,2}) \\ = (3 + |2+, 3+) \\ (3 - |T_{2,3}) \\ (4 + |2+, 4+) \\ (4 - |T_{2,4}) \end{array} \left| \begin{array}{cccccc} (1-, 2- | 2-) & (T_{1,2} | 2+) & (1-, 3- | 3-) & (T_{1,3} | 3+) & (1-, 4- | 4-) & (T_{1,4} | 4+) \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & + & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & - & 0 & 0 \\ 0 & 0 & - & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & - \\ 0 & 0 & 0 & 0 & - & 0 \end{array} \right. \quad (24d)$$

Безразмерные недиагональные константы взаимодействия вычисляем по той же схеме, что и диагональные:

$$\lambda_{1,2} = \lambda_{2,1} = \frac{1}{b^2} \sum_{\alpha,\beta} b_\alpha^2 S_{\alpha,\beta}^{(1,2)} b_\beta^2 = -\frac{7}{18}, \quad (25)$$

где использованы спиновые коэффициенты векторного сложения

$$b_1 = -b_3 = b_5 = 1, \quad b_2 = -b_4 = b_6 = \frac{1}{\sqrt{2}}.$$

Вычисление остальных двенадцати недиагональных матриц, соответствующих аномальным средним $\langle \hat{a}_{k\uparrow} \hat{a}_{n\downarrow} \rangle$ при $k \neq n$, приводит к тем же результатам.

Концевой множитель f есть линейная функция электронной концентрации n_q : $f = a + bn_q$, где коэффициенты a и b подбираются таким образом, чтобы для целых значений n_q величина f была равной обратной кратности вырождения.

В нашем случае, когда $1 < n_q < 2$, согласно этому определению имеем

$$f = \frac{n_q - 1}{18} + \frac{2 - n_q}{8} = \frac{14 - 5n_q}{72}. \quad (26)$$

Уравнение состояния, записанное для интервала $1 < n_q < 2$, имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} n_q &= 1 + 18f \sum_{\mathbf{p}} n_F(\xi_{\mathbf{p}}), \quad \xi_{\mathbf{p}} = fb^2 t_{\mathbf{p}} - \mu, \\ b^2 &= \sum_k b_k^2. \end{aligned} \quad (27)$$

В точке перехода, где обращается в нуль химический потенциал μ , величина обратного значения концевой множителя равна среднеарифметической кратности вырождения между крайними точками выделенного интервала изменения концентрации электронов: $(f_c)^{-1} = 13$.

5.2. Сверхпроводимость в области $2 < n_q < 3$

В случае $2 < n_q < 3$ необходимо рассмотреть переходы между двухчастичными состояниями со спином 1 и трехчастичными состояниями со спином $3/2$.

Шесть низших двухчастичных высокоспиновых состояний имеют спин $S = 1$:

$$\begin{aligned} \hat{a}_{k\sigma}^\dagger \hat{a}_{n\sigma}^\dagger |0\rangle \quad (S^z = \pm\sigma), \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\hat{a}_{k\uparrow}^\dagger \hat{b}_{n\downarrow}^\dagger + \hat{a}_{k\downarrow}^\dagger \hat{b}_{n\uparrow}^\dagger \right) |0\rangle \quad (S^z = 0), \end{aligned} \quad (28)$$

где кристаллические индексы k и n пробегает четыре значения таким образом, чтобы выполнялось условие $k > n$. Эти состояния резонируют с шестнадцатью трехчастичными состояниями с полным спином $3/2$ ($k > n > m$):

$$\hat{a}_{k\sigma}^\dagger \hat{a}_{n\sigma}^\dagger \hat{a}_{m\sigma}^\dagger |0\rangle \quad \left(S^z = \frac{3}{2}\sigma \right), \quad (29a)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\hat{a}_{k\uparrow}^\dagger \hat{a}_{n\uparrow}^\dagger \hat{a}_{m\downarrow}^\dagger + \hat{a}_{k\uparrow}^\dagger \hat{a}_{n\downarrow}^\dagger \hat{a}_{m\uparrow}^\dagger + \hat{a}_{k\downarrow}^\dagger \hat{a}_{n\uparrow}^\dagger \hat{a}_{m\uparrow}^\dagger \right) |0\rangle \\ \left(S^z = \frac{1}{2} \right), \end{aligned} \quad (29b)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\hat{a}_{k\downarrow}^\dagger \hat{a}_{n\downarrow}^\dagger \hat{a}_{m\uparrow}^\dagger + \hat{a}_{k\downarrow}^\dagger \hat{a}_{n\uparrow}^\dagger \hat{a}_{m\downarrow}^\dagger + \hat{a}_{k\uparrow}^\dagger \hat{a}_{n\downarrow}^\dagger \hat{a}_{m\downarrow}^\dagger \right) |0\rangle \\ \left(S^z = -\frac{1}{2} \right). \end{aligned} \quad (29c)$$

