

ט מ פ ר ט ו ר ה ק ר י ט י ת  
ל ע ל - מ ו ל י כ ו ת  
ב מ ת כ ו ת ה מ ע ב ר

י ע ק ב ש ט י י ן

ח ב ו ר ל ש ם ק ב ל ת ה ת ו א ר  
מ ו ס מ ך ב פ י ס י ק ה ע י ו נ י ת

ה א ו נ י ב ר ט י ש ה ע ב ר י ת ב י ר ו ש ל י מ  
ת מ ו ז ת ש ל י י ם — י ו נ י 1979

עבודה זאת נעשתה בהדרכתו  
של פרופ' חנוך גוטפרוינד.  
זכות נעימה היא לי להביע  
את תודתי העמוקה לו  
על הצעת הנושא המעניין,  
ועל ידו המכוננת משך שנה  
ביצוע העבודה.

ב"ה

לפני קרתו מי יצמד תהלים קמ"ז י"ז

...ונחתי לה מהלכים בין העמדים האלה. זכריה ג' ז'

בחמו נדעכו ממקום איוב ו' י"ז

...והוליכו בדרך לא טוב. משלי ס"ז כ"ט

בתורת המצב המוצק, מטפלים בעיקר בשתי מערכות פיסיקליות —  
האלקטרונים - שהם המטענים הקלים ביותר,  
והפוזונים - שהם תנודות סריג מקוונטיות.  
רוב התופעות במוצקים, כגון הולכת חשמל, חם, וגלי קול, קוהזיה ואלסטיות,  
דיֶיֶץ - פֶּרֶא - וּפֶרֶו - מגנטיות ואלקטריות, בליעת קרינת אינפרא-אדום ואור,  
פיזור קרני x ונוטרונים, אפקט Mössbauer, התפשטות תרמית,  
תכונות סטטיות ודינמיות שונות וכ"ו, ניתנות להסבר, לפחות בקירוב,  
כתופעות שמקורן באחת המערכות האלה, או כמורכבות מתרומות בלתי-תלויות  
משתי המערכות.

לשם הסבר התופעה שלפנינו, העל-מוליכות, עלינו לצאת מהעובדה ששתי  
המערכות עובדות ביחד, בשיתוף פעולה אחת עם השניה. תוצאות העזרה  
ההדדית הזאת הן בין התופעות המעניינות ביותר במוצקים, ולהן השלכות  
לגבי הרבה מהתכונות והתופעות האחרות שהזכרנו.

מטרות העבודה הנוכחית הן:

- 1 סקירת הרקע העיוני הדרוש לשם הבנת על-מוליכות במתכות המעבר  
( המהוות חלק נכבד מהעל-מוליכים הידועים ) ובמיוחד לשם  
קביעת הטמפרטורה בה מתרחש המעבר מהמצב הנורמלי אל המצב  
העל-מוליך (פרקים א, ב, ג)
- 2 הרחבת התיאוריות שפותחו ע"י Kohn ו Appel (להלן תיאורית AK)  
וע"י בירנבוים וגוטפרוינד (להלן תיאורית BG)  
למקרים חדשים (פרקים ד, ה)
- 3 חישוב הטמפרטורה הקריטית במסגרת תיאורית BG ביסודות המעבר  
בעלי המבנה "קובי ממרכז גוף" (פרק ו).

תוכן העניינים

<u>עמוד</u>	
3	פרק א : מבוא לתופעת העל-מוליכות
15	פרק ב : הרחבות BCS
25	פרק ג : מתכות המעבר
36	פרק ד : תיאורית AK הרב-פסית
57	פרק ה : תיאורית BG החד-פסית
68	פרק ו : חישוב $T_c$ עבור $Mo$ ו $W$
87	סיכום.
89	רשימת המקורות המצוטטים.
	תקציר באנגלית.

I על-מוליכות

בשנת 1894 Heike Kamerlingh-Onnes הקים את המעבדה לסמפרטורות נמוכות באוניברסיטת Leiden שבהולנד, בה היה פרופסור לפיסיקה נסיונית, מאז 1882. תחת השפעתו של van-der-Waals החעניין Onnes בחרמודינמיקה של גזים ונוזלים, בעיקר במשוואות מצב וכדומה (בין תרומותיו לנושא בולט עיקרון השקילות המכנית Onnes' Principle of Mechanical Equivalence). ב 1908 ביצע Onnes לראשונה את ניזולו של הליום (בסמפרטורה של בערך 4.2° K) וב 1913 הוענק לו פרס Nobel לכבוד הישג זה. המעבדה גדלה תחת ידו, עד כדי כך שבעת פרישתו היא התפצלה לשתיים: מדור לפיסיקה חרמית באחראינתו של WH Keesom, שבעקבות הישג מורו בצע בו לראשונה את מיצוקו של הליום, ומדור לתכונות חשמליות של חמרים באחראינתו של de-Haas.

סיפורנו מתחיל במעבדה זו בשנת 1911, בה ערך Onnes סדרת ניסויים לבדיקת התנהגות ההתנגדות החשמלית של מתכות שונות בסמפרטורות של הליום נוזל. בדגם של כספית ארע דבר מפתיע — ההתנגדות ירדה מ  $0.08 \Omega$  ב  $4.2^\circ K$  לערך הקטן מהמינימלי שיכל היה למדוד ( $3 \cdot 10^{-6} \Omega$ ) ב  $4.1^\circ K$ . בניסויים הבאים, לא רק שלא הופרך ממצא זה, אלא תחום ה"קפיצה" נקבע כפחות מ  $0.01^\circ K$  ולמרות מאמצים אדירים לא גילה Onnes שמץ של התנגדות. זאת היתה התגלית של התופעה המכונה בעקבות Onnes "על-מוליכות" ("Superconductivity").

Onnes בעצמו מצא עוד הרבה חמרים שלהם ירידה תלולה בהתנגדות בסמפרטורה לה הוא קרא הסמפרטורה הקריטית ( $critical\ temperature$ ). היום מכירים אלפי חמרים על-מוליכים, עם סמפרטורות קריטיות עד כאלושים מעלות.

המסקנה המרשימה ביותר מתגלית התנגדויות כה קטנות, היא שזרמי DC יכולים לזרום בלולאות סגורות ללא מקור מתח חיצוני, לתקופות ארוכות, ואמנם כאלה נמדדו ללא ירידה מדידה משך שנים, עד שהתעייפו הנסיונאים מהניסוי.

בשנת 1933 גילו W Meissner ו R Ochsenfeld תכונה חדשה של על-מוליכים, שאינה נובעת ישירות מהתאפסות התנגדותם; הם מצאו שהשדה המגנטי בחוץ על-מוליך מתאפס חמיד. כנראה, בנוסף להיותו מוליך מושלם, על-מוליך הוא דיאמגנט מושלם (כלומר הסוספטיביליות  $\chi = -\frac{1}{4\pi}$  ביחידות CGS, כך  $H_{int} = (1 + 4\pi\chi) H_{applied} = 0$ ). למוליך מושלם, המוגדר להיות בעל  $\mathbf{j} = 0$  קיים  $\mathbf{E} = -\nabla\phi = 0$  ולכן  $\frac{d\mathbf{A}}{dt} = -c\nabla\phi = 0$  והשטף המגנטי דרכו אינו יכול להשתנות. במקרה עשמים עדה מגנטי בסביבת על-מוליך דבר זה מחקיים — השטף אינו נכנס. אבל "אפקט Meissner" מראה שאם מקררים חמר בנוכחות שדה מגנטי

לסמפרטורה הנמוכה מהטמפרטורה הקריטית של  $\lambda_c$  קורי השדה נדחפים החוצה (אינם משתמרים!) כך  $\psi = 0$  בפנים, ללא חלוח בהסוריה של הדגם. אם מפעילים שדה מגנטי מספיק גדול העל-מוליכות נשברת וקורי השדה נכנסים פנימה. מעובדות אלה נובע שמעבר הפזה למצב העל-מוליך הוא מעבר תרמודינמי הפיך (מהסוג השני ללא נוכחות שדה) ומהסוג הראשון בנוכחות שדה) דבר שאומר נסיונית כבר לפני כן.

תאור העל-מוליך כמוליך מושלם ודיאמגנט מושלם לקוי בגלל סיבות נוספות. בחוץ שאין מפזרים להפריע לאלקטרונים ההולכה שדה מגנטי אינו מורחק לעד אלא חודר בקצב של בערך  $1 \text{ cm/hr}$  שאינו נצפה בעל-מוליך. מהאפיון "דיאמגנט מושלם" משחמע שהשדה המגנטי אפס זהותית בכל אזור החמר אבל בעל-מוליך השדה אינו אפס מספיק קרוב לשפה אבל יורד מעריכית על פני מרחק האפייני לחמר (בסדר גודל של  $500 \text{ \AA}$ ).

מספר תכונות נוספות של על-מוליכים עלינו להזכיר ועל כל תיאוריה של על-מוליכות להסביר. במעבר הפזה אין שינוי משמעותי במבנה הגביש או בתכונות הקשורות ליונים אבל יש ירידה באנטרופיה ולכן סביר להניח שבמצב העל-מוליך יש סדר אלקטרוני. החם הסגולי של האלקטרונים  $T_c$  "אקספוננציאלית" בטמפ-רטורה  $(c \sim \exp -4/T)$  המרמז על פער אנרגטי דבר המתאשר בניסויים באינפרא-אדום ובמיקרו-גלים. לעומת כל אלה לאיזוטופים שונים  $T_c \sim M^{-\alpha}$  כאשר  $M$  המסה האיזוטופית  $\alpha \approx \frac{1}{2}$  המעיד בכל זאת על חשיבות היונים ביצירת המצב העל-מוליך.

ראינו שעל-מוליכות היא תופעה מסובכת ומגוונת ולכן אין אנחנו מופתעים מהעובדה שמשך 45 שנה היו רק תיאוריות פנמנולוגיות. התיאוריה המיקרוסקופית היא קוונטית מיסודת ורב-גופית (בניגוד לרב תורת מצב המוצק בה משתמשים בקירוב האלקטרון היחיד ובדייכ תמונות סמי-קלסיות טובות איכותית) בדומה למגנטיות ואפקט Kondo. התיאוריות המיקרוסקופיות אינן ללא תועלת במקום לנסות להסביר כל תכונה בנפרד ע"י תיאוריה מיקרוסקופית מספיק להוכיח הנחות התיאוריות הפנמנולוגיות המסבירות הרבה תכונות וילחשב את הפרמטרים המופיעים בהן.

