

# РЕКОНСТРУКЦИЯ ЗОНЫ ПРОВОДИМОСТИ В МЕТАЛЛИЧЕСКОМ СЕРОВОДОРОДЕ

Н. А. Кудряшов, А. А. Кутуков, Е. А. Мазур\*

Национальный исследовательский ядерный университет «Московский инженерно-физический институт»  
115409, Москва, Россия

Поступила в редакцию 2 марта 2016 г.

Обобщенная теория нормальных свойств металла на случай особых свойств электронной зоны конечной ширины для электрон-фононных систем с непостоянной плотностью электронных состояний используется для изучения нормального состояния фазы  $\text{SH}_3$  сероводорода под давлением 225 ГПа и при температуре 200 К. Рассчитываются частотная зависимость действительной  $\text{Re}\Sigma(\omega)$  и мнимой  $\text{Im}\Sigma(\omega)$  частей собственно-энергетической части функции Грина электрона  $\Sigma(\omega)$ , а также плотность электронных состояний  $N(\varepsilon)$  стабильной орторомбической структуры  $Im-3m$  сероводорода  $\text{SH}_3$  при давлении  $P = 225$  ГПа, перенормированная сильным электрон-фононным взаимодействием. Установлено, что примыкающая к уровню Ферми часть электронной зоны проводимости фазы  $\text{SH}_3$  сероводорода в результате перенормировки испытывает реконструкцию в виде ряда карманов со значениями энергетической ширины, составляющими доли характерных фононных энергий системы.

DOI: 10.7868/S0044451016090133

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] обнаружен переход в сверхпроводящее состояние металлической фазы сероводорода под давлением порядка 170 ГПа при  $T_c = 190$  К ( $-83^\circ\text{C}$ ). В работе [2] был обнаружен переход в сверхпроводящее состояние металлической фазы сероводорода под давлением порядка 170 ГПа при  $T = 203$  К. Идея постановки эксперимента [1, 2] основана на теоретических работах по исследованию свойств металлического водорода, в которых предсказана высокая критическая температура  $T_c \sim 200\text{--}400$  К [3, 4]. В [5] исследованы методом *ab initio* свойства металлического водорода, а также было показано, что подобная фаза водорода может быть метастабильна. Находясь в металлической фазе, водород может проявлять сверхпроводящие свойства при комнатной или даже более высокой температуре с формированием куперовских электронных пар в металлическом водороде [3–5]. Высокое значение  $T_c$  в сероводороде под давлением [1, 2] является свойством исключительно электрон-фононной системы. Наличие изотопического эффекта и эффекта Мейснера в фазе сероводорода, образованной при

давлении порядка 170 ГПа, экспериментально показано в работах [1, 2]. Основным кандидатом на роль сверхпроводящей фазы в [1] рассматривалось соединение со стехиометрией  $\text{SH}_3$  и симметрией  $Im-3m$ . В [6] наряду с соединениями  $\text{SH}_n$  ( $n \leq 3$ ) была найдена фаза  $\text{SH}_2$ , имеющая симметрию  $I4/mmm$ , для которой рассчитаны электронные и фононные спектры, а также плотности электронных и фононных состояний в интервале давлений 100–225 ГПа. В [6–12] показано, что основными кандидатами на роль сверхпроводящей фазы являются соединения со стехиометрией  $\text{SH}_3$  и  $\text{SH}_2$ .

Квантовополевая теория электронных свойств нормального состояния кристалла, а также теория Элиашберга сверхпроводящего состояния [13, 14] базируются на основополагающей работе Мигдала [15] основного состояния кристалла, не учитывающей факт возможного изменения плотности электронных состояний. При рассмотрении свойств ЭФ-системы сероводорода критически важно принимать в расчет факт резких изменений плотности электронных состояний на энергетических масштабах, соизмеримых с характерной энергией фононов, а также конечность ширины электронной зоны. В [16] показано, что если учесть конечность ширины электронной зоны  $D$ , то реконструкция ферми-поверхности возникает при  $\lambda > 1$  в рамках стандартного рассмотрения электрон-фононного

\* E-mail: eugen\_mazur@mail.ru

взаимодействия, основанного на значительном различии электронных энергий (порядка  $D$ ) и характерных фоновых частот  $\omega_D \ll D$ . В [17] результаты расчетов работы [16] подверглись проверке и получили подтверждение. В коллективной монографии [18] обсуждается данный эффект и содержится анализ работ, посвященных эффекту перестройки электронной зоны проводимости при самосогласованном учете сильного электрон-фононного взаимодействия в условиях «голового» электронного спектра, содержащего электронные зоны конечной ширины вблизи уровня Ферми. Однако в настоящее время авторам данной работы не известно ни одного расчета описанного эффекта реконструкции электрон-фононным (ЭФ) взаимодействием в реальных материалах.

По-видимому, сероводород под давлением представляет собой идеальный материал для проявления обсуждаемого эффекта поляронной реконструкции электронных зон. Это связано с тем, что в металлическом сероводороде происходит совпадение и наложение роли трех ключевых факторов: конечности ширины электронной зоны проводимости одновременно с резкими изменениями плотности состояний в такой зоне, очень большой энергии фононов  $\hbar\omega_{ph} \sim 0.25$  эВ, связанной с коллективными колебаниями квазидвумерного металлического водорода, стабилизированного подрешеткой серы, а также существенно превышающей единицу константы электрон-фононной связи  $\lambda \sim 2.2$ . Исключительно сильная электрон-фононная связь  $\lambda > 1$  в металлическом сероводороде возникает благодаря отсутствию электронных оболочек в протонах. Именно в силу перечисленных трех факторов в металлическом сероводороде следует ожидать кардинальной перестройки электронного спектра сильным электрон-фононным взаимодействием.