Для построения аномальной собственно-энергетической части каждому переходу необходимо поставить в соответствие обратный переход со всеми измененными знаками проекций спинов. Принцип построения матрицы аномальной собственно-энергетической части определяется в соответствии с перестановочными соотношениями (12) и (13) и фактически

определяется по тем же правилам, что и в предыдущем разделе.

Сначала рассмотрим матрицу, диагональную по

кристаллическим индексам. Записанная только через номера одночастичных состояний, она имеет блочный вид:

$$\hat{S}_{\alpha,\beta}^{(1,1)} = \begin{array}{c|ccc} & 1 \uparrow 1 \downarrow - & (1, 2, 3|2, 3) & (2, 4|1, 2, 4|2, 4) & (1, 3, 4|3, 4) \\ \hline (2, 3|1, 2, 3) & & \hat{W}_3 & 0 & 0 \\ (2, 4|1, 2, 4) & & 0 & \hat{W}_3 & \\ (3, 4|1, 3, 4) & & 0 & 0 & \hat{W}_3 \end{array} \quad (30)$$

Здесь на диагонали расположены три одинаковых матрицы \hat{W}_3 :

$$\hat{W}_3 = \begin{array}{c|ccc} & 1 \uparrow 1 \downarrow - & \left(-\frac{3}{2}(1, 2, 3)|-1\right) & \left(-\frac{1}{2}(1, 2, 3)|0\right) & \left(\frac{1}{2}(1, 2, 3)|1\right) \\ \hline \left(1(2, 3)|\frac{3}{2}(1, 2, 3)\right) & & 0 & 0 & - \\ \left(0(2, 3)|\frac{1}{2}(1, 2, 3)\right) & & 0 & - & + \\ \left(-1(2, 3)|-\frac{1}{2}(1, 2, 3)\right) & & - & + & 0 \end{array} \quad (31)$$

Матрица $S^{(1,1)}$, записанная с помощью (30) и (31), позволяет вычислить безразмерную константу λ :

$$\lambda = \frac{1}{b^2} \sum_{\alpha,\beta} b_\alpha^2 b_\beta^2 S_{\alpha,\beta} = -\frac{1}{3}, \quad b^2 = \sum_{\alpha} b_\alpha^2, \quad (32)$$

где использованы спиновые коэффициенты векторного сложения:

$$b_1 = -b_5 = b_9 = 1, \quad b_2 = -b_6 = b_{10} = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}, \quad (33)$$

$$b_3 = -b_{11} = b_{15} = \frac{1}{\sqrt{3}}.$$

Вычисление остальных четырех матриц, диагональных по кристаллическому индексу, приводит к тем же результатам (30), (31).

Концевой множитель f есть линейная функция электронной концентрации n_q : $f = a + bn_q$, где коэффициенты a и b подбираются таким образом, чтобы для целых значений n_q величина f была равной обратной кратности вырождения.

В нашем случае, когда $2 < n_q < 3$, согласно этому определению имеем

$$f = \frac{n_q - 2}{16} + \frac{3 - n_q}{18} = \frac{n_q + 6}{144}. \quad (34)$$

Как следует из уравнения состояния, записанного для интервала $2 < n_q < 3$,

$$n_q = 2 + 16f \sum_{\mathbf{p}} n_F(\xi_{\mathbf{p}}), \quad \xi_{\mathbf{p}} = fb^2 t_{\mathbf{p}} - \mu, \quad (35)$$

$$b^2 = \sum_{\alpha} b_\alpha^2.$$

В точке перехода, где обращается в нуль химический потенциал μ , величина обратного значения концевого множителя $(f_c)^{-1}$, равна среднеарифметической кратности вырождения между крайними точками выделенного интервала изменения концентрации электронов: $(f_c)^{-1} = 17$.

Точно таким же способом могут быть построены вершинные части, соответствующие аномальным гриновским функциям, которые недиагональны по кристаллическим индексам.