לדוגמא התיאוריה של האחים London [F London, H London]

באה להסביר את אפקט Meissner. מניחים בה  $\mathbf{j} = -\frac{c}{4\pi\lambda_L} \mathbf{A}$  ולכן  $\nabla \times \mathbf{j} = -\frac{c}{4\pi\lambda_L} \mathbf{B}$ . בצורתה השנייה ההנחה היא האנלוג האינוריאנטי לגבי כיוול של  $\nabla \times \mathbf{y} = 0$  התנאי לזרם אירוטציוני. F London פרש זאת כולהלן: הערך המקומי של התקיפה של נוכאי המסעון הוא  $\lambda_L = \sqrt{\frac{mc^2}{4\pi n e^2}}$   $\mathbf{p} = m\mathbf{v} + (\frac{q}{c})\mathbf{A} = (\frac{q}{c})(\frac{mc^2}{4\pi n e^2} \mathbf{j} + \mathbf{A})$  ובמוליך רגיל התקיפה מתאימה את עצמה לפוטנציאל הווקטורי המקומי אבל בעל-מוליך התקיפה מתאפסת כלומר יש קונדנסציה של נושאי המסעון לכצב בעל תקיפה

מינימלית, והכונותיהם נשארות " צפידות לטווח ארוך ". מההנחה נקבל

$$\text{Maxwell } (\nabla \cdot \underline{B} = \frac{4\pi}{c} \underline{j})$$

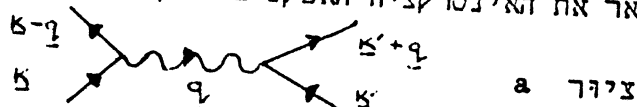
$$-\nabla^2 \underline{B} = \nabla(\nabla \cdot \underline{B}) - \nabla \times \underline{B} = \nabla \times \nabla \times \underline{B} = \frac{4\pi}{c} \nabla \times \underline{j} = \frac{4\pi}{c} \left(-\frac{c}{4\pi} \nabla \times \underline{B}\right) = -\frac{1}{\lambda^2} \underline{B}$$

$$\nabla^2 \underline{B} = \lambda^2 \underline{B}$$

השדה ההומוגני היחיד הפותר משוואה זאת מתאפס, פתרונות חד מימדיות הם  $B(x) = B_0 e^{-x/\lambda}$  וכדומה. התיאוריה מנבאת קוונטום השטף המגנטי הנתפס בחור בתוך על-מוליך, וניתנת להרחבה [Pippard] לתיאוריה המתחשבת באי-מקומיות הקשר בין  $\underline{j}$  לבין  $\underline{A}$ .

תיאוריה מקרוסקופית אחרת היא זאת של Landau ו-Ginzburg, בה אין " צפידות מוחלטת " (אלא קובעים את  $\underline{j}$  ממינימליזציה של האנרגיה החפשית) אבל בה מקבלים תיאורית London בקירוב מסויים. בתיאוריה זאת אפשר לטפל באנרגית הגבול בין חמר נורמלי לבין חמר על-מוליך, וכך לדון בעל-מוליכים מהסוג השני. Gorkov קבל תורת Landau - Ginzburg מחוך התיאוריה המיקרוסקופית. [Werthamer]

נעבר עתה לטיפול מעקרונות ראשונים בתופעת העל-מוליכות. התנאי ההכרחי לתופעה הוא קיום אינטרקציה משיכה בין זוג אלקטרונים, המתגברת על הדחייה הקולומבית המסוככת, כך שבמקום להסתדר בים Fermi יעדיפו האלקטרונים באופן אנרגטי להסתדר זוגות זוגות. מרכיבי זוגות אלה הנקראים זוגות Cooper, הם אלקטרונים בעלי תקיפות ליניאריות  $k$  וספינים  $\sigma$  הפוכים,  $|k, \uparrow\rangle$  עם  $|k, \downarrow\rangle$ . ב-1950 Fröhlich הציע מקור אפשרי לאינטרקציה המשיכה, צימוד אלקטרון-פונון-אלקטרון שבו אלקטרון אחד מושך לעברו יונים חיוביים, המגיבים תגובת יתר, ויוצרים אזור סעון חיובי המושך לכיוונו אלקטרון שני. גלי הדפורמציה בגביש מקוונטים בפונונים בעלי מספר גל  $q$  ותדירות  $\omega_q$  ולכן באופן דיאגרמטי אפשר לתאר את האינטרקציה האפקטיבית כך:



בסעיף הבא נדון באינטרקציה זאת, בצורתה המדויקת ובתנאי להיותה מושכת. בסעיף III נראה השפעת אינטרקציה משיכה על מצבי האלקטרונים, ואת הדמיון הקיים בין המצב הנוצר לבין קונדנסציה בו זונים.

### II האינטרקציה אלקטרון-פונון-אלקטרון

בין שני אלקטרונים במחכת קיימת אינטרקציה חשמלית, אבל אינטרקציה זאת מסוככת ע"י התנועה הקולקטיבית של האלקטרונים האחרים. בהנחה רקע חיובי הומוגני האינטרקציה האפקטיבית היא בצורת Yukawa  $\frac{e^2}{r} e^{-k_0 r}$ . כאשר  $k_0$  הוא וקטור הגל של Thomas - Fermi שהוא בסדר גודל של  $k_F$ . במרחב התקיפות האינטרקציה נראית  $(q = k - k')$   $V_{eff} = \frac{4\pi e^2}{q^2 + k_0^2}$ . להכנים את השפעת



היונים ותנועתם נצטרך לחלק בקבוע דיאלקטרי יוני — אפשר להראות שבסהייכ

$$V_{\text{די}}^{\text{די}} = \frac{4\pi e^2}{\epsilon_1 + \kappa_1^2} \left( 1 + \frac{\omega_1^2}{(\epsilon_1 - \epsilon_2)^2 - \omega_1^2} \right) \quad \text{נקבל}$$

הידועה בשם אינסטרקציה Bardeen - Pines. תדירות הפונונים  $\omega_q$  היא בסדר גודל של תדירות Debye  $\omega_0$  — אם  $\omega_0 >> (\epsilon_2 - \epsilon_1)$  החיקון זניח, אם  $\omega_0 < (\epsilon_2 - \epsilon_1)$  הדחיה האפקטיבית גדולה האינסטרקציה "ערומה" (זאת האנומליות הדיאלקטרית) ואם  $\omega_0 < (\epsilon_2 - \epsilon_1)$  החיקון שלילי וגדול מאחד כך  $V_{\text{די}}^{\text{די}} < 0$ . הסיבה ברורה — היונים הכבדים נעים במהירויות נמוכות ביחס למהירות אלקטרונים ( $v_F$ ) לכן הם מגיעים אל סביבת האלקטרון שרצף לסכך רק אחרי שהוא כבר במרחק מה, כך מקב-לים את סיכוך היתר שתארנו לעיל. (אם ההפרעה האלקטרונים איטית מספיק, כלומר  $\epsilon_2 = \epsilon_1$  יש מספיק זמן ליונים להסתדר ולבטל את האינסטרקציה ולכן  $V_{\text{די}}^{\text{די}} = 0$ ).

בגלל חיוניות אינסטרקציה זאת לתופעת העל-מוליכות, ומשום שנצטרך להבין אותה בכל פרטיה כדי לחשב בהמשך את  $T_c$ , נציג סיפוגל פורמלי במערכות האלקטרונים והיונים המוביל לאינסטרקציה. ההמילטוניאן של המערכת המאוחדת, אלקטרונים הול-כה + יונים צפידים, בהזנחת אפקטים מגנטיים הוא

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e_i e_j}{r_{ij}} + \sum_n \frac{p_n^2}{2M_n} + \frac{1}{2} \sum_{n,m} W(R_n, R_m) + \sum_{i,n} U(r_i, R_n)$$

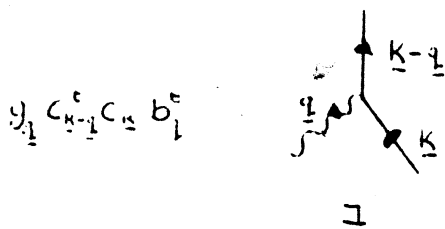
כאשר האינדקסים  $j, 1$  רצים על אלקטרונים ההולכה,  $n, n'$  על היונים,  $W$  היא האינסטרקציה בין היונים,  $U$  אינסטרקציה אלקטרון-יון הבעייתי בגלל ה exchange בין אלקטרונים פנימיים לבין אלקטרונים הולכה שבה.

עכשו נעבד לכתיב קוונטציה שניה, ונפתח את בעיית אפני התנועה הנורמליים של היונים, כך שנקבל תמונה של אלקטרונים ופונונים ערומים, עם אינסטרקציות קול-זמביות בין האלקטרונים, אינסטרקציה אלקטרון-פונון, ועוד תיקונים תמונה זאת מסויבכת מאד, משום שקיימים שדה בזזוני ושדה פרמיזוני צמודים, וקבועי הצימוד אינם קטנים.

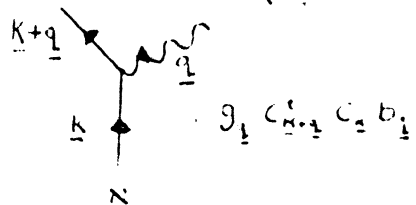
בתור קרוב, נדון בהמילטוניאן של Fröhlich:

$$H = H_0 + H_{el-ph} = \left( \sum_k \epsilon_k c_k^c c_k + \sum_q \omega_q b_q^c b_q \right) + \sum_{k,q} g_q c_{k+q}^c c_k (b_q + b_q^c)$$

באשר  $H_{el-ph}$  מורכב מאיבר בליעת פונון (ציור א) ומאיבר פליטת פונון (ציור ב).



ציור ב



לקבל צימוד אלקטרון-אלקטרון אפקטיבי נעבור סנספורמציה קוונטית להמיל-טוניאן  $\tilde{H}$  נקח אלמנטי מטריצה ביחס לפונוניים ונשמר רק על איברים אלקטרונים ונקבל

$$H_0 + \sum_{\mathbf{q}} |g_{\mathbf{q}}|^2 \frac{\omega_{\mathbf{q}}}{(\epsilon_{\mathbf{q}} - \epsilon_{\mathbf{q}-\mathbf{q}})^2 - \omega_{\mathbf{q}}^2} C_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\dagger} C_{\mathbf{k}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{\dagger} C_{\mathbf{k}}$$

אם  $|\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \epsilon_{\mathbf{k}}| < \omega_{\mathbf{q}}$  האינטרקציה האפקטיבית מושכת ואם  $|g_{\mathbf{q}}|^2$  מספיק גדול עשויה משיכה זאת לגבר על הדחייה הקולומבית, ולגרם לאי-יציבות במצב היסוד של המערכת הרב-אלקטרונית. [Kittel]

נעיר כאן שלאינטרקציה שתארנו צביון מיוחד שלא יידרש ממש בסעיף הבא, לשם קבלת המצב העל-מוליך. כל אימת ונצמד גל לתווך דיאלקטרי בעל רזוננס נקבל התנהגות Bardeen - Pines ולכן כנראה אנחנו צריכים לקבל על-מוליכות מצימוד האלקטרונים למערכת ערורים כלשהי! למרות שנוכל לתאר לעצמנו כל מיני מכניזמים [לדוגמה Gutfreund & Little] ואכן היו חיפושים נמרצים אחריהם בעקבות תגלית אפקטים איזוטופיים השונים מחצי בכל העל-מוליכים הידועים האינטרקציה היא זאת שתארנו.