## 2. ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА СТРУКТУРЫ $\text{SH}_3$ , НЕ ПЕРЕНОРМИРОВАННЫЕ ЭЛЕКТРОН-ФОНОННЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

Структура  $\text{SH}_3$  сероводорода (рис. 1) рассматривается [6–12] как один из двух основных претендентов на фазу, ответственную за сверхпроводимость в экспериментах [1, 2], наряду с сосуществующей с  $\text{SH}_3$  метастабильной фазой  $\text{SH}_2$ .

В [7] были проведены расчеты электронных и фоновых свойств этой фазы при давлении  $P = 225$  ГПа. Квадратная элементарная ячейка этой структуры имеет симметрию  $Im-3m$ .

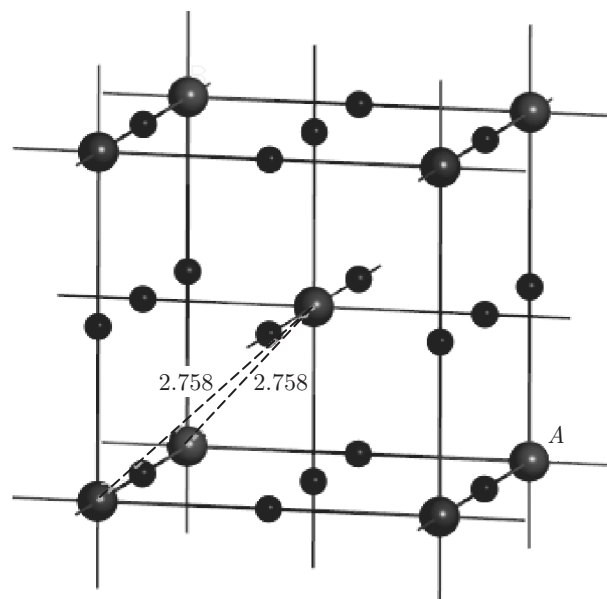


Рис. 1. Исследуемая структура  $\text{SH}_3$ . Атомы серы представлены большим размером. Приведен рисунок из работы [7]

Из работы [7] следует, что для плотности числа электронных состояний  $\text{SH}_3$  при представленном значении давления уровень Ферми всегда находится на пике электронной DOS. Представленная в работе [7] энергетическая зонная структура электронов  $\text{SH}_3$ , а также плотность числа электронных состояний  $\text{SH}_3$  [7], так же как и аналогичные расчеты, представленные в работах [9–12], являются зонными структурами, учитывающими идеальную кристаллическую решетку кристалла  $\text{SH}_3$  симметрии  $Im-3m$ , а также электрон-электронное взаимодействие с учетом эффектов обмена и корреляции. Тем не менее, данные расчетные зонные структуры  $\text{SH}_3$  симметрии  $Im-3m$  никак не учитывают эффекты перенормировки зонного электронного спектра сильным электрон-фононным взаимодействием. Из работы [7] для фоновой дисперсионной зависимости при значении давления  $P = 225$  ГПа следует, что при данном давлении спектр не содержит мнимых частот.

## 3. ПЕРЕНОРМИРОВКА ЭЛЕКТРОННОГО СПЕКТРА ЭЛЕКТРОН-ФОНОННЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

Опишем эффекты перенормировки электронного спектра в металлическом сероводороде фононами квантовополевыми методами, используя в самосогласованном виде эффекты перестройки комплекс-

ной собственно-энергетической части  $\Sigma(\omega)$  электронной функции Грина в сероводороде совместно с перестройкой плотности электронных состояний. Для мнимой части

$$\text{Im } \Sigma(\omega) = -\text{Im } Z(\omega)\omega + \text{Im } \chi(\omega)$$

собственно-энергетической части электронной функции Грина в [19–21] получено следующее выражение:

$$\begin{aligned} \text{Im } \Sigma(\omega) = & -\pi \int_0^\infty dz \alpha^2(z) F(z) \times \\ & \times \{ [N(\omega - z) + N(\omega + z)] n_B(z) + \\ & + N(\omega - z) f(z - \omega) + N(\omega + z) f(z + \omega) \}. \end{aligned} \quad (1)$$

Выражение для действительной части

$$\text{Re } \Sigma(\omega) = [1 - \text{Re } Z(\omega)]\omega + \text{Re } \chi(\omega)$$

собственно-энергетической части функции имеет следующий вид [19–21]:

$$\begin{aligned} \text{Re } \Sigma(\omega) = & -P \int_0^\infty dz \alpha^2(z) F(z) \times \\ & \times \int_0^\infty dz' \left\{ f(-z') \left( -\frac{N(-z')}{z' + z + \omega} + \frac{N(z')}{z' + z - \omega} \right) + \right. \\ & \left. + f(z') \left( -\frac{N(-z')}{z' - z + \omega} + \frac{N(z')}{z' - z - \omega} \right) \right\}, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $n_B(z)$  — функция распределения Бозе,  $f(z')$  — функция распределения Ферми,  $Z(\omega)$  — комплексная перенормировка массы электрона,  $\chi(\omega)$  — комплексная перенормировка химического потенциала. В (1) и (2) ренормализованная ЭФ-взаимодействием плотность электронных состояний  $N(z')$  выражается через голую плотность электронных состояний  $N_0(\xi)$ :

$$N(z') = -\frac{1}{\pi} \int_{-\mu}^\infty d\xi' N_0(\xi') \text{Im } g_R(\xi', z'). \quad (3)$$

Такая плотность состояний  $N(z')$  не является симметричной (четной) функцией  $z'$ . В (3) выражение для  $\text{Im } g_R$  вычисляется по формуле

$$\text{Im } g_R(\xi, \varepsilon) = \frac{\text{Im } \Sigma(\varepsilon)}{[\varepsilon - \xi - \text{Re } \Sigma(\varepsilon)]^2 + [\text{Im } \Sigma(\varepsilon)]^2}, \quad (4)$$