Рассмотрим, например, таблицу, отвечающую матрицам $\langle \hat{a}_{2\uparrow} \hat{a}_{1\downarrow} \rangle$:

$$\hat{S}_{\alpha,\beta}^{(2,1)} = \begin{array}{c|ccc} & 2 \uparrow 1 \downarrow - & (1, 2, 3|2, 3) & (1, 2, 4|2, 4) & (1, 3, 4|3, 4) \\ \hline (1, 3|1, 2, 3) & & \hat{V} & 0 & 0 \\ (1, 4|1, 2, 4) & & 0 & \hat{V} & 0 \\ (3, 4|2, 3, 4) & & 0 & 0 & \hat{U} \end{array} \quad (36)$$

Здесь на диагонали расположены две одинаковые матрицы \hat{V} ,

$$\hat{V} = \begin{array}{c|ccc} 1 \uparrow 1 \downarrow - & \left(-\frac{3}{2}|-1\right) & \left(-\frac{1}{2}|0\right) & \left(\frac{1}{2}|1\right) \\ \hline \left(1|\frac{3}{2}\right) & 0 & 0 & 0 \\ \left(0|\frac{1}{2}\right) & 0 & 0 & + \\ \left(-1|-\frac{1}{2}\right) & 0 & + & 0 \end{array} \quad (37)$$

На диагонали также имеется матрица \hat{U} :

$$\hat{U} = \begin{array}{c|ccc} 1 \uparrow 1 \downarrow - & \left(-\frac{3}{2}(1,3,4)|-1(3,4)\right) & \left(-\frac{1}{2}(1,3,4)|0(3,4)\right) & \left(\frac{1}{2}(1,3,4)|-1(3,4)\right) \\ \hline \left(1(3,4)|\frac{3}{2}(2,3,4)\right) & 0 & 0 & - \\ \left(0(3,4)|\frac{1}{2}(2,3,4)\right) & 0 & - & 0 \\ \left(-1(3,4)|-\frac{1}{2}(2,3,4)\right) & - & 0 & 0 \end{array} \quad (38)$$

Здесь попарно совпадают двухэлектронные состояния $S^z(3,4)$, что соответствует появлению «притягательных» вершинных частей (со знаком «минус»).

Существует также группа переходов, когда к двухэлектронным состояниям с номерами 2, 3 добавляется электронное состояние с номером 4. Для этой группы переходов получим следующую таблицу:

$$\begin{array}{c|ccc} 4 \uparrow 1 \downarrow - & \left(-\frac{3}{2}|-1\right) & \left(-\frac{1}{2}|0\right) & \left(\frac{1}{2}|1\right) \\ \hline \left(1(2,3)|\frac{3}{2}(2,3,4)\right) & 0 & 0 & - \\ \left(0(2,3)|\frac{1}{2}(2,3,4)\right) & 0 & - & 0 \\ \left(-1(2,3)|-\frac{1}{2}(2,3,4)\right) & - & 0 & 0 \end{array} \quad (39)$$

Безразмерные недиагональные константы взаимодействия вычисляем по той же схеме, что и диагональные:

$$\lambda_{2,1} = \lambda_{1,2} = \frac{1}{b^2} \sum_{\alpha,\beta} b_\alpha^2 b_\beta^2 S_{\alpha,\beta}^{(2,1)} = -\frac{1}{27}. \quad (40)$$

Здесь использованы коэффициенты векторного сложения (33).

5.3. Сверхпроводимость в области $3 < n_q < 4$

Для построения аномальной собственно-энергетической части каждому переходу необходимо по-

ставить в соответствие обратный переход со всеми измененными знаками проекций спинов. Принцип построения матрицы аномальной собственно-энергетической части определяется знаками отличных от нуля вершинных частей, изображенных на рис. 2а:

$$\hat{S}_{\alpha,\beta}^{1,1} = \frac{1 \uparrow 1 \downarrow -}{(2,3,4|1,2,3,4)} \left| \begin{array}{c} (1,2,3,4|2,3,4) \\ \hat{W}_4 \end{array} \right. \quad (41)$$

Таким образом, матрица $\hat{S}^{1,1}$ совпадает с матрицей \hat{W}_4 :