### III זוגות Cooper ומצב BCS

Cooper היה הראשון להבחין באי-יציבות העשויה להופיע בנוכחות אינטרקציה משיכה ונפתח סעיף זה בסקירת המודל שלו - גז אלקטרונים לו מוסיפים זוג אלקטרונים עם אינטרקציה ביניהם. פונקציה הגל בהנחת מצב סינגלת בספין ומרכז מסה במנוחה היא

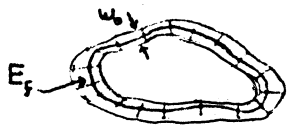
$$\sum_{\mathbf{k}, \sigma} \alpha_{\mathbf{k}} C_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} C_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} (\prod_{\mathbf{k}', \sigma'} C_{\mathbf{k}'\sigma'} |0\rangle)$$

בגלל עקרון האיסור, וללא אינטרקציה  $\alpha_{\mathbf{k}} = \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}_0}$  אבל האינטרקציה מקשרת בין ערכי  $\mathbf{k}$  שונים. חלק ההמילטוניאן השומר על קוהרנטיות הזוג הוא

$$H_{\text{pairing}} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} C_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} C_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}' \neq \mathbf{k}} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} C_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} C_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} C_{-\mathbf{k}'\downarrow} C_{\mathbf{k}'\uparrow}$$

באשר  $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \equiv \langle \mathbf{k}\uparrow, -\mathbf{k}\downarrow | H_{\text{int}} | \mathbf{k}'\uparrow, -\mathbf{k}'\downarrow \rangle = |g_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}|^2 \frac{\omega_{(\mathbf{k}-\mathbf{k}')}}{(\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}'})^2 - \omega_{(\mathbf{k}-\mathbf{k}')}^2}$

ידוע ש"אופי" העל-מוליכות דומה במתכות שונות (עובדה המכונה the law of corresponding states) ולכן סביר לנסות קרוב אוניברסלי ל  $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$  בחורת BCS מניחים שהוא איזוטרופי וקבוע בגודלו לאלקטרונים בקליפה סביב משטח Fermi ומתאפס אחרת.



$$V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \begin{cases} -V & |\epsilon_{\mathbf{k}}|, |\epsilon_{\mathbf{k}'}| < \omega_0 \\ 0 & \text{אחרת} \end{cases}$$

קרוב BCS

האנרגיות נמדדות ביחס ל  $E_f$  ו  $\omega_0$  היא אנרגיית קטעון האפיינית לפונונים, בסדר גודל של אנרגיית Debye.

נקבל את המקדמים  $\alpha_{\mathbf{k}}$  מתוך מינימליזציה של האנרגיה  $E_f = \langle H_{\text{pairing}} \rangle$  תוך שמירת נרמול הפונקציה [לדוגמה BII] נקבל  $\alpha_{\mathbf{k}} = \frac{\alpha}{2\epsilon_{\mathbf{k}} - E_f}$  ובהנחת "צימוד חלש" כלומר אנרגיית הזיווג קטנה בהרבה מאנרגיית הגביש  $E_f \ll \omega_0$  נקבל את האנרגיה

$$E \approx -2w_0 \exp\left(-\frac{2}{N(0)V}\right)$$

תוצאה מפתרון בעית Cooper היא שבנוכחות אינטרקציה מושכת האלקטרונים בים Fermi יעדיפו להסדר בזוגות מצומדים ולשחרר  $E = -2w_0 e^{-\left(\frac{2}{N(0)V}\right)}$  באנרגיה לזוג אפילו ל  $V$  קטן מאד. מעניין של  $E$  סינגולריות עיקרית ב  $v=0$  ולכן לא ניתן לקבל פתרון זה מתורת ההפרעות מעל למצב הנורמלי אפילו בסכום אינסוף איברים (אבל ניתן להבחין באי-היציבות בסכום אינסוף איברים — פרק ב). זאת אחת הסיבות לכך שעברו כארבעים וחמש שנה מתגלית תופעת העל-מוליכות עד הסברו המיקרוסקופי. סיבה שניה היא שהמצב העל-מוליך הוא מצב מסווד — בעית Cooper התיחסה לזוג בודד אבל בתיאוריה הכללית מספר מקרוסקופי של זוגות נוצרים ומגיבים ביניהם והבעיה הופכת להיות רב-גופית ממש.

לאור חשיבות זוגות Cooper נגדיר אופרטורי יצירה וחיסול שלהם —

$$b_k \equiv C_{-k\uparrow} C_{k\uparrow}$$

$$b_k^t \equiv C_{k\uparrow}^t C_{-k\uparrow}^t$$

המקיימים את יחסי החילוף הבאים:

$$[b_k^t, b_{k'}^t] = [b_k, b_{k'}] = 0$$

$$[b_k, b_{k'}^t] = (1 - n_{k\uparrow} - n_{-k\downarrow}) \delta_{kk'} = (1 - 2n_k) \delta_{kk'}$$

$$\{b_k, b_{k'}\} = 2(1 - \delta_{kk'}) b_k b_{k'}$$

(למצבים המורכבים מזוגות Cooper בלבד הגדרנו את מספר הזוגות  $n_k \equiv n_{k\uparrow} = n_{-k\downarrow}$ ) בגבול  $n_k \ll 1$  נקבל קומוטטורים של בזוגות, כמו שנצפה מהרכבת מספר זוגי של פרמיונים (אבל באכלוס גבוה עקרון האוסר גורם לאינטרפרנציה). מקובל אף לתאר את המצב העל-מוליך כקונדנסציה דו-גמאת Bose-Einstein של הזוגות; אבל תיאוריה הבנויה על קווים אלה צריכה להתחשב בעובדה שהקשר בין האלקטרונים המהווים זוג הוא במרחב התנע. במרחב המקום האלקטרונים רחוקים זה מזה והמרחק בין זוגות קטן כך שקיימת חפיפה בין מספר גדול של זוגות ואין להפריז בנסיון לתאר את המערכת כגז בזוגות בלתי-תלויים במצב היסוד.

נמשיך לספל באותו חלק מההמילטוניאן שאינו בר ספול הפרעתית ועכשו נכנה

אותו ההמילטוניאן המצומצם של BCS:

$$H_{red} = \sum_{k,\sigma} \epsilon_k C_{k\sigma}^t C_{k\sigma} + \sum_{k,k'} V_{kk'} b_k^t b_{k'} = \\ = 2 \sum_k \epsilon_k b_k^t b_k + \sum_{k,k'} V_{kk'} b_k^t b_{k'}$$

באשר הנחנו מצב בו אין אלקטרונים "לא-מזוגים". ננסה למצא מצב יסוד מהצורה

$$\Psi_0 = \prod_k (u_k + V_k b_k^t) |0\rangle$$

$u_k, V_k$  קבועים ממשיים המתארים את ההסתברות להימצאות זוג Cooper במצב  $k$  והמקיימים  $u_k^2 + V_k^2 = 1$  (כדי להבטיח נרמול). המצב היסודי האמיתי הוא צרף ליניארי של מצבים כאלה אבל לשם פשוט מניחים שעם בחירה נאותה של מקדמים (בחירה המבוססת על עקרון הווריאציה)  $\Psi_0$  יתאר את המצב היסוד בקרוב טוב.

ברור ש  $\Psi_0$  מורכב מזוגות בלבד, אבל מספר החלקיקים בו אינו מוגדר כי

$$\Psi_0 \equiv \prod_k (u_k + v_k b_k^\dagger) |0\rangle = \left( \prod_k u_k \right) \prod_k \left( 1 + \frac{v_k}{u_k} b_k^\dagger \right) |0\rangle =$$

$$= \left( \prod_k u_k \right) \left( 1 + \sum_k \frac{v_k}{u_k} b_k^\dagger + \sum_{k_1, k_2} [v_{k_1} v_{k_2} / u_{k_1} u_{k_2}] b_{k_1}^\dagger b_{k_2}^\dagger + \dots \right) |0\rangle$$

כלומר יש איבר עם אפס זוגות, הרבה איברים עם זוג אחד, וכיון. ערך התצפית של מספר החלקיקים הוא

$$\bar{N} = \frac{\langle \Psi_0 | \sum_k C_{k\sigma}^\dagger C_{k\sigma} | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle} = 2 \langle \Psi_0 | \sum_k b_k^\dagger b_k | \Psi_0 \rangle = 2 \sum_k v_k^2$$

במצב נורמלי

$$v_k^2 = \begin{cases} 1 & k < k_f \\ 0 & k > k_f \end{cases} \quad u_k^2 = \begin{cases} 0 & k < k_f \\ 1 & k > k_f \end{cases}$$

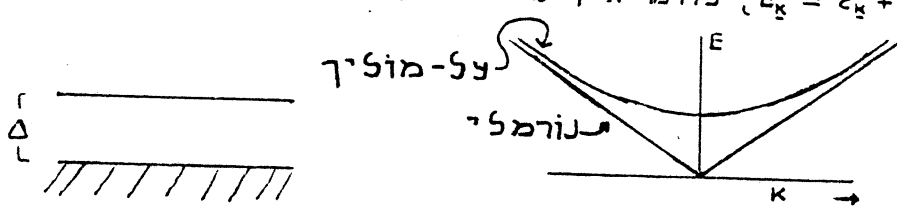
אבל במצב העל-מוליך ההסתברות למצא זוג  $v_k^2$  יורדת מאחד לפני  $k_f$  ומתקרבת לאפס רק הרבה מעל  $k_f$  אפילו בטמפרטורה אפס. האנרגיה הקינטית של מצב כזה גדולה מזאת במצב הנורמלי, אבל המצב מסודר כדי לקבל אנרגיה אינטרקציה גדולה במיוחד. המורידה את האנרגיה הכוללת מתחת לזאת של המצב הנורמלי.

יש כמה וכמה שיטות למציאת  $u_k$  ו  $v_k$  אנרגיה הקונדנסציה והטמפרטורה בה מתרחש המעבר, אפשר לבצע מינימליזציה של האנרגיה החפשיה באנסמבל גרנד קנוני [BCS, Feynman] אפשר להשתמש באנלוגיה הקיימת בין הבעיה הזאת לבין בעיה מג-נסית [Anderson, Kittel] ואפשר להגדיר אופרטורים של יצירת קווי-חלקיקים וחורית שבהם ההמילטוניאן מקבל צורה פשוטה [Bogoliubov, Valatin, Kittel].

מקבלים פונקציה פער המקיימת מערכת משוואות

$$\Delta_k^{(r)} = - \sum_{k'} V_{kk'} \frac{1}{2 \epsilon_k} \left( 1 - \frac{2}{e^{\epsilon_k / T} + 1} \right) \Delta_{k'}^{(r)} = - \sum_{k'} V_{kk'} \frac{1}{2 \epsilon_k} \tanh \left( \frac{\epsilon_k}{2T} \right) \Delta_{k'}$$

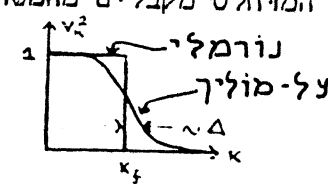
ואנרגיה ערוך  $\epsilon_k^2 = \epsilon_k^2 + \Delta_k^2$  כלומר אין ערוכים הקרובים בצורה אינפיניטסימלית למצב היסוד.