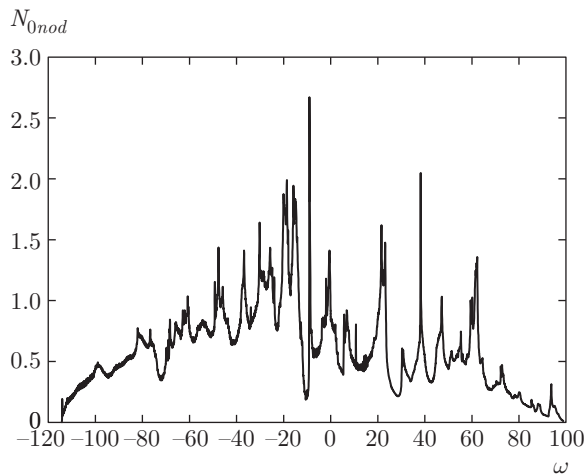
так что система (1)–(4) является нелинейной. Формулы (1)–(4) учитывают частотную зависимость (а

следовательно, и эффект конечности ширины электронной зоны) плотности электронных состояний  $N_0(\xi)$ . В формуле (3)  $g_R$  — запаздывающая электронная функция Грина,  $\alpha^2(z)F(z)$  — спектральная функция ЭФ-взаимодействия,  $N_0(\xi)$  представляет собой «голую» (не перенормированную ЭФ-взаимодействием) переменную плотность электронных состояний, определяемую следующим выражением:

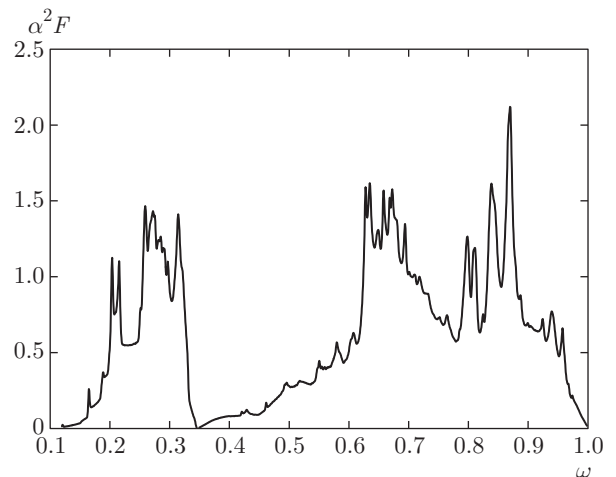
$$\int_{S(\xi)} \frac{d^2 \mathbf{p}'}{\nu_{\xi \mathbf{p}'}} d\xi = \int_{S(\xi)} N_0(\xi, \omega) d\xi$$

при энергии «голых» электронов  $\xi$ . Запись (1)–(4) предполагает усреднение по всем направлениям импульса, отвечающим энергетической поверхности  $\xi$ . Замена детального описания, зависящего от значений импульса в различных точках зоны Бриллюэна, закона дисперсии электронов на усредненную характеристику, такую как плотность электронных состояний, является хорошим приближением, позволяющим воспроизводить все наиболее важные черты поведения электрон-фононной системы. Записанная система уравнений «сохраняет» полное число электронов, поскольку, наряду с реконструкцией зон, одновременно описывает перенормировку действительной части химического потенциала, отвечающей сдвигу уровня Ферми за счет ЭФ-взаимодействия. При написании системы уравнений (1)–(4) мы исходили из справедливости «теоремы Мигдала» [15], согласно которой вершинными поправками за счет дополнительных фононных линий можно пренебречь, поскольку величина этих поправок мала с точностью до членов, определяемых той или иной степенью малого параметра  $\lambda \hbar \omega_D / E_{cond} \ll 1$ , где  $E_{cond}$  — ширина зоны проводимости. Получение в процессе решения системы (1)–(4) результатов, приводящих к нарушению малости параметра  $\lambda \hbar \omega_D / E_{cond}$ , могло бы свидетельствовать о нарушении теоремы Мигдала.

При формулировке математической модели, описываемой системой уравнений (1)–(4), мы также пренебрегли фононными «многохвостками» для вершин. Учет таких многохвосток приводит к появлению вкладов, отвечающих одновременному взаимодействию электрона с двумя и более фононами. Мы учли, что константа одновременного взаимодействия электрона с парой и более фононов крайне мала [22–24]. Последовательное же взаимодействие электронов с фононами, отвечающее учету вкладов от однохвостной вершины в произвольном порядке по степеням электрон-фононного взаимодействия, в данной работе учитывается,



**Рис. 2.** Безразмерная «голая» полная плотность электронных состояний в сероводороде  $\text{SH}_3$  при давлении 225 ГПа [7]. Частота  $\omega$  выражена в безразмерных единицах (в долях максимальной частоты фононного спектра)



**Рис. 3.** Спектральная функция электрон-фононного взаимодействия  $\alpha^2(\omega)F(\omega)$  в сероводороде  $\text{SH}_3$  при давлении 225 ГПа [7]. Частота  $\omega$  выражена в безразмерных единицах (в долях максимальной частоты фононного спектра)

поскольку решая уравнения (1)–(4) аналитически методом последовательных приближений и разлагая решение в ряд по степеням интеграла от спектральной функции ЭФ-взаимодействия  $\alpha^2(z)F(z)$  (иными словами, по степеням константы ЭФ-взаимодействия  $\lambda$ ), получаем, что как  $\text{Re}\Sigma(\omega)$ , так и  $\text{Im}\Sigma(\omega)$  содержат бесконечное число вкладов, отвечающих последовательному взаимодействию электрона с фононами в произвольном порядке.