$1 \uparrow 1 \downarrow -$	$\left(-2 \mid -\frac{3}{2}\right)$	$\left(-1 \mid -\frac{1}{2}\right)$	$\left(0 \mid \frac{1}{2}\right)$	$\left(1 \mid \frac{3}{2}\right)$	
$\left(\frac{3}{2} \mid 2\right)$	0	0	0	-	
$\left(\frac{1}{2} \mid 1\right)$	0	0	-	+	.
$\left(-\frac{1}{2} \mid 0\right)$	0	-	+	0	
$\left(-\frac{3}{2} \mid -1\right)$	-	+	0	0	

(42)

Определение знаков осуществляется по тем же правилам, что и в двух предыдущих разделах

Остальные четыре матрицы $\langle \hat{a}_{k\uparrow} \hat{a}_{n\downarrow} \rangle$, диагональные по нижним кристаллическим индексам, имеют аналогичный вид.

Далее находим безразмерную константу λ :

$$\lambda = \frac{1}{b^2} \sum_{\alpha, \beta} b_\alpha^2 b_\beta^2 S_{\alpha, \beta} = -\frac{1}{4}, \quad b^2 = \sum_{\alpha} b_\alpha^2. \quad (43)$$

Эффективная константа определяется через нормированные коэффициенты векторного сложения

$$b_1 = 1, \quad b_2 = \frac{\sqrt{3}}{2}, \quad b_3 = \frac{\sqrt{2}}{2}, \quad b_4 = \frac{1}{2}. \quad (44)$$

Концевой множитель f есть линейная функция электронной концентрации n_q : $f = a + bn_q$, где коэффициенты a и b подбираются таким образом, чтобы для целых значений n_q величина f была равна обратной кратности вырождения.

В нашем случае, когда $3 < n_q < 4$, согласно этому определению,

$$f = \frac{n_q - 3}{5} + \frac{4 - n_q}{16} = \frac{11n_q - 28}{80}. \quad (45)$$

Как следует из уравнения состояния, записанного для интервала $3 < n_q < 4$,

$$n_q = 3 + 5f_p \sum_{\mathbf{p}} n_F(\xi_{\mathbf{p}}), \quad \xi_{\mathbf{p}} = fb^2 t_{\mathbf{p}} - \mu, \quad (46)$$

$$b^2 = \sum_{\alpha} b_\alpha^2.$$

В точке перехода, где обращается в нуль химический потенциал μ , величина обратного значения концевой множителя равна среднеарифметической кратности вырождения между крайними точками выделенного интервала изменения концентрации электронов: $(f_c)^{-1} = 21/2$. Вычисление остальных четырех матриц, диагональных по кристаллическому индексу, приводит к тем же результатам (42), (44).

Определим вершинные части, соответствующие недиагональным гриновским функциям. Рассмотрим, например, таблицу, отвечающую матрицам $\langle \hat{a}_{1\uparrow} \hat{a}_{2\downarrow} \rangle$:

$$\hat{S}_{\alpha, \beta}^{1,2} = \frac{1 \uparrow 2 \downarrow -}{(2, 3, 4 \mid 1, 2, 3, 4)} \left| \begin{array}{c} (1, 2, 3, 4 \mid 1, 3, 4) \\ \hat{V} \end{array} \right. \quad (47)$$

В этой матрице наблюдаются совпадения только для четырехчастичных состояний $S^z(1, 2, 3, 4)$, что соответствует появлению отталкивательных вершинных частей (со знаком «плюс»). Таким образом, имеем матрицу \hat{V} ,

$1 \uparrow 2 \downarrow -$	$\left(-2 \mid -\frac{3}{2}\right)$	$\left(-1 \mid -\frac{1}{2}\right)$	$\left(0 \mid \frac{1}{2}\right)$	$\left(1 \mid \frac{3}{2}\right)$	
$\left(\frac{3}{2} \mid 2\right)$	0	0	0	0	
$\left(\frac{1}{2} \mid 1\right)$	0	0	0	+	.
$\left(-\frac{1}{2} \mid 0\right)$	0	0	+	0	
$\left(-\frac{3}{2} \mid -1\right)$	0	+	0	0	

(48)

Таблица 1

$\downarrow \rightarrow$	$1 < n_q < 2$	$2 < n_q < 3$	$3 < n_q < 4$
f	$(14-5n_q)/72$	$(n_q+6)/144$	$(11n_q-28)/80$
\tilde{b}^2	$3/2$	2	$5/2$
$\lambda_{i=k} (= \lambda)$	$-1/2$	$-1/3$	$-1/4$
$\lambda_{i \neq k}$	$-7/18$	$-1/27$	$1/4$
f_c^{-1}	13	17	$21/2$
$ \lambda /\tilde{b}^2 f_c$	$13/3$	$17/6$	$21/10$
Область	$22/13 < n_q < 2$	$42/17 < n_q < 3$	$68/21 < n_q < 4$