בקרב BCS  $v_k$  נקבל  $\Delta$  שאינו תלוי כלל ב  $k$  והמשוואה היא

$$1 = N(0) V \int_0^{\omega_0} \frac{1}{\epsilon} \tanh \left( \frac{\epsilon}{2T} \right) d\epsilon$$

באפס המוחלט מקבלים מהמשוואה  $\Delta$ ? - הסתברות למציאת זוג  
 הסתברות לאי-מציאת זוג  
 $2 u_k v_k = \Delta_k / \epsilon_k$  מריחת משטח Fermi



$$1 = N(0) V \int_0^{\omega_0} \frac{1}{\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}} d\epsilon = N(0) V \sinh^{-1} (\omega_0 / \Delta)$$

ולכן הפער בספקטרום האנרגיה  $\Delta(T=0) = \frac{\omega_0}{\sinh(N(0)V)} \approx 2 \omega_0 e^{-\frac{1}{N(0)V}}$

בהנחה צימוד חלש  $N(0)V \ll 1$  (זהו הפתרון הלא-טריביאלי) כמובן קיים פתרון  $\Delta=0$ ,  $u_k v_k = 0$  המתאים למשטח Fermi.

בטמפרטורות גבוהות המשוואה האנטגרלית היא  $1 = N(\omega) V \int_0^{\omega_0} \frac{1}{2T} d\varepsilon = N(\omega) V \frac{\omega_0}{2T}$  מצמצם  $\Delta$ , ואין פתרון, כלומר לטמפרטורה גבוהה מדי אין פתרון בעל פער השונה מאפס. לטמפרטורה הגבוהה ביותר בה קיים פתרון השונה מאפס ל  $\Delta$  קוראים הטמפרטורה הקריטית  $T_c$ , ובצימוד חלש היא נקבעת ע"י

$$1 = N(\omega) V \int_0^{\omega_0} \frac{1}{2T} \tanh\left(\frac{\varepsilon}{2T}\right) d\varepsilon = N(\omega) V \alpha \frac{\omega_0}{T_c}$$

$$T_c = \alpha \omega_0 \exp\left(-\frac{1}{N(\omega) V}\right)$$

ולכן  $\alpha = 2 \exp \gamma / \pi \approx 1.13$   $\gamma = \text{Euler} \approx 0.5772$  (מספר Euler)

#### IV תוצאות BCS

ראינו בסוף הסעיף הקודם נוסתא לטמפרטורה הקריטית; בנוסחא זאת יש פרמטר אחד  $V$  שנצטרך לקבוע כדי לנבא  $T_c$  מתוך התיאוריה. נעסק בחישוב  $V$  בעמיד, בינתיים נציג את ה  $V$  הדרוש לתת  $T_c$  הנסיוני, בציוה  $f$ , אנחנו רואים של  $V$  סיסטמטיקה ברורה. בנוסף נשים לב לעובדה הפרדוקסלית שבחמרים בעלי צפיפויות מצבים דומים, החמר המוליך טוב יותר (כלומר עבו אינטרקציה אלקטרו-פונון חלש יותר) הוא העל-מוליך הגרוע יותר. אבל אפילו ללא קביעת  $V$  מעצם צורת המשוואה נקבל חשיבה לשאלה שהעסיקה הרבה את אלה שהציעו את המכניזם אינטרקציה אלקטרו-פונון כמקור לעל-מוליכות, כיצד חיתכנה טמפרטורות קריטיות כל כך קטנות ביחס לטמפרטורת Debye באופן פיסיקלי, הקשר בין האלקטרונים המרכיבים זוג רופף ביותר, ומספיק מעט אנרגיה חרמית כדי " לשבר " זוג! נ.ב. בהנחת צימוד חלש ממש  $N(\omega) V < \frac{1}{4}$   $T_c < 0.02 \omega_0$ . בנוסף, השוואת המשוואה עם המשוואה ל  $\Delta$  נותן לנו  $\frac{2\Delta(0)}{T_c} = 3.5$  דבר שמתאשר בנסיון להרבה חמרים.

קל לחשב במסגרת התיאוריה את אנרגיית הקונדנסציה, באפס המוחלט  $E_s - E_n = -\frac{1}{2} N(\omega) \Delta^2(0)$  שהיא קטנה מאד אבל שלילית. השוואת אנרגיה זאת עם האנרגיה של שדה מגנטי  $\frac{\mu^2}{8\pi}$  יתן לנו את השדה הקריטי, בפרט ב  $T=0$   $H_c^2(0) = 4\pi N(0) \Delta^2(0)$ . וכך הלאה אפשר לחשב כל מיני גדלים כגון החם הסגולי, האפקט האיזוטופי (היוצא  $\alpha = \frac{1}{2}$  זהותית), אטניואציה אקוסטית, רלקסציה גרעינית, ובליעת קרינה אלקטרומגנטית.

עכשו נתאר הסבר BCS לשתי התכונות החשובות ביותר — אפקט Meissner וזהת-אפסות ההתנגדות החשמלית. לעניין הראשון נזכר את המושג " צפידות לטוות ארוך " של London. אם " גדליק " פוטנציאל וקטורי  $\underline{A}$  מתורת הפרעות ההשפעה על פונ-קצית הגל העל-מוליך תהיה

$$\Psi = \Psi_0 + \sum_{n \neq 0} \frac{\langle n | H' | 0 \rangle}{E_n - E_0} |n\rangle \approx \Psi_0$$

מכיוון ש  $E_n - E_0 > \Delta$  והפער האנרגטי גדול מאנרגיות מגנטיות. לפונרציה גל צפידה כזאת  $j = \frac{ie}{2m} (\Psi' \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi') - \frac{e^2}{mc} \underline{A} \Psi' \Psi \approx -\frac{ne^2}{mc} \underline{A} = -\frac{c}{4\pi \lambda_L} \underline{A}$

וזאת משוואת London ממנה קבלנו את אפקט Meissner בסעיף I.

לא נוכל להוכיח שההתנגדות ממש אפס, כי הוכחה כזאת תדרוש עריכת רשימה של כל תהליכי הפיזור האפשריים — כולל אלה החלשים מפיזור פונוני פי  $10^{10}$ , והוכחה אי-אפקטיביות שלהם בעל-מוליך. לעל-מוליך בעל פער נוכל להציג פיתוח (מבוסס על נימוקים של Landau) המראה שהזרם אינו רגיש לערורים חד-אלקטרוניים, אבל המשאיר את האפשרות להוריד את הזרם לפי זוגות.

נתחיל בעל-מוליך עם זרם ונראה מה יכל לקרות כעבר זמן. נח לקחת את גז האלקטרונים במנוחה והסריג כנע במהירות  $\underline{v}$  ביחס אליו (בכיוון ההפוך לזרם). חוקי השימור לתהליך שבו נעורר אקסיטציה אלקטרונית בעלת אנרגיה  $E_k$  ותקיפה  $\underline{k}$  הן

$$M\underline{v} = M\underline{v}' + \underline{k} \quad ? \quad \frac{1}{2}Mv^2 = \frac{1}{2}Mv'^2 + E_k$$

(M מסה יונית) נציב את  $\underline{v}$  מהמשוואה האחת לשנייה ונקבל

$$E_k - \underline{k} \cdot \underline{v} \approx E_k - \underline{k} \cdot \underline{v}' + k^2/2M = 0$$

(האיבר האחרון קטן הודות לגודל המסה היונית) ולכן  $E_k = \underline{k} \cdot \underline{v}$  ויש מהירות מינימלית שמתחתיה אי אפשר לקיים את חוקי השימור  $v_c = \min E_k/k = \min \Delta/k > 0$  ולכן לזרם בעל מהירות הקטנה מ  $v_c$  אין אפשרות להפסיד אנרגיה.

הסיבה לכך שגם פיזור זוגות אינו יעיל בהורדת הזרם, קשורה בצפיפות פונקציית הגל (במובן מסויים באפקט Meissner זרמים על-מוליכים דרושים לסך את השדות המגנטיים) או ליתר דיוק בסדר לטווח ארוך חוץ-אלכסוני (off diagonal long range order = ODLRO) של פונקציה מצב היסוד. יש תלות הדדית בין כל הזוגות החופפים ושינוי בחקיפת מרכז המסה של זוג, מחייב שינוי דומה בהרבה זוגות אחרים — דבר הדורש כמות גדולה של אנרגיה. המצב העל-מוליך הוא מצב מסודר בו כל הזוגות מתוארים ע"י פונקציות גל זהות, כאילו כולם מרכיבים מולקולה אחת גדולה, וכדי להפריע לאחד יש להרס את המצב המסודר כולו.

## $T_c$ V

בפרק זה, ראינו רק את קצה המזלג של התופעות השונות בעל-מוליכים והסברם במסגרת תורת BCS. לא נגענו בנושאים מעניינים כמו מנהור ואפקטי Josephson על-מוליכים מהסוג השני, תופעות מחוץ לסיווגי משקל הזזת Knight וכ"ו. עכשו נצטמצם עוד יותר ונדון בעניין העיקרי של עבודה זאת — הטמפרטורה הקריטית. מבין כל הפרמטרים המתארים על-מוליך, כמו השדה המגנטי הקריטי, הפער האנרגטי מרחק London ומרחק הקוהרנטיות, הופסח מקום חשוב במיוחד הטמפרטורה הקריטית. ההסבר הראשון והשטחי ביותר לכך הוא  $T_c$  היא הפרמטר הראשון שמדדו

והקל למדוד אף היום. באופן נסיוני רואים ב- $T_c$  סיסטמטיקה הדורשת הסבר, אבל  $T_c$  יסודי יותר מאשר הפער האנרגטי המתכונתי לה בתיאורית BCS, משום שקיימים על-מוליכים ללא פער. ברור שיש עניין בהבנת הגורמים האחראיים ל- $T_c$  כדי למצא חמרים בעלי סמפרטורות קריטיות גבוהות יותר, שיהיו שימושיים בצורה טכנולוגית (בדומה למציאת חמרים בעלי שדה קריטי גבוה). לבסוף הבנת  $T_c$  היא דרך טובה להבנת המצב העל-מוליך באופן כללי — מספיק להזכיר שהמכניזם לאינ-טרקציה בין האלקטרונים הוצע על יסוד האפקט האיזוטופי שהובחן ב- $T_c$ .