При написании системы (1)–(4) перенормировка фононной функции Грина ЭФ-взаимодействием не проводилась. Как показано в работе Бровмана и Кагана [25], проведение такой перенормировки приводит к двойному учету вкладов ЭФ-взаимодействия в фононную функцию Грина и, как следствие, к появлению реально отсутствующих отрицательных фононных частот, что отвечает ложной неустойчивости решетки при значительном ЭФ-взаимодействии.

#### 4. МЕТОДЫ РАСЧЕТА И РЕЗУЛЬТАТЫ

В нелинейную систему интегральных уравнений (1)–(4), описывающих нормальное состояние металлического сероводорода, подставлялась «голая» не перенормированная электрон-фононным взаимодействием плотность электронных состояний сероводорода (рис. 2), полученная в работе [7] с безразмерным аргументом, выраженным в долях максимальной фононной частоты, а также спектральная функция электрон-фононного взаимодействия  $\alpha^2(z)F(z)$  (рис. 3) с безразмерным аргументом, так-

же выраженным в долях максимальной фононной частоты, составляющей для данной фазы сероводорода 0.214 эВ. Голая плотность электронных состояний не содержит в своем поведении «провалов» до нулевых значений при значениях энергии ниже уровня Ферми, несмотря на наличие полностью заполненных зон, лежащих по энергии ниже зоны проводимости. Это вытекает из того факта, что несмотря на перекрытие энергии этих зон между собой, в зоне Бриллюэна они располагаются в различных областях импульсного пространства. Из сравнения рис. 1а и рис. 1б из работы [7], а также рис. 2 видно, что зона проводимости располагается в пределах от  $-16$  до  $62$  безразмерных единиц энергии. Однако основной вклад в электронную плотность состояний зона проводимости вносит при значениях энергетического аргумента, лежащих в пределах от  $-4$  до  $+4$  безразмерных единиц энергии, т. е. в пределах энергетического интервала в один электронвольт как вверх, так и вниз от уровня Ферми. Факт неоднократного пересечения зоны проводимости и поверхности Ферми, хорошо видный на рис. 2 из работы [7], приводит к наличию многочисленных максимумов и минимумов, а следовательно, и особенностей Ван Хофа, у поверхностей Ферми. Незначительным вкладом в плотность состояний у поверхности от иных зон, располагающихся частично у поверхности Ферми, будем пренебрегать. При этом, как видим на рис. 1а из работы [7], при значениях энергии, лежащих ниже уровня Ферми, перекрытие зоны проводимости с лежащими ниже зонами является незначи-

тельным. Система уравнений, описывающих электронную структуру нормального состояния фазы  $\text{SH}_3$  сероводорода с сильным ЭФ-взаимодействием (1)–(4) решалась при давлении  $P = 225$  ГПа и температуре  $T = 200$  К методом последовательных приближений до достижения эффекта самосогласованности.

Спектральная функция электрон-фононного взаимодействия  $\alpha^2(z)F(z)$ , представленная на рис. 3, подобна виду плотности фононных состояний в данной фазе сероводорода, что совпадает с выводами [9–12]. При этом константа ЭФ-взаимодействия равна

$$\lambda = 2 \int_0^\infty d\omega \frac{\alpha^2(\omega)F(\omega)}{\omega} \approx 2.2,$$

что говорит о сильном ЭФ-взаимодействии в исследуемой фазе сероводорода. Основные черты представленной на рис. 3 спектральной функции ЭФ-взаимодействия  $\alpha^2(\omega)F(\omega)$  в сероводороде  $\text{SH}_3$  при давлении 225 ГПа, а также соответствующая константа ЭФ-взаимодействия  $\lambda \approx 2.2$  совпадают с аналогичными характеристиками из работ [9–12].

Для решения нелинейной системы интегральных уравнений (1)–(4) была написана программа численного моделирования электронной плотности состояний. Сходимость вычислений достигалась приблизительно после десятой итерации при заданном выборе шага вычислений порядка одной сотой. Сходимость итерационного процесса зависит от шага вычислений. При этом установлено, что изменение шага вычислений в два или три раза не влияет существенным образом на количество итераций для получения конечной картины электронной плотности состояний. Характерным фактором проведенных вычислений является зависимость скорости сходимости итерационного процесса от увеличения расчетной области для плотности электронных состояний.

Авторам не известны работы, в которых были бы получены перенормированные фононами плотности электронных состояний, определенные самосогласованным образом для каких-либо реальных веществ. На рис. 4 представлены результаты решения системы уравнений (1)–(4) для описанной выше  $\text{SH}_3$ -фазы металлического сероводорода для действительной составляющей  $\text{Re}\Sigma(\omega)$  собственно-энергетической части электронной функции Грина сероводорода, для мнимой составляющей  $\text{Im}\Sigma(\omega)$  в интервале безразмерной энергетической переменной от  $-10$  до  $+10$ , что отвечает наиболее