Безразмерные недиагональные константы взаимодействия вычисляем по той же схеме, что и диагональные:

$$\lambda_{1,2} = \lambda_{2,1} = \frac{1}{b^2} \sum_{\alpha,\beta} b_\alpha^2 b_\beta^2 S_{\alpha,\beta}^{(1,2)} = \frac{1}{4}, \quad (49)$$

где использованы спиновые коэффициенты векторного сложения (44).

Заметим, что, в отличие от двух других случаев, полученная вершинная часть $\lambda_{i \neq k}$ оказалась положительной.

Вычисление остальных недиагональных матриц, соответствующих аномальным средним $\langle \hat{a}_{k\uparrow} \hat{a}_{n\downarrow} \rangle$ при $k \neq n$, приводит к тем же результатам (47) и (48).

5.4. Список результатов для всей области $1 < n_q < 4$

Все результаты, касающиеся сверхпроводимости q -электронов, сведены в табл. 1.

В табл. 1 величины \tilde{b}^2 определены как суммы неповторяющихся квадратов спиновых коэффициентов векторного сложения. В предпоследней строке собраны безразмерные коэффициенты, входящие в определение константы БКШ. В последней строке определены интервалы существования сверхпроводимости, вычисленные для симметричной энергетической плотности электронных состояний.

6. СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ ВЫСОКОСПИНОВЫХ СОСТОЯНИЙ (ДВУМЕРНЫЙ СЛУЧАЙ sp^2)

Вычисления безразмерных констант для случая перекрытия электронных $2s$ - и $2p_{x,y}$ -оболочек, когда мы имеем дело с шестиэлектронными системами, происходят по той же схеме, что и для восьмиэлектронной системы.

6.1. Сверхпроводимость в области $1 < n_t < 2$

Для построения аномальной собственно-энергетической части каждому переходу необходимо поставить в соответствие обратный переход со всеми измененными знаками проекций спинов. Принцип построения матрицы аномальной собственно-энергетической части определяется знаками отличных от нуля вершинных частей, изображенных на рис. 2а:

$$S^{(1,1)}(\alpha, \beta) = \begin{array}{c|cccc} 1 \uparrow 1 \downarrow - & (1-, 2- | 2-) & (T_{1,2} | 2+) & (1-, 3- | 3-) & (T_{1,3} | 3+) \\ \hline (2+ | 1+, 2+) & 0 & - & 0 & 0 \\ (2- | T_{1,2}) & - & + & 0 & 0 \\ (3+ | 1+, 3+) & 0 & 0 & 0 & - \\ (3- | T_{1,3}) & 0 & 0 & - & + \end{array} \quad (50)$$

Эта матрица имеет блочный вид. Две матрицы Q_n не отличаются друг от друга, $\hat{Q}_n = \hat{W}_2$, где матрица \hat{W}_2 определена в (22b).

Остальные три матрицы $\langle \hat{a}_{k\uparrow} \hat{a}_{n\downarrow} \rangle$ при $k = n$, диагональные по нижним кристаллическим индексам, имеют аналогичный вид.

С помощью полученной матрицы $S^{(1,1)}$ вычисляем безразмерную константу λ :

$$\lambda = \frac{1}{b^2} \sum_{k,p} b_k^2 b_p^2 S_{k,p} = -\frac{1}{2}, \quad b^2 = \sum_{k=1,2} b_k^2. \quad (51)$$

По причине равенства матриц \hat{Q}_1 и \hat{Q}_2 здесь суммирование проводится только по двум первым индексам и используются только два разных коэффициента векторного сложения: $b_1 = 1$, $b_2 = 1/\sqrt{2}$.

Таким образом, мы получили тот же результат, что и для n_q -электронов.

Концевой множитель f есть линейная функция электронной концентрации n_t : $f = a + bn_t$, где коэффициенты a и b подбираются таким образом, чтобы для целых значений n_t величина f была равна обратной кратности вырождения.