ראינו בסעיף הקודם את תשובת תיאורית BCS לבעיה הטמפרטורה הקריטית

$$T_c = 1.13 \omega_0 e^{-\frac{2}{\lambda}}$$

ונזכיר את שתי ההנחות העיקריות שבהן השתמשנו:

(1) הנחת BCS לצורת הפוטנציאל האפקטיבי

(2) הנחת צימוד חלש אלקטרון-פונון

נגדיר קבוע צימוד  $\lambda = N(0)V$  הקטן לפי ההנחה השנייה, ונוכל לכתוב

$$T_{cBCS} = 1.13 \omega_0 e^{-2/\lambda}$$

$T_c \ll \theta_D$

מעניין שללא ההנחה השנייה אין התיאוריה הפשוטה מנבאת בהכרח

$$1 = N(0)V \int_0^{\omega_0} \frac{1}{\epsilon} \tanh\left(\frac{\epsilon}{2T_c}\right) d\epsilon = N(0)V \int_0^{\omega_0/2T_c} \frac{\tanh x}{x} dx \quad \text{אם } \lambda$$

נקח צימוד חזק  $T_c \approx \theta_D$  ולכן  $\tanh x/x \approx 1$  ?  $2T \approx \omega_0 \lambda$

נקבל  $T_c \approx \frac{\lambda}{2} \theta_D$  שעולה על  $\theta_D$  כבר ב- $\lambda = 2$  (ההתנהגות  $T_c \sim \lambda$  נובעת מהת-

נהגות ה"סקלינג" של ההמילטוניאן המצומצם של BCS) אבל כמו שנראה בהמשך, אין

"עובדה" זאת רצינית כי בצימוד חזק התיאוריה שפיתחנו נשברת.

הבה ננסה למחן את ההנחות שעשינו, ולחקן בהתאם את הנוסחה הפשוטה. נתחיל

מהנחת האינטרקציה — אנחנו הזנחנו בטיפולנו את האינטרקציה הקולומבית בין

$$V_{coul} = \begin{cases} +u & |\epsilon_1, \epsilon_2| < \omega_0 \\ 0 & \text{אחרת} \end{cases} \quad \text{לג היינו יכולים להניח}$$

עם אותה אנרגיית קטעון  $\omega_0$  בה השתמשנו באינטרקציה הפונונית

היינו מקבלים את נוסחת BCS ל- $T_c$  בהבדל אחד, במקום  $v$  היה מופיע  $v - u$

או בהגדרת

$$\mu = N(0)u$$

$$T_c = 1.13 \omega_0 e^{-\frac{2}{\lambda - \mu}} = 1.13 \omega_0 e^{-\frac{2}{\lambda - \mu}}$$

אבל הנחה כזאת אינה מוצדקת, קטעון ריאליסטי לאינטרקציה האלקטרוסטטית היא

$$k_0^2 = \left(\frac{16}{3\kappa^2}\right)^{1/3} \left(\frac{v}{r_0}\right) k_f^2 \quad k_0 \approx k_f \quad \text{Thomas - Fermi של}$$

ולכן אנרגיית Fermi היא האנרגיה שצריכה לעמוד בהגדרת  $\mu$  ולא אנרגיית Debye -

$$V_{\text{coul}} = \begin{cases} +\mu & |\epsilon_{\vec{k}_1}, \epsilon_{\vec{k}_2}| < \epsilon_f \\ 0 & \text{אחרת} \end{cases}$$

התחשב ב-  $V_{\text{el-ph-el}} + V_{\text{coul}}$  ומצא שעדיין מקבלים צורת BCS אבל Bogoliubov

$$V_{\text{BCS}} \rightarrow V - \frac{\mu}{1 + N(\omega) \ln(\epsilon_f/\epsilon_0)} \quad \text{הפעם}$$

$$\mu^* = N(\omega) \mu [1 + N(\omega) \ln(\epsilon_f/\epsilon_0)]^{-1} \quad \text{או בהגדרת}$$

$$(BMA): T_c = \alpha \omega_0 e^{-\frac{1}{\lambda - \mu^*}} \quad \text{היא קבל}$$

$\mu^*$  מכונה הפסוידו-פוטנציאל הקולומבג' והוא קצר-טווח וחלש יותר מאשר  $\mu$  בעצמו. Morel & Anderson קבלו תוצאה זהה מתוך הפורמליזם של Eliashberg לאינטרקציה אלקטרון-פונון המפגך בלי להניח נקודות קטעון שרירותיות במרחב החקיפה. הם מתחשבים בכך שהאינטרקציות אינן בו-זמניות ע"י לקיחתן כתלויות ב-  $\omega$ . הרעיון הבסיסי ברור, האינטרקציה הקולומבית מהירה הרבה יותר מאשר האינטרקציה דרך פונונים (סקלת הזמן  $\sim \epsilon_f^{-1}$  במקום  $\sim \epsilon_0^{-1}$ ) ולכן  $\mu^{*-1} = \mu^{-1} + \ln(\epsilon_f/\epsilon_0)$

ננסה עתה לנחש איך משפיע צימוד חזק על הנוסחה ל-  $T_c$ . ניחוש זה כרוך בהרבה חיזפה משהם שהצימוד החזק שובר את הבסיס של תיאורית BCS אבל בכל זאת באופן פורמלי ידוע שבצימוד חזק נצטרך לשנות את הנוסחאות ע"י הכנסת רנורמליזציה. לדוגמא: רנורמליזציה על המסה -  $m^* = m(1+\lambda)$ , של החם הסגולי -  $\Gamma = \frac{2}{3} \pi^2 N(\omega)(1+\lambda)$  של אינטרקציה  $V \rightarrow \frac{V}{(1+\lambda)}$  (כי האינטרקציה הולכת כמו אלמנט מטריצה בריבוע) ולכן  $\lambda = N(\omega)V \xrightarrow{?} N(\omega)(1+\lambda) \frac{V}{(1+\lambda)^2} = \frac{\lambda}{(1+\lambda)}$

$$(sc): T_c = \alpha' \omega_0 e^{-\left(\frac{1+\lambda}{\lambda}\right)} \quad \text{ונצפה ל'}$$

מצידה שני הדברים - הכנסת אינטרקציה קולומבית וצימוד חזק, נצפה לקבל משהו מהצורה

$$T_c = \alpha' \omega_0 e^{-\left(\frac{\alpha(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*}\right)}$$

McMillan מצא מתוך הפורמליזם המסובך יותר בו נדון בפרק הבא, את הנוסחה

$$T_c = \frac{\theta_0}{1.45} e^{-\left(\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)}\right)}$$

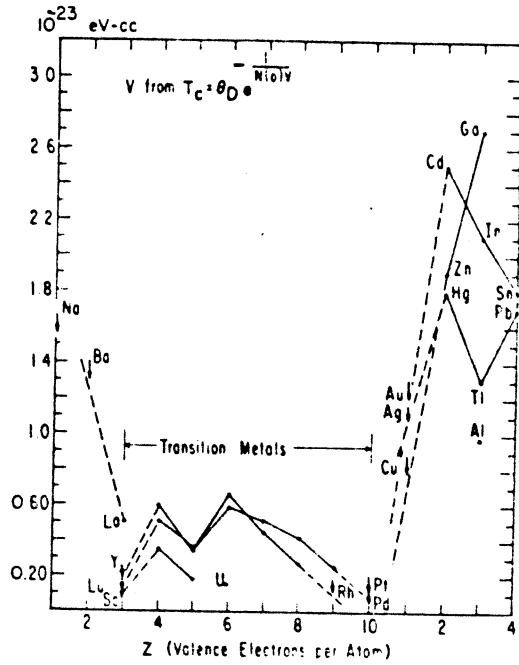
החו זרת לצורה הדומה ל BCS כאשר  $\lambda \rightarrow 0$  ו-  $\mu^* \rightarrow 0$  לצורה (BMA) כאשר  $\lambda \rightarrow 0$

ולצורה (sc) כאשר  $\mu^* \rightarrow 0$  אבל מעניין שגם  $\lambda$  מופחת נוסף על  $\mu^*$

עוד ג'  $0.62$  כתוצאה מ עיוות הקורלציה בין האלקטרונים המרכיבים זוג Cooper הנגרם ע"י האינטרקציה הקולומבית בצימוד חזק.



צ י נ ר f



- התיאוריה שבה דנו בפרק א, מוצלחת מאד בהסבר העל-מוליכות בהרבה חמרים. לדוגמא היסודות Al, Cd ו Ga, אבל באוסף גדול של חמרים יש סטיות נכרות מנבואות התיאוריה הפשוטה. לדוגמא:
- (א) ראינו שמהתיאוריה נובע  $\frac{2\Delta(0)}{T_c} = 3.52$  ; ב Nb יחס זה הוא 3.8 ו ב Hg 4.6 .
- (ב) הקפיצה בחם הסגולי במעבר הפזה יוצאת בחישוב  $\left(\frac{c_s - c_n}{2n}\right)_{T=T_c} = 1.43$  ; ב Nb הערך הנצפה הוא 1.9 ו ב Hg 2.4 .
- (ג) מהתיאוריה מקבלים עקומה אפיינית ל  $H_c(T)$  ; סטיות גדולות נראות ב Nb, Pb ו Hg .
- (ד) בהנחת קרוב BCS, הפער האנרגטי  $\Delta$  קבוע ; בניסויי מינהור (לדוגמא ב Pb) רואים מבנה דק המושדה מספקטרום הפונונים.
- ועוד כהנה וכהנה. החמרים בהם סטיות נכרות מנבואות BCS מכונים bad actors או על-מוליכים צמודים חזק. בנוסף לאלה, נוסף סיג חמישי:
- (ה) אפשר להעריך את ה V המופיע בנוסחת BCS ל  $T_c$  ע"י מיצוע אינטרקציה אפקטיבית על מטח Fermi [Allen & Cohen] במתכות המעבר נסיון כזה נדון לכשלון. (ראה פרק ג)
- פיתוח BCS שהצגנו בפרק הקודם, מבוסס מיסודו על מודל נוזל Fermi של Landau, שבו הערוורים הנמוכים של המערכות האלקטרוניות עם אינטרקציות הם קווי-חלקיקים בעלי זמני חיים ארוכים, הנמצאים בהתאמה חד-ערכית עם הערוורים של גז Fermi חפשי. בין קווי-חלקיקים אלה קיימת אינטרקציה שיוויונית (רוב האינטרקציות בין החלקיקים המקוריים נלקחות בחשבון בקביעת תכונות הקווי-חלקיקים). ללא מודל זה, קשה להבין כיצד האנרגיות הקטנות בהן מטפלים בעל-מוליכות, חשובות בפני האנרגיות הגדולות במצב הנורמלי.
- כאשר הצימוד בין אלקטרונים ופונונים חזק מדי, מודל Landau "נשבר" משום שזמני החיים של הקווי-חלקיקים נעשים קצרים בגלל דעיכה חזקה ע"י פליטת פונונים ממשיים. בניסוח אחר, כאשר קבוע הצימוד  $\lambda$  אינו קטן ביחס לאחד, הרוחב האנרגטי של קווי-חלקיק מתקרב לאנרגית הערויב ולכן מודל Landau אינו חופס.

בנוסף לבעיית הדעיכה של קווי-חלקיקים (damping), קיימת בעיית פיגור האינטרקציה (retardation). הפוטנציאל של Bardeen & Pines חלוי ב- $\omega$ , ולכן אינו פוטנציאל "רגיל", אפשר לספל בו במסגרת המילטונית רק כפוטנציאל החלוי במהירות. בקרב BCS הזנחנו את החלוח ב- $\omega$ , ולכן קבלנו אינטרקציה ב- $\omega$ -זמנית, אבל בגלל הקטעון החד במרחב ה- $k$ , האינטרקציה היא מאד אוסילטורי במרחב המקום — כלומר אינטרקציה BCS היא ב- $\omega$ -זמנית ולא-לוקלית. בתיאוריות מעמיקות, מכניסים אינטרקציה קצרה-טווח ומפגרת.