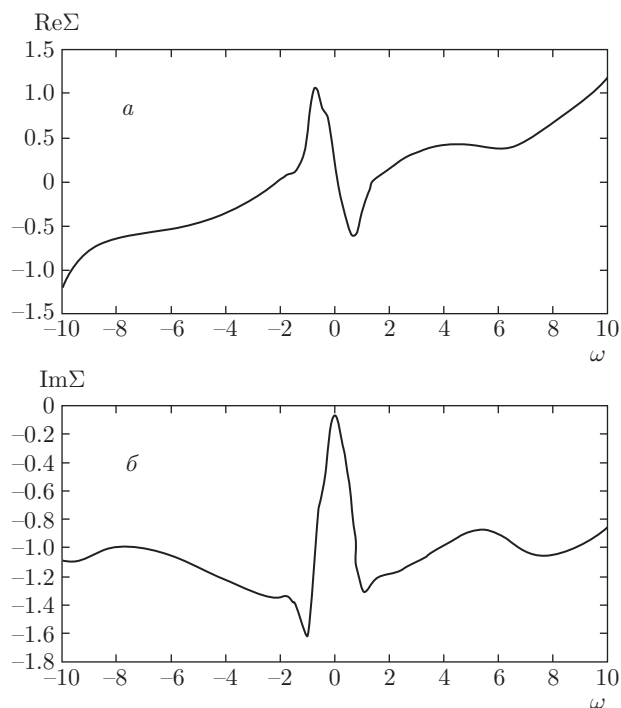


Рис. 4. Действительная  $\text{Re}\Sigma(\omega)$  (а) и мнимая  $\text{Im}\Sigma(\omega)$  (б) собственно-энергетические части электронной функции Грина электронов в фазе  $\text{SH}_3$  сероводорода. Оба графика представлены в диапазоне 2.14 электронвольт по обе стороны от уровня Ферми. Частота  $\omega$  выражена в безразмерных единицах (в долях максимальной частоты фононного спектра, составляющей для данной фазы сероводорода 0.214 эВ). Все результаты получены для давления  $P = 225$  ГПа и температуры  $T = 200$  К

интересной в отношении сверхпроводимости области энергии примерно от  $-2.14$  эВ до  $+2.14$  эВ.

На рис. 5 приведена часть реконструированной зоны проводимости (правая часть рисунка) при различных значениях параметра  $\lambda$  в сопоставлении с исходной голый плотностью электронных состояний. На рис. 5 видно, что часть зоны проводимости в сероводороде, отстоящая от уровня Ферми на величину порядка одного электронвольта, испытывает реконструкцию под влиянием множественного сильного взаимодействия с фононами. При этом наиболее интересная для возможного эффекта сверхпроводимости перестроенная часть зоны проводимости располагается в пределах энергетических интервалов порядка нескольких единиц характерной фононной энергии от энергии Ферми.

Такой эффект перестройки электронной зоны ранее обсуждался в работе [26], где эффект резкой реконструкции зоны сильным ЭФ-взаимодействием описывался полученными из микроскопических



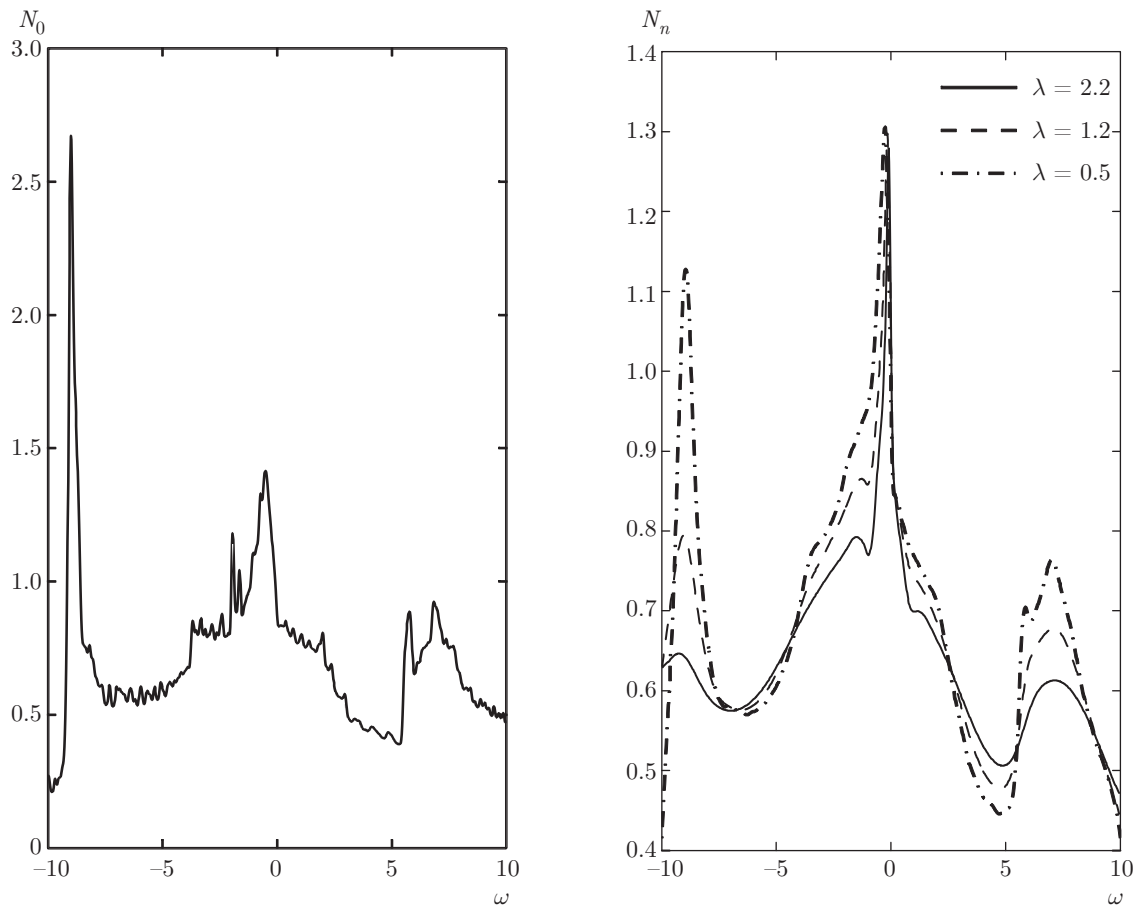
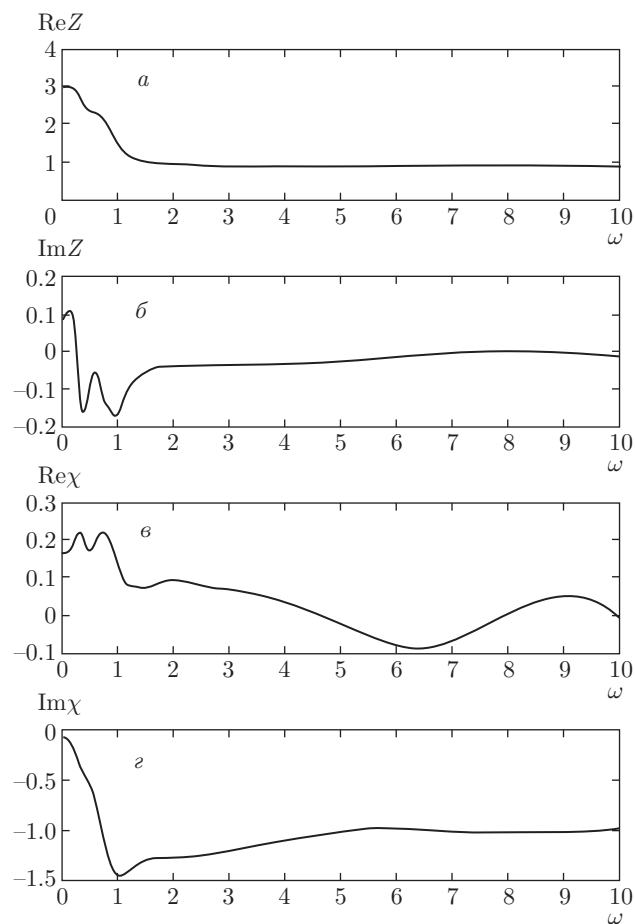