В нашем случае, когда $1 < n_t < 2$, согласно этому определению,

$$f_t = \frac{n_t - 1}{9} + \frac{2 - n_t}{6} = \frac{4 - n_t}{18}. \quad (52)$$

Как следует из уравнения состояния, записанного для интервала $1 < n_q < 2$,

$1 \uparrow 2 \downarrow -$	$(1-, 2- 1-)$	$(T_{1,2} 1+)$	$(2-, 3- 3-)$	$(T_{2,3} 3+)$	
$S_{\alpha,\beta}^{1,2} =$	$(2+ 1+, 2+)$	0	0	0	0
	$(2- T_{1,2})$	0	+	0	0
	$(3+ 1+, 3+)$	0	0	0	-
	$(3- T_{1,3})$	0	0	-	0

(54)

Вычисление остальных шести недиагональных матриц, соответствующих аномальным средним $\langle \hat{a}_{k\uparrow} \hat{a}_{n\downarrow} \rangle$ при $k \neq n$, приводит к тем же результатам.

Безразмерные недиагональные константы взаимодействия вычисляем по той же схеме, что и диагональные:

$$\lambda_{1,2} = \lambda_{2,1} = \frac{1}{b^2} \sum_{\alpha,\beta} b_\alpha^2 S_{\alpha,\beta}^{(1,2)} b_\beta^2 = -\frac{1}{4}, \quad (55)$$

$$b^2 = \sum_{\alpha} b_\alpha^2.$$

Здесь суммирование проводится по четырем возможным переходам и используются четыре коэффициента векторного сложения:

$$b_1 = -b_3 = 1, \quad b_2 = -b_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}. \quad (56)$$

6.2. Сверхпроводимость в области $2 < n_t < 3$

В случае $2 < n_t < 3$ необходимо рассмотреть переходы между двухчастичными состояниями со спином 1 и трехчастичными состояниями со спином $3/2$.

В случае сильной кубической анизотропии шесть

$$n_t = 1 + 9f_t \sum_{\mathbf{p}} n_F(\xi_{\mathbf{p}}), \quad \xi_{\mathbf{p}} = fb^2 t_{\mathbf{p}} - \mu, \quad (53)$$

$$b^2 = \sum_{\alpha} b_\alpha^2.$$

В точке перехода, где обращается в нуль химический потенциал μ , величина обратного значения концевого множителя равна среднеарифметической кратности вырождения между крайними точками выделенного интервала изменения концентрации электронов: $(f_c)^{-1} = 15/2$.

Точно таким же способом могут быть построены вершинные части, соответствующие аномальным средним, которые недиагональны по кристаллическим индексам.

Для определенности рассмотрим матрицу $\langle \hat{a}_{1\uparrow} \hat{a}_{2\downarrow} \rangle$:

низших двухчастичных высокоспиновых состояний имеют спин $S = 1$:

$$\hat{a}_{k\sigma}^\dagger \hat{a}_{n\sigma}^\dagger |0\rangle \quad (S^z = \pm\sigma),$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\hat{a}_{k\uparrow}^\dagger \hat{b}_{n\downarrow}^\dagger + \hat{a}_{k\downarrow}^\dagger \hat{b}_{n\uparrow}^\dagger \right) |0\rangle \quad (S^z = 0), \quad (57)$$

где кристаллические индексы k и n пробегает четыре значения таким образом, чтобы выполнялось условие $k > n$. Эти состояния резонируют с четырьмя трехчастичными состояниями с полным спином $3/2$ ($k > n > m$):

$$\hat{a}_{k\sigma}^\dagger \hat{a}_{n\sigma}^\dagger \hat{a}_{m\sigma}^\dagger |0\rangle, \quad \left(S^z = \frac{3}{2}\sigma \right), \quad (58a)$$

$$\frac{1}{\sqrt{3}} \left(\hat{a}_{k\uparrow}^\dagger \hat{a}_{n\uparrow}^\dagger \hat{a}_{m\downarrow}^\dagger + \hat{a}_{k\uparrow}^\dagger \hat{a}_{n\downarrow}^\dagger \hat{a}_{m\uparrow}^\dagger + \hat{a}_{k\downarrow}^\dagger \hat{a}_{n\uparrow}^\dagger \hat{a}_{m\uparrow}^\dagger \right) |0\rangle$$

$$\left(S^z = \frac{1}{2} \right), \quad (58b)$$

$$\frac{1}{\sqrt{3}} \left(\hat{a}_{k\downarrow}^\dagger \hat{a}_{n\downarrow}^\dagger \hat{a}_{m\uparrow}^\dagger + \hat{a}_{k\downarrow}^\dagger \hat{a}_{n\uparrow}^\dagger \hat{a}_{m\downarrow}^\dagger + \hat{a}_{k\uparrow}^\dagger \hat{a}_{n\downarrow}^\dagger \hat{a}_{m\downarrow}^\dagger \right) |0\rangle$$

$$\left(S^z = -\frac{1}{2} \right). \quad (58c)$$

Для построения аномальной собственно-энергетической части каждому переходу необходимо поставить в соответствие обратный переход со всеми