לעניין החמישי לעיל, ב-BCS מניחים אלקטרונים (קווי-חלקיקים) חפשיים הנעים כגלים מישוריים. נראה בפרק הבא שתאור של קשר הדוק מתאים יותר במתכות המעבר, ולכן נצטרך להתחשב באפי "האטומי" של פונקציות הגל.

בעיית העל-מוליכות בנוכחות צימוד חזק, היא בעיה רב-גופית מסובכת, שלא הצמצום המשמעותי של התיאוריה הפשוטה לתמונת קווי-חלקיקים בלתי-חלויים חוץ מאינטרקציה זיווג הגורם לקורלציות, אינו חופס. מקובל במקרים כאלה להיעזר בפונקציות Green ושיטות דיאגרמטיות. שיטות אלה יעילות משום שהן מספלות בפוטנציאלים רגילים, ובאינטרקציות דינמיות באותה צורה, ומשום שאינן מוגבלות לתמונה של אלקטרון יחיד. למרות כל השינויים שנצטרך לבצע בצורת המחשבה שלנו, מקובל להמשיך לכנות את התיאוריה, תיאורית BCS (המורחב) כל אימת והמכ-ניזם הבסיסי נשאר אינטרקציה אלקטרון-פונון הגורם לזיווג Cooper.

בפרק א הנחנו בכמה הזדמנויות, שהצימוד בין האלקטרונים לבין הפונונים חלש, כלומר  $\lambda_{BCS} \ll 1$ . הבה נראה, ביתר דיוק, למה הכוונה ב"חזק- הצימוד".

נצא מההמילטוניאן של Fröhlich

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} C_{\mathbf{k}}^{\dagger} C_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{q}} \omega_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^{\dagger} b_{\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} g_{\mathbf{q}} C_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\dagger} C_{\mathbf{k}} (b_{\mathbf{q}} + b_{-\mathbf{q}}^{\dagger})$$

ונשאל את השאלה הבאה — אם נתחיל במצב בעל קווי-חלקיק אחד ובלי פונונים  $|\mathbf{k}_1; 0\rangle^{(0)} = C_{\mathbf{k}_1}^{\dagger} |GN\rangle$  (כמובן האנרגיה של מצב האפס היא  $\epsilon_{\mathbf{k}_1}$  אבל משחנה אם היא כתוצאה מהאינטרקציה?

ציה.) החישוב מראה שהפונקציה עד סדר ראשון

$$|\mathbf{k}_1; 0\rangle^{(1)} = |\mathbf{k}_1; 0\rangle^{(0)} + \sum_{\mathbf{q}} \frac{\langle \mathbf{k}_1 - \mathbf{q}; 1_{\mathbf{q}} | \sum_{\mathbf{k}} g_{\mathbf{q}} C_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\dagger} C_{\mathbf{k}} (b_{\mathbf{q}} + b_{-\mathbf{q}}^{\dagger}) | \mathbf{k}_1; 0 \rangle}{\epsilon_{\mathbf{k}_1} - \epsilon_{\mathbf{k}_1 - \mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{q}}} |\mathbf{k}_1 - \mathbf{q}; 1_{\mathbf{q}}\rangle$$

ולכן מספר הפונונים

$$\begin{aligned} \langle n \rangle &= \langle \mathbf{k}_1; 0 | \sum_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^{\dagger} b_{\mathbf{q}} | \mathbf{k}_1; 0 \rangle^{(1)} = \\ &= \sum_{\mathbf{q}} \frac{|\langle \mathbf{k}_1 - \mathbf{q}; 1_{\mathbf{q}} | \sum_{\mathbf{k}} g_{\mathbf{q}} C_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\dagger} C_{\mathbf{k}} (b_{\mathbf{q}} + b_{-\mathbf{q}}^{\dagger}) | \mathbf{k}_1; 0 \rangle|^2}{(\epsilon_{\mathbf{k}_1} - \epsilon_{\mathbf{k}_1 - \mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{q}})^2} = \\ &= 4 \sum_{\mathbf{q}} \frac{|g_{\mathbf{q}}|^2}{(\epsilon_{\mathbf{k}_1} - \epsilon_{\mathbf{k}_1 - \mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{q}})^2} \end{aligned}$$

השונה מאפס כל עוד האינטרקציה שונה מאפס.  $\langle n \rangle$  מהווה מדד לחזק האינטרקציה: אם  $\langle n \rangle \ll 1$  נאמר שהצימוד חלש משום שקווי-חלקיק יוצר מעט מאד פונונים, אבל אם  $\langle n \rangle \gg 1$  הצימוד הוא חזק, והמצב ההתחלתי דועך במהירות בגלל פליטת פונונים ממשיים (ולא רק וירטואליים) וכבר אין להעזר בחישוב הפרעתי כלל.

כאשר הצימוד חזק מקובל להגדיר קבוע צימוד [McMillan]

$$\lambda = 2 \int_0^{\omega_0} \frac{\alpha^2(\omega) F(\omega)}{\omega} d\omega$$

כאשר  $\alpha^2(\omega)$  הוא ממוצע כפול מסובך של  $g_{\mathbf{q}}$  על משטח Fermi. McMillan מצא שאפשר לכתב קבוע זה בצורה  $\lambda = N(\epsilon_F) \langle \omega^2 \rangle$  המפרד לחלק אלקטרוני  $\langle J^2 \rangle N(0)$  וחלק פונוני (שהוא בעצם קבוע כח)  $\langle \omega^2 \rangle$ . הפרדה זאת תלויה בכך שמהירות האלקטרונים כמעט קבועה על משטח Fermi אם יש בצפיפות המצבים האלקטרוניים סינגולריות של Van Hove בסביבת אנרגית Fermi  $\langle \omega^2 \rangle$  הוא גודל מעורב אלקטרוני-פונוני.

מדד נוסף לחזק האינטרקציה בין האלקטרונים והפונונים, היא ההגברת הפונונית של המסה האפקטיבית של אלקטרון על משטח Fermi:  $m^*/m = Z(0)$  היכן  $m$  היא מסה המכילה אפקטים של מבנה הפסים ורנורמליזציה קולומבית. מסתבר שהמכניזם האחראי להגברת המסה במתכות, אינו זה של פולרון, בו אלקטרון

נראה כבוד יותר כתוצאה מענן פונונים סביבן, אלא זאת של החלפת פונונים המוכרת לנו; כלומר הגברת המסה ועל-מוליכות הן תוצאות של אותה אינטרקציה - ולכן  $\lambda + 1 = Z(0)$  (חוץ מבמחכות הפראמגנטיות היכן שאינטרקציות אפקטיביות הנגרמות ע"י קיטובי ספינים חשובות גם הן, בהגברת המסה) באשר  $\lambda$  קבוע הצימוד שהזכרנו לעיל.

## II פונקציות Green בעל-מוליכות

פונקציה Green חד-חלקיקית (המכונה בנוסף *propagator*) מתאר הנועתו של חלקיק אחד המוסף למערכת רב-חלקיקית. וכן פונקציה Green דו-חלקיקית מתאר קורות זוג חלקיקים שמוסיפים למערכת רב-חלקיקית. לא ניכנס כאן לכל החיאות-ריה המפותחת של פונקציות Green [Abrikosov, Gorkov, Dzyaloshinsky] אפטר ליחס דיאגרמות Feynman בעלי מובן "ציוריים" [Ambegaokar]. לפונקציות Green. לפונקציה Green החד-אלקטרונית קיימת משוואת Dyson

$$(1) \quad G^{(2)} \uparrow = G_0^{(1)} \uparrow + \begin{array}{c} G_0^{(1)} \uparrow \\ \boxed{\Sigma} \\ \downarrow \\ G^{(1)} \uparrow \end{array}$$

המקשרת פונקציה Green המלא  $G^{(1)}$ , עם פונקציה Green של חלקיק חפשי  $G_0^{(1)}$  והאנרגיה העצמית  $\Sigma$ . ל"דו-אלקטרונית" פרק טבעי הוא

$$(2) \quad G^{(2)} \uparrow \downarrow = G^{(1)} \uparrow G^{(1)} \downarrow + \begin{array}{c} \uparrow \\ \downarrow \\ \uparrow \downarrow \end{array} + \begin{array}{c} \uparrow \downarrow \\ \uparrow \downarrow \end{array}$$

אנחנו רואים איברים ללא אינטרקציה - ישיר וחילוף, ואיבר המכיל את כל האינטרקציות המכונה "איבר הוורטקס לאינטרקציה אלקטרון-אלקטרון". כמו כן, אפשר לצייר דיאגרמות לפונקציה Green הפונדנטית, ודיאגרמות בהן מופיעים אלקטרונים ופונונים - לדוגמא האינטרקציה אלקטרון-פונון מתאר במרחב התקיפה ע"י וורטקס, שאפשר לפתח כך:

$$(3) \quad \begin{array}{c} p+q \\ \swarrow \\ \circ \\ \swarrow \\ p \end{array} \begin{array}{c} q \\ \downarrow \\ \text{wavy} \\ \downarrow \\ q \end{array} = \begin{array}{c} \swarrow \\ \downarrow \\ \swarrow \end{array} \begin{array}{c} \text{wavy} \\ \downarrow \\ \text{wavy} \end{array} + \begin{array}{c} \swarrow \\ \downarrow \\ \swarrow \end{array} \begin{array}{c} \text{wavy} \\ \downarrow \\ \text{wavy} \end{array} + \begin{array}{c} \swarrow \\ \downarrow \\ \swarrow \end{array} \begin{array}{c} \text{wavy} \\ \downarrow \\ \text{wavy} \end{array} + \dots$$

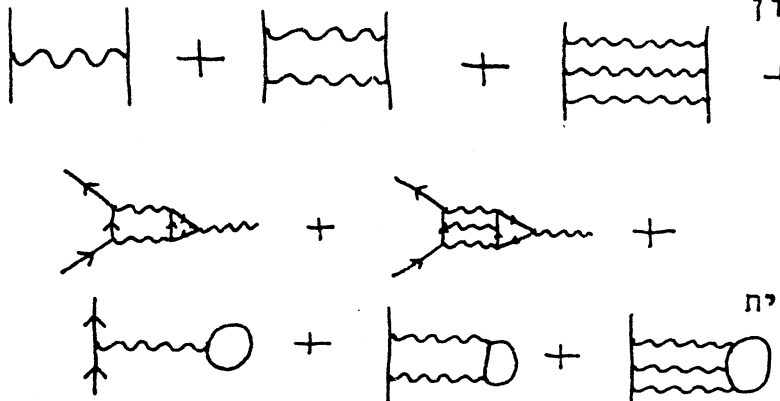
באנלוגיה לסינגולריות המופיע בפונקציה Green החד-בוזונית בקונדנסציה [Abrikosov et al.] נצפה להופעת קוטב ב  $G^{(1)}$  האלקטרונית לשני אלקטרונים בעלי תקיפות הפוכות והקרובות למשטח Fermi כאשר נקרה את המערכת אל  $T_c$ . הסינגולריות חבשר על יצירת זוג Cooper, ומשום שאין אנו מצפים

להתנהגות יוצאת דופן ב  $G^{(2)}$  עלינו לחפש את הסינגולריות בוורטקס האלקטרוני (לפי נוסחא 2).