Рис. 5. Слева — «голая» плотность электронных состояний в зоне проводимости, справа — реконструированная ЭФ-взаимодействием плотность электронных состояний при различных значениях константы ЭФ-взаимодействия

строгих соображений факторами, напоминающими факторы Дебая–Уоллера. Настоящие расчеты полностью воспроизводят поляронные эффекты при множественном и сильном взаимодействии электронов с фононами. На рис. 6 представлены детальные результаты расчета для  $\text{SH}_3$ -фазы сероводорода величин  $\text{Re } z(\omega)$ ,  $\text{Im } Z(\omega)$ , описывающих действительную и мнимую части перенормированной массы электрона, а также расчеты для перенормированной сильным взаимодействием с фононами действительной  $\text{Re } \chi(\omega)$  и мнимой  $\text{Im } \chi(\omega)$  частей перенормировки химического потенциала  $\chi(\omega)$  вблизи уровня Ферми в интервале частот на энергетических расстояниях, не превышающих 10 характерных фононных энергий, принятых за единицу. Поведение плотности электронных состояний именно в этом интервале энергий отвечает наличию основных вкладов в плотность состояний в реконструированной зоне проводимости и является определяющим для проявления сверхпроводящих свойств материала.

На рис. 6 с учетом факта знакопеременного поведения  $\text{Im } Z(\omega)$  при малых частотах  $\omega < 2$  можно наблюдать эффект реконструкции части зоны проводимости, примыкающей к уровню Ферми, на серию энергетически узких электронных и дырочных «карманов», не перекрывающихся по энергии. Набор карманов, располагающихся по энергии на расстояниях в пределах единицы от уровня Ферми (рис. 6), составляет наиболее важную для сверхпроводимости часть зоны проводимости, реконструированной сильным ЭФ-взаимодействием.

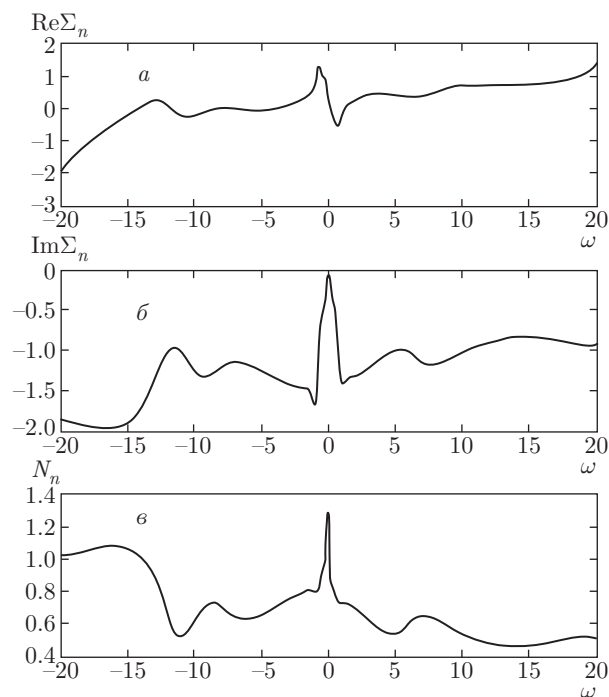
На рис. 7 представлены графики действительной  $\text{Re } \Sigma(\omega)$  и мнимой  $\text{Im } \Sigma(\omega)$  собственно-энергетических частей электронной функции Грина электронов в фазе  $\text{SH}_3$  сероводорода, а также перенормированная фононами плотность электронных состояний  $N(\omega)$  для зоны проводимости в более широком интервале от  $-20$  до  $+20$  безразмерной частоты  $\omega$ .