измененными знаками проекций спинов. Затем используем общие правила нахождения отличных от нуля матричных элементов. В результате находим

$$\hat{S}_{\alpha,\beta}^{1,1} = \begin{array}{c|ccc} & 1 \uparrow 1 \downarrow - \rangle & \left(-\frac{3}{2}(1,2,3|-1)\right) & \left(-\frac{1}{2}(1,2,3|0)\right) & \left(\frac{1}{2}(1,2,3|1)\right) \\ \hline \left(1(2,3)|\frac{3}{2}(1,2,3)\right) & & 0 & 0 & - \\ \left(0(2,3)|\frac{1}{2}(1,2,3)\right) & & 0 & - & + \\ \left(-1(2,3)|-\frac{1}{2}(1,2,3)\right) & & - & + & 0 \end{array} \quad (59)$$

Все ненулевые матричные элементы находим по общим правилам.

Далее вычисляем безразмерную константу λ :

$$\lambda = \frac{1}{b^2} \sum_{\alpha,\beta} b_\alpha^2 b_\beta^2 S_{\alpha,\beta} = -\frac{1}{3}, \quad b^2 = \sum_{\alpha} b_\alpha^2, \quad (60)$$

где использованы спиновые коэффициенты векторного сложения

$$b_1 = 1, \quad b_2 = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}, \quad b_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}. \quad (61)$$

Вычисление трех остальных матриц, диагональных по кристаллическому индексу, приводит к тем же результатам (59), (60).

Концевой множитель f есть линейная функция электронной концентрации n_t : $f = a + bn_t$, где коэффициенты a и b подбираются таким образом, чтобы для целых значений n_t величина f была равна обратной кратности вырождения.

В нашем случае, когда $2 < n_t < 3$, согласно этому определению

$$f = \frac{n_t - 2}{4} + \frac{3 - n_t}{9} = \frac{5n_t - 6}{36}.$$

Как следует из уравнения состояния, записанного для интервала $2 < n_t < 3$:

$$n_t = 2 + 4f \sum_{\mathbf{p}} n_F(\xi_{\mathbf{p}}), \quad \xi_{\mathbf{p}} = fb^2 t_{\mathbf{p}} - \mu, \quad (62)$$

$$b^2 = \sum_{\alpha} b_\alpha^2.$$

В точке перехода, где обращается в нуль химический потенциал μ , величина обратного значения концевого множителя $(f_c)^{-1}$ равна среднеарифметической кратности вырождения между крайними точками выделенного интервала изменения концентрации электронов: $(f_c)^{-1} = 13/2$.

Точно таким же способом могут быть построены вершинные части, соответствующие аномальным

матрицу, диагональную по кристаллическим индексам:

гриновским функциям, которые недиагональны по кристаллическим индексам.

Рассмотрим, например, таблицу, отвечающую матрицам $\langle \hat{a}_{2\uparrow} \hat{a}_{1\downarrow} \rangle$:

$$\hat{S}_{\alpha,\beta}^{(1,2)} = \frac{1 \uparrow 1 \downarrow - \rangle}{(1,3|1,2,3)} \left| \begin{array}{c} (1,2,3|2,3) \\ \hat{V} \end{array} \right. \quad (63)$$

В этой матрице наблюдаются совпадения только для трехчастичных состояний $S^z(1,2,3)$, что соответствует появлению отталкивательных вершинных частей (со знаком «плюс»). Таким образом, имеем матрицу \hat{V} ,

$$\hat{V} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (64)$$

Безразмерные недиагональные константы взаимодействия вычисляем по той же схеме, что и диагональные:

$$\lambda_{1,2} = \lambda_{2,1} = \frac{1}{b^2} \sum_{\alpha,\beta} b_\alpha^2 b_\beta^2 S_{\alpha,\beta}^{(1,2)} = \frac{2}{9}. \quad (65)$$

Заметим, что, как и для области $3 < n_q < 4$, полученная вершинная часть $\lambda_{i \neq k}$ оказалась положительной.