Migdal הראה, חוץ תרגום המשפט האדאבטי של Born & Oppenheimer לשפת הדיאגרמות, שאפשר לפתח תורת הפרעות למערכת האלקטרונים והפונונים, למרות שקבוע הצימוד אינו קטן. הפיתוח נעשה ב  $\sqrt{\frac{1}{M}} \lesssim \frac{1}{100}$  (m מסה אלקטרונית, M מסה יונית) או בגודל שקבל כדוגמאת  $\frac{\theta_0}{\pi}$  או יחס מהירות הקול למהירות Fermi. משפט Migdal קובע שבוורטקס לאינטרקציה אלקטרון-פונון יכולים להסתפק באיבר הראשון בפיתוח שציירנו לעיל (3) כי האיברים הבאים "תיקוני הוורטקס" קטנים ב  $\sqrt{\frac{1}{M}}$ . כחוצאה מכך הוורטקס האלקטרוני והאנרגיה העצמית האלקטרונית הם:

(4)  (הקווים החיצוניים הם לצורך הבהרה בלבד)

Migdal הוכיח שנובע ספקטרום הערוורים הוא רציף, ולא יתכן פער אנרגטי — אבל בעל-מוליכות קיים פער הגדול פי עשרה מהשגיאה המקסימלית שנכניס בגלל הקרוב של Migdal! פתרון התעלומה הוא שלמרות העובדה שתיקוני הוורטקס קטנים כל אחד מהם ב  $\sqrt{\frac{1}{M}}$  מהאיבר הדומיננטי, סכום תת-קבוצה מסויימת שלהם מתבדר! קבוצת דיאגרמות המתארת שני אלקטרונים המתפזרים אחד על השני בצורה המביאה לאי-יציבות דוגמאת Cooper היא

(5)  וורטקס אלקטרון-פונון אנרגיה עצמית אלקטרונית

ודיאגרמות אלה ידועות, לסיבוה ברורות, כדיאגרמות סולס. נצטרך לקחת סינגולריות זאת בחשבון בבניית פורמליזם חדש (Gorkov, Nambu), בו תיקוני הוורטקס טוב קטנים.

בפורמליזם של Nambu מכניסים בצורה מפורשת את זיווג האלקטרונים במצב האפס (בסעיף הקודם הבחנו באי-יציבות המצב הנורמלי לאחר סכום אינסוף דיאגרמות אבל מסעיף III של פרק X ידוע לנו שאי אפשר לקבל את המצב העל-מוליך בפיתוח הפרעתי היוצא מהמצב הנורמלי, אפילו בסכום אינסוף איברים). מגדירים איפוא אופרטור שדה דו-מרכיבי

$$\Psi_p = \begin{pmatrix} C_{p\uparrow} \\ C_{-p\downarrow}^t \end{pmatrix} \quad \Psi_p^t = (C_{p\uparrow}^t, C_{-p\downarrow})$$

ועכשו פונקציית Green היחד-חלקיקי (חד-זוגי) היא מטריצה 2x2

$$(6) \quad G = \begin{pmatrix} G_{11} & G_{12} \\ G_{21} & G_{22} \end{pmatrix} = - \langle U^T \Psi_p(\tau) \Psi_p^t(0) \rangle =$$

$$= - \begin{pmatrix} \langle T C_{p\uparrow}^{(\tau)} C_{p\uparrow}^{(0)} \rangle & \langle R^t T C_{p\uparrow}^{(\tau)} C_{-p\downarrow}^{(0)} \rangle \\ \langle R T C_{-p\downarrow}^{(\tau)} C_{p\uparrow}^{(0)} \rangle & \langle T C_{-p\downarrow}^{(\tau)} C_{-p\downarrow}^{(0)} \rangle \end{pmatrix}$$

היכן  $U = 1 + R + R^t$ , האופרטור המוסיף זוג למערכת הרב חלקיקית;  $T$  אופרטור הסידור בזמן המדומה  $\tau$ ,  $\tau = -i\beta = \frac{t}{\hbar}$  טמפרטורה;  $G_{11}, G_{22}$  הם פונקציות Green הרגילות לאלקטרונים בעלי ספין למעלה ולחורים בעלי ספין למטה;  $F = G_{21}, \bar{F} = G_{12}$  הן הפונקציות האנומליות של Gorkov המתאפסות במצב הנורמלי, אבל מפגינות סדר לסוה ארוך ODLRO במצב העל-מוליך.

את האנרגיה העצמית (גם היא מטריצה 2x2!) אפשר להשיג במושגי מטריצות Pauli -  $\tau_1, \tau_2, \tau_3$

$$\Sigma(p, i\omega_n) = [1 - Z(p, i\omega_n)] i\omega_n + \phi_1(p, i\omega_n) \tau_1 + \phi_2(p, i\omega_n) \tau_2 + \phi_3(p, i\omega_n) \tau_3$$

ואפשר להשתמש בכל הכלים המוכרים משיטת דיאגרמות Feynman לגבי היצורים האלה. אם נעשה זאת, נלביש קודם את הגדלים באינטרקציה הקולומבית (נניח שהיא מהצורה  $V_{\text{Coul}} = \sum_{\text{אחדות}} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} < E_f$ ) ונניח שהחמר "מלוכלך" כך שהמהלך החפשי קטן והאלקטרונים רואים סביבה איזוטרופית, נקבל [Scalapino] זוג משוואות אינטגרליות לפער  $\Delta(\omega) = \frac{\phi_3(\omega)}{Z(\omega)}$  ולפונקציית הנונרמליזציה  $Z(\omega)$  הנקרא משוואות Eliashberg, הממלא את תפקיד משוואת הפער ב-BCS.

$$\Delta(\omega) = \frac{1}{Z(\omega)} \int_0^\infty d\omega' \operatorname{Re} \frac{\Delta(\omega')}{\omega'} \int_0^\infty d\nu \alpha^2(\nu) F(\nu) * \\ * \left\{ \frac{f(-\omega') + N(\nu)}{\omega' + \omega + \nu + i\delta} + \frac{f(-\omega') + N(\nu)}{\omega' - \omega + \nu - i\delta} + \right. \\ (7) \quad \left. - \frac{f(\omega') + N(\nu)}{-\omega' + \omega + \nu + i\delta} - \frac{f(\omega') + N(\nu)}{-\omega' - \omega + \nu - i\delta} \right\} \\ - \frac{\mu^*}{Z(\omega)} \int_0^{\omega_0} d\omega' \operatorname{Re} \frac{\Delta(\omega')}{\omega'} \tanh \frac{\beta\omega'}{2}$$

$$(1 - Z(\omega))\omega = \int_0^\infty d\omega' \int_0^\infty d\nu \alpha^2(\nu) F(\nu) \left\{ \frac{f(-\omega') + N(\nu)}{\omega' + \omega + \nu + i\delta} + \right. \\ \left. - \frac{f(-\omega') + N(\nu)}{\omega' - \omega + \nu - i\delta} + \frac{f(\omega') + N(\nu)}{-\omega' + \omega + \nu + i\delta} - \frac{f(\omega') + N(\nu)}{-\omega' - \omega + \nu - i\delta} \right\}$$

$$\left. \begin{matrix} f(\omega) \\ N(\omega) \end{matrix} \right\} = \frac{1}{e^{\omega/\tau} \pm 1} \quad \text{באשר}$$

$F(\nu)$  ספקטרום התפלגות הפונונים

Morel & Anderson הפסוידו-פוטנציאל של  $\mu^* = \frac{N(0)u}{1 + N(0)u \ln(\epsilon_f/\omega_0)}$

$$\alpha^2(\nu) F(\nu) = \frac{N(0)}{8\pi\rho_f^2} \sum_\lambda \int d\Omega_q \int_0^{2\pi} q dq |g_{q\lambda}|^2 B_\lambda(q, \nu)$$

$B =$  המשקל הספקטרי של הפונונים

ונשים לב ל  $\psi = \frac{1}{Z(\omega)}$  במשוואה לפער, הוא המוריד את קבוע הצימוד  $\lambda$  ?  $\frac{\lambda}{1+\lambda}$

McMillan פתר משוואות אלה בצורה איטרטיבית. הוא התחיל ב

$$\Delta(\omega) = \begin{cases} \Delta_0 & 0 < \omega < \omega_0 \\ \Delta_\infty & \omega_0 < \omega \end{cases}$$

כדוגמאת קרוב BCS קבל (אחרי 4 איטרציות) את הסמפרטורה הקריטית בצורה

$$T_c = \omega_0 \exp - \left( \frac{1 + \lambda}{\lambda - \mu^2(1 + \lambda \omega/\omega_0)} \right)$$

באשר

$$Z(0) - 1 = \lambda = 2 \int_0^{\omega_0} \frac{\alpha^2(\nu) F(\nu)}{\nu} d\nu$$

$$\langle \omega \rangle = \frac{\int_0^{\omega_0} d\nu \alpha^2(\nu) F(\nu)}{\int_0^{\omega_0} d\nu \frac{\alpha^2(\nu) F(\nu)}{\nu}}$$

זכהתאכת  $\lambda(\tau, \mu^*)$  הנומריים לנוסחה קבל את הנוסחה הנושאת את שמו.



כמו שהזכרנו בפתיחת הפרק, ונראה בפרוטוטיפ בפרק הבא, הצגה ממוקמת לאלקטרונים היא המתאימה במתכות המעבר. בסעיף זה נראה בקווים כלליים איך לעבר מהצגת Bloch המתאימה למתכות ה-APW, להצגת Wannier המדגישה את האפי האטומי של פונקציית הגל האלקטרונית.

נתחיל בוורטקס לאינטרקציה אלקטרון-אלקטרון  $\Gamma$ , המופיע בפונקציית Green הדו-חלקיקית (נוסחה 2), ונמצא את הטמפרטורה הקריטית בצימוד חלש על ידי הורדת הטמפרטורה במצב הנורמלי עד לקבלת הסינגולריות, עליה דברנו בסעיף II [AKI]. הוורטקס מקיים משוואה אי-הומוגנית מהצורה

$$\Gamma = I - \frac{1}{2} \Gamma G'' G'' I$$

[Abrikosov et al.] היכן  $I$  הוורטקס האי-פריק. קרוב ל  $T_c$ ,  $\Gamma$  שואף

$$(8) \quad \Gamma = -\frac{1}{2} \Gamma G'' G'' I$$

ומשוואה זאת קובעת את  $T_c$  המופיעה בעיקר ב  $G''$  יס. נכתב משוואה זאת במפורש במרחב הקואורדינטות:

$$\Gamma(x_1, x_2; x_3, x_4) = -\frac{1}{2} \int d^4y_1 d^4y_2 d^4y_3 d^4y_4 \Gamma(x_1, x_2, y_1, y_2) G(y_1, y_2) G(y_3, y_4) I(y_1, y_2, y_3, y_4)$$

באשר  $x \equiv (\tau, \tau, s)$

$\underline{x}$  = מקום;  $\tau$  = זמן מדומה,  $0 \leq \tau \leq \beta$ ;  $s$  = אינדקס ספין,  $\int dx$  משמעותו אינטגרציה על  $\underline{x}, \tau, s$ .