**Рис. 6.** Реконструированные параметры зоны проводимости металлического сероводорода в фазе SH<sub>3</sub> для действительной  $Re Z(\omega)$  (а) и мнимой  $Im Z(\omega)$  (б) частей перенормировки массы  $Z$  электронной функции Грина электронов в фазе SH<sub>3</sub> сероводорода. Ренормализованные электрон-фононным взаимодействием действительная  $Re \chi(\omega)$  (е) и мнимая  $Im \chi(\omega)$  (з) части перенормировки химического потенциала в сероводороде. Частота  $\omega$  выражена в безразмерных единицах (в долях максимальной частоты фононного спектра, составляющей для данной фазы сероводорода 0.214 эВ). Все результаты получены для давления  $P = 225$  ГПа и температуры  $T = 200$  К

### 5. ВЫВОДЫ

Получена плотность состояний электронного спектра металлического сероводорода в фазе SH<sub>3</sub> под давлением  $P = 225$  ГПа, отличающаяся от вычисленного голого электронного спектра без учета сильного ЭФ-взаимодействия, учитывающего лишь обменное и корреляционное ЭФ-взаимодействия в поле идеальной кристаллической решетки [6–10]. Для расчетов использовались реалистичные вычисленные с высокой точностью голые электронные и



**Рис. 7.** Действительная  $Re \Sigma(\omega)$  (а) и мнимая  $Im \Sigma(\omega)$  (б) части собственно-энергетической части электронной функции Грина электронов в фазе SH<sub>3</sub> сероводорода. Ренормализованная электрон-фононным взаимодействием плотность электронных состояний  $N(\omega)$  (е) в сероводороде в диапазоне 4.28 электронвольта по обе стороны от уровня Ферми. Частота выражена в безразмерных единицах (в долях максимальной частоты фононного спектра, составляющей для данной фазы сероводорода 0.214 эВ). Все результаты получены для давления  $P = 225$  ГПа и температуры  $T = 200$  К

фононные характеристики фазы SH<sub>3</sub> сероводорода для давления  $P = 225$  ГПа [7]. Самосогласованный учет непостоянства плотности электронных состояний в электронной зоне с одновременным учетом сильного электрон-фононного взаимодействия приводит к возможности многофононных переходов электронов в существенной ширине электронной зоны проводимости, в отличие от обычно рассматриваемого случая с квантовыми переходами электронов в пределах слоя толщиной  $\omega_D$  у поверхности Ферми. Обнаружено, что электронная зона проводимости  $E_{cond}$  при  $T = 200$  К в результате перенормировки сильным электрон-фононным взаимодействием  $\lambda \sim 2.2 > 1$  испытывает реконструкцию, так что характерная ширина возникающих карманов становится одного порядка по величине с характерной фононной энергией  $\hbar\omega_D$ . При этом параметр малости  $\lambda\hbar\omega_D/E_{cond}$  в теории Мигдала  $\lambda\hbar\omega_D/E_{cond}$  [15] существенно

возрастает, но не приобретает значения порядка единицы, поскольку суммарная ширина реконструированной зоны проводимости, состоящей из ряда перекрывающихся по энергии карманов, остается значительно большей максимальной фононной энергии. Возрастание параметра малости в электрон-фононной системе в фазе  $\text{SH}_3$  сероводорода при давлении  $P \sim 225$  ГПа свидетельствует о приближении системы к точке нарушения теоремы Мигдала в данной фазе сероводорода, поскольку результаты работы Мигдала [15] базировались на существовании малого параметра  $\lambda\hbar\omega_D/E_{cond} \ll 1$ . Справедливость неравенства  $\lambda\hbar\omega_D/E_{cond} \ll 1$  для материалов, рассматривавшихся на момент написания статьи [15], была неоспоримой. Однако сочетание трех факторов: конечности (не экстремально большая величина) ширины электронной зоны проводимости с одновременными в высшей степени резкими изменениями (особенностями Ван Хова) электронной плотности состояний в такой зоне, весьма значительной характерной энергии фононов, составляющей величину порядка четверти электронвольта, а также существенно превышающей единицу константы электрон-фононной связи в фазе  $\text{SH}_3$  сероводорода под давлением — приводит к кардинальной перестройке электронного спектра, приводящей к ослаблению предположений, на которых была основана работа [15].

Кроме того, при выполнении данной работы нами обнаружен эффект реконструкции перенормированной сильным ЭФ-взаимодействием зоны проводимости фазы сероводорода (рис. 5) с появлением серии энергетически узких карманов, перекрывающихся по энергии и составляющих в совокупности часть реконструированной зоны проводимости. При этом полная ширина реконструированной зоны проводимости, состоящей из ряда перекрывающихся по энергии карманов, составляет примерно 8 максимальных фононных частот (рис. 5). Этот факт изменяет параметр малости в теории электрон-фононных систем до значений  $\lambda\hbar\omega_D/E_{cond} \sim 0.25$ , что по-прежнему предоставляет возможность пренебрегать фононными поправками к однохвостной вершине в соответствии с [15].

В результате проведенного последовательного и самогласованного рассмотрения перенормировки электронного спектра в фазе  $\text{SH}_3$  сероводорода сильным  $\lambda \approx 2.2$  ЭФ-взаимодействием мы установили, что сероводород в фазе  $\text{SH}_3$  при давлении  $P \sim 225$  ГПа и при температуре  $T = 200$  К представляет собой металл с сильными неадиабатическими эффектами, в котором характерная фононная частота

$\hbar\omega_D$  является величиной одного порядка с характерной шириной энергетических карманов реконструированной электронной зоны проводимости, перенормированной сильным  $\lambda \approx 2.2$  ЭФ-взаимодействием, так что  $\hbar\omega_D \sim E_{cond}$  в каждом из таких карманов.