Вычисление остальных недиагональных матриц, соответствующих аномальным средним $\langle \hat{a}_{k\uparrow} \hat{a}_{n\downarrow} \rangle$ при $k \neq n$, приводит к тем же результатам (64) и (65).

6.3. Список результатов для всей области $1 < n_t < 3$

Все результаты, обсужденные в разд. 6, приведены в табл. 2.

Таблица 2

$\downarrow \rightarrow$	$1 < n_t < 2$	$2 < n_t < 3$
f	$(4 - n_t)/18$	$(5n_t - 6)/36$
\tilde{b}^2	$3/2$	2
$\lambda_{i=k}(= \lambda)$	$-1/2$	$-1/3$
$\lambda_{i \neq k}$	$-1/4$	$2/9$
f_c^{-1}	$15/2$	$13/2$
$ \lambda /\tilde{b}^2 f_c$	$5/2$	$13/2$
Область	$8/5 < n_t < 2$	$30/13 < n_t < 3$

7. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Уравнения сверхпроводимости (14)–(16) вместе с численными величинами, которые собраны в табл. 1, 2, становятся вполне определенной системой уравнений при заданных параметрах, определяющих свойства нормального металла: размерах кристаллической решетки, значениях интегралов перескока и относительных значениях величин энергии $2s$ - и $2p$ -состояний. Основные результаты настоящей работы основаны на предположении о том, что энергия электрон-электронного взаимодействия, отнесенного к одной и той же ячейке, является наибольшим энергетическим параметром и считается бесконечной. Основной качественный результат состоит в том, что, начиная с некоторого конечного значения, сверхпроводимость должна существовать внутри каждого целочисленного интервала концентраций.

Полученные уравнения можно использовать для сравнения с экспериментальными данными на металлических соединениях на основе графита (GICs — graphite intercalation compounds) [12]. Соединения с весьма малым перенесенным зарядом, такие как $\text{Li}^+\text{C}_8^{-1/8}$, не являются сверхпроводниками. Соединения типа $\text{Na}^+\text{C}_2^{-1/2}$ с половинным переносом заряда имеют T_c порядка нескольких градусов, в то время как соединение $\text{Ca}^{2+}\text{C}_6^{-1/3}$ имеет $T_c = 11.5\text{K}$.

Существуют также сверхпроводящие кремниевые соединения $(\text{Na}, \text{Ba})_x\text{Si}_{146}$ [13], Si_2H_6 [14], которые следовало бы рассмотреть с учетом сильных электрон-электронных корреляций.

Эти примеры, вместе с оценкой (1), указывают на возможность применения предлагаемой теории.

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках государственного задания № 2.1947.2011 по теме НИР Г306.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика. Нерелятивистская теория*, § 69, Физматлит, Москва (2002).
2. R. G. Parr, D. P. Crag, and I. G. Ross, *J. Chem. Phys.* **18**, 1561 (1950).
3. Z. Vardeny and J. Tauc, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1844 (1985).
4. T. O. Wehling, E. Şaşboğlu, C. Fridrich et al., *Phys. Rev. Lett.* **106**, 236805 (2011).
5. А. А. Левин, *Введение в квантовую химию твердого тела*, «Химия», Москва (1974). А. А. Levin *Solid State Quantum Chemistry*, Mc Graw-Hill, New York (1977).
6. R. O. Zaitsev, *Phys. Lett. A* **134**, 199 (1988).
7. Р. О. Зайцев, *Письма в ЖЭТФ* **94**, 224 (2011).
8. Р. О. Зайцев, *Письма в ЖЭТФ* **95**, 422 (2012).
9. Л. П. Горьков, *ЖЭТФ* **34**, 735 (1958).
10. Р. О. Зайцев, *ЖЭТФ* **140**, 984 (2011).
11. Г. Гельман, *Квантовая химия*, НТИ НКТП, Москва-Ленинград (1937).
12. M. Sütherland, N. Doiron-Leyrand, L. Taillefer et al., *Phys. Rev. Lett.* **98**, 067003 (2007).
13. H. Kawaji, H. Horie, S. Yamanaka et al., *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1427 (1995).
14. J. A. Flores-Livas, M. Amsler, T. J. Lenovsky et al., *Phys. Rev. Lett.* **108**, 117004 (2012).