Таким образом, фаза  $\text{SH}_3$  с симметрией кристаллической решетки  $Im-3m$  сероводорода — один из двух основных кандидатов, ответственных за сверхпроводящие свойства металлического сероводорода — является веществом, расчет сверхпроводящих свойств которого следует вести методами обобщенной теории Элиашберга, учитывающей конечность ширины электронной зоны. Сверхпроводимость в такой фазе сероводорода не может рассматриваться с помощью стандартных решений уравнения Элиашберга [27–33], соответствующих бесконечной ширине электронной зоны и не учитывающих резкий характер вариации голой электронной плотности состояний, а также сильную перенормировку электронной плотности состояний фононами, ведущую к резкой перенормировке как ширины, так и качественной структуры зоны проводимости. Нормальное состояние в фазе сероводорода и сверхпроводимость в таком веществе следует рассматривать с помощью обобщенной теории Элиашберга [19, 20], развитой первоначально для рассмотрения нормальных и сверхпроводящих свойств купратов, но полностью применимой для рассмотрения свойств других веществ с электронной зоной конечной ширины, сильным электрон-фононным взаимодействием, электрон-дырочной неэквивалентностью.

Обнаружен эффект реконструкции зоны проводимости на серию перекрывающихся по энергии карманов с ширинами, резко уступающими по величине характерным фононным энергиям системы. Расчет сверхпроводящих свойств такой системы подзон вблизи уровня Ферми в сероводороде следует проводить с возможным учетом роли неадиабатических поправок [34].

Авторы благодарят Ю. Кагана за глубокое и стимулирующее обсуждение данной работы. Авторы выражают благодарность Н. Н. Дегтяренко за предоставление результатов расчетов голых электронного и фононного спектров исследуемой фазы сероводорода. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-11-00258).

## ЛИТЕРАТУРА

1. A. P. Drozdov, M. I. Erements, and I. A. Troyan, arXiv:1412.0460.



2. A. P. Drozdov, M. I. Eremets, I. A. Troyan, V. Ksenofontov, and S. I. Shylin, *Nature* **525**, 73 (2015).
3. E. P. Wigner and H. B. Huntington, *J. Chem. Phys.* **3**, 764 (1935).
4. N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. Lett.* **21**, 1748 (1968).
5. Ю. Каган, Е. Г. Бровман, *УФН* **105**, 777 (1971).
6. Н. Н. Дегтяренко, Е. А. Мазур, *ЖЭТФ* **148**, 289 (2015).
7. Н. Н. Дегтяренко, Е. А. Мазур, *ЖЭТФ* **148**, 1215 (2015).
8. N. Bernstein, C. S. Hellberg, M. D. Johannes, and I. I. Mazin, *Phys. Rev. B* **91**, 060511 (2015).
9. D. A. Papaconstantopoulos, B. M. Klein, M. J. Mehl, and W. E. Pickett, *Phys. Rev. B* **91**, 184511 (2015).
10. Ion Errea, Matteo Calandra, Chris J. Pickard, Joseph Nelson, Richard J. Needs, Yinwei Li, Hanyu Liu, Yunwei Zhang, Yanming Ma, and Francesco Mauri, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 157004 (2015).
11. José A. Flores-Livas, Antonio Sanna, and E. K. U. Gross, arXiv:1501.06336.
12. Ryosuke Akashi, Mitsuaki Kawamura, Shinji Tsuneyuki, Yusuke Nomura, and Ryotaro Arita, *Phys. Rev. B* **91**, 224513 (2015).
13. Г. М. Элиашберг, *ЖЭТФ* **38**, 996 (1969).
14. Г. М. Элиашберг, *ЖЭТФ* **39**, 1437 (1960).
15. А. Б. Мигдал, *ЖЭТФ* **34**, 1438 (1958).
16. А. С. Александров, В. Н. Гребенев, Е. А. Мазур, *Письма в ЖЭТФ* **45**, 357 (1987).
17. F. Dogan and F. Marsiglio, *Phys. Rev. B* **68**, 165102 (2003).
18. F. Marsiglio and J. P. Carbotte, in: *Superconductivity, Vol. 1: Conventional and Unconventional Superconductors*, ed. by K. H. Bennemann and J. B. Ketterson, Springer, Berlin–Heidelberg (2008).
19. Е. А. Мазур, Ю. Каган, *ЖЭТФ* **148**, 275 (2015).
20. Е. А. Мазур and Yu. Kagan, *J. Supercond. Novel Magnet.* **26**, 1163 (2013).
21. Е. А. Мазур, *Europhys. Lett.* **90**, 47005 (2010).
22. P. Vogl, *Phys. Rev. B* **13**, 694 (1976).
23. G. P. Alldredge and F. J. Blatt, *Ann. Phys. (New York)* **45**, 191 (1967).
24. Е. А. Мазур, *Письма в ЖЭТФ* **43**, 381 (1986).
25. Е. Бровман, Ю. Каган, *ЖЭТФ* **52**, 557 (1967).
26. А. С. Александров, Е. А. Мазур, *ЖЭТФ* **96**, 1773 (1989).
27. S. Engelsberg and J. R. Schriffer, *Phys. Rev.* **131**, 993 (1963).
28. D. G. Scallapino, *Superconductivity*, ed. by R. D. Parks, Dekker, New York, Vol. 1 (1969).
29. Дж. Шриффер, *Теория сверхпроводимости*, Наука, Москва (1970).
30. A. Morel and P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **125**, 1263 (1962).
31. С. В. Вонсовский, Ю. А. Изюмов, Э. З. Курмаев, *Сверхпроводимость переходных металлов, их сплавов и соединений*, Наука, Москва (1977).
32. *Проблема высокотемпературной сверхпроводимости*, под ред. В. Л. Гинзбурга, Д. А. Киржница, Наука, Москва (1977).
33. P. B. Allen and B. Mitrovic, *Solid State Physics*, ed. by F. Seitz et al., Academic, New York (1984).
34. C. Grimaldi, L. Pietroniero, and S. Strassler, *Phys. Rev. B* **52**, 10516 (1995); **52**, 10530 (1995).