עוברים למרחב האחרים (המאופיין על ידי וקטורי מקומות - האטומים  $\underline{n}$ )

ע"י  $w_{\underline{n}}(\underline{x}) = \langle \underline{x} | \underline{n} \rangle$ , ולחידירויות מדומות  $w_j = i(\frac{\beta}{p})(\omega_j + 1)$ ,  $j = 0, +1, \dots$

ע"י טרנספורם Fourier, ומשתמשים בחוקי השימור ובסימטריות הגביש, כדי

$$(9) \quad \Gamma(\underline{n}, \omega) = \frac{1}{\beta} \sum_{\underline{m}, \omega'} K(\underline{n}', \omega'; \underline{n}, \omega) \Gamma(\underline{m}, \omega') \quad [AKI (2.27)]$$

$$K(\underline{n}', \omega'; \underline{n}, \omega) \equiv -\sum_{\underline{\mu}} F(\underline{\mu}, \omega') I(\underline{n}' - \underline{\mu}, \omega'; \underline{n}, \omega) \quad \text{הגדרנו}$$

$$F(\underline{\mu}, \omega) \equiv \sum_{\underline{m}} G(\underline{m} + \underline{\mu}, \omega) G(\underline{m}, -\omega) = \frac{1}{N} \sum_{\underline{k}} \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \underline{\mu}}}{|\omega| + \epsilon(\mathbf{k})} \quad ?$$

הוורטקס האי-פריק, המורכב מחלק פונוני וחלק קולומבי, ידוע היטב (אפשר להזניח תיקוני וורטקס) ויש צורך בתרגומו להצגת האחרים, גרידה. ההנחה היסודית בתיאוריה היא "קרוב המגע" בו מניחים ששני האלקטרונים נמצאים באפן

התחלתי באתר אחד, ואחרי הפיזור שוב שניהם באתר אחד. הנחה זאת מצמצמת את מערכת המשוואות (9) למשוואה אינטגרלית אחת [AKI(4.8)]

$$\Gamma_1(\omega) = -\frac{1}{\beta} \sum_{\omega'} F(\omega, \omega') I_{ph}(\omega - \omega') \frac{\Gamma_1(\omega') - \frac{u}{\beta} \sum_{\omega''} F(\omega, \omega'') \Gamma_1(\omega'')}{1 + N(\omega) u \ln(\alpha \beta \epsilon_1)}$$

ובהנחה קרוב BCS ל  $I_{ph}$  נקבל את המשוואה

$$1 = N(0) (I_{ph} - \tilde{u}) \ln(\alpha' \beta \omega_0) \quad \text{ובדומה ל Morel \& Anderson}$$

$$\tilde{u} \equiv \frac{u}{1 + N(0) u \ln(\frac{\omega_0}{\omega_D})} \quad \alpha' \equiv 2 \frac{e^{\gamma}}{\pi}$$

$$\alpha \equiv \exp\left(0.12563 + \int_{\epsilon_{min}}^{\epsilon_{max}} \left(\frac{N(\epsilon)}{N(0)} - 1\right) \frac{1}{2|\epsilon|} d\epsilon\right)$$

ולכן  $(10) \quad T_c = \alpha' \omega_0 \exp\left(-\frac{1}{N(0)(I_{ph} - u)}\right)$

חוצאה זאת היא לפס לא מנוון  $s$ , לפס  $d$  קרובי  $\Gamma_3$  מקבלים אותה נוסחא ל  $T_c$  (10) אבל הפעם

$$I_{ph} = \frac{1}{3} (I_{11} + 2I_{12})$$

$$u = \frac{1}{3} (u_{11} + 2u_{12})$$

באשר האנדקסים מסמנים פונקציות שונות בפס. [ נקבל משוואה זאת כמקרה פרטי בפרק ד ] הפרשנות פשוטה במקרה זה. משוואה (10) היא נוסחאת BCS ל  $T_c$  עם הזיהוי של  $v_{\infty}$  כוורטקס הפונזני האי-פריק בקרוב המגע פחות פסוידו-פוטנציאל הדומה למקובל (חוץ מהיחס  $\frac{2}{\pi}$ ) שהוא בסדר גודל של היחידה).

התיאוריה של Kohn & Appel שתארנו מתאימה במקרים של צימוד חלש. המשוואות של Eliashberg באה במקור לתאר צימוד חזק במתכות פשוטות כמו עופרת. במתכות המעבר, התאור הסוב הוא מידג שני הדברים — הצימוד החזק ומיקום האלקטרונים. התיאוריה של בירנבוים וגוטפרוינד [BGII] הדנה בשתי הבעיות מתחילה באנרגיה העצמית בפורמליזם של Nambu, ובהנחת קרוב המגע מקבלים זוג משוואות הזזה למשוואות Eliashberg אבל עם ההחלפה

$$\alpha^2 F(\nu)_{\text{Eliashberg}} \longrightarrow \frac{N(0)J^2}{M} \frac{F(\nu)}{2\nu} \text{BG}$$

לכן מקבלים בהשוואה ל McMillan

McMillan

$$T_c = \omega_0 \exp\left(-\frac{1 + \lambda}{\lambda - \mu^2 - \lambda \mu^2 \frac{\langle \omega^2 \rangle}{\omega_0^2}}\right)$$

$$\lambda = 2 \int \frac{\alpha^2(\nu) F(\nu)}{\nu} d\nu$$

$$= \frac{N(0) \langle J^2 \rangle}{M \langle \omega^2 \rangle}$$

$$\langle \omega \rangle = \frac{\int \alpha^2(\nu) F(\nu) d\nu}{\int \alpha^2(\nu) F(\nu) d\nu}$$

$$\langle \omega^2 \rangle = \frac{\int \nu \alpha^2(\nu) F(\nu) d\nu}{\int \alpha^2(\nu) F(\nu) d\nu}$$

BG

$$T_c = \langle \omega \rangle \exp\left(-\frac{1 + \lambda}{\lambda - \mu^2 + \lambda \mu^2 \frac{\langle \omega^2 \rangle}{\omega_0^2}}\right)$$

$$\lambda = \frac{N(0) J^2}{M} \int \frac{F(\nu)}{\nu^2} d\nu$$

$$= \frac{N(0) J^2}{M} \overline{\omega^{-2}}$$

$$\langle \omega \rangle = \frac{\int \frac{F(\nu)}{\nu} d\nu}{\overline{\omega^{-2}}}$$

$$\overline{\omega^{-2}} = \int \frac{F(\nu)}{\nu^2} d\nu$$

השינויים מעניינים:

(א) משום שמופיע  $\frac{F(\nu)}{\nu^2}$  במקום  $F(\nu)$  הפונדונים הרכים חשובים יותר במשוואת BG דבר הצפוי מעבודות אחרות [Dynes].

(ב) כאן מופיע במקום הגודל המסויך  $2 \int \frac{\alpha^2(\nu) F(\nu)}{\nu} d\nu$  מכפלה של גודל אלקטרוני שאפשר לחשבו אלגברית, עם גודל פונדוני טהור שאפשר להוציאו מספקטרה פונדונים.

(ג) מכפלה זאת מקלה על נסיון להסביר חוקי Matthias [BI].

בשם המתכות הפשוטות ( simple metals ) מכונות המתכות בהן אלקטרוני ההולכה (אלקטרונים הנמצאים מחוץ לקליפות הסגורות של קונפיגורציות הגזים האצילים) הם מפסי  $p$  ו  $s$  המרוחקים מספיק מרמות אחרות. אפשר להתיחס אל אלקטרונים אלה כאל אלקטרונים כמעט חפשיים — להלן אכ"ח ( NFEs = Nearly Free Electrons ). למתכות הפשוטות ניתן לחשב את  $\gamma$  מעקרונות ראשוניים

בשיטות הרגילות לדוגמא בשיטת OPW או בפורמליזם הפסוידו-פוטנציאלי שלו [Allen & Cohen ומקורות המצוטטים שם] ומתקבלות תוצאות המתיישבות עם הנתונים הנסיוניים — באופן כללי אפשר לומר שאין שאלות בסיסיות פתוחות בקשר לעל-מוליכות במתכות האלה. למתכות הפשוטות המעטות העל-מוליכות, סמפרטורות קריטיות נמוכות (לשם הדגמה  $T_c = 1.2^\circ K$  Al) בגלל תדירות פונוניות נמוכות ובגלל אי-סטביליות ביחס לגורם אלקטרוני  $N(0)J^2$  גדול מדי.

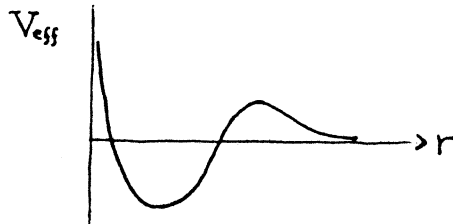
מתכות המעבר הן היסודות בהם פס  $nd$  ( $n = 3, 4, 5$ ) מלא רק באופן חלקי באטום החפשי (אבל נכלל כיוצא דופן Pd עם הקונפיגורציה  $(4d)^{10}$ ) ונוציא מהקבוצה  $Tb, Gd$  ויסודות בעלי פס  $6d$  משום שלהם אלקטרוני  $(n-1)f$  ולכן הם משתייכים לעפרות הנדירות) והנתכים המורכבים מיסודות המעבר בלבד. נראה בפרק זה שהפסים האלקטרוניים החשובים במתכות אלה הם  $nd$  ו  $(n+1)s$ ; אבל שלא כמו במתכות האצילות (נחושט, כסף, וזהב) אנרגית Fermi חוצה את שני הפסים. כמו כן נראה שהגישה המצדקת במתכות המעבר היא גישה של קשר הדוק — להלן ק"ה ( TB = Tight Binding ) ולא אכ"ח, ואין לצפות למשטח Fermi הדומה לכדור של אלקטרון חפשי. בטבלה I רשמנו את יסודות המעבר והנתונים לגביהם השימושיים לדיננו.

מתכות המעבר תופסות מקום נכבד בחקר העל-מוליכות בגלל הסמפרטורות הקריטיות הגבוהות שלהן, ומשום שהחלק הארי של החמרים העל-מוליכים הידועים הם מתכות מעבר. נצא מההנחה שהתיאוריה המקובלת של על-מוליכות, דהיינו אינטרקציה אלקטרונית המחובכת ע"י פונונים, מובילה לזיווג Cooper, תקפה גם במתכות אלה. חישובים מדוייקים של הגדלים הבסיסיים בתיאוריה הזאת נחקלים בקשיים, בעיקר כתוצאה מאי-הבנת המצב הנורמלי. הפוטנציאל האטומי חזק כאן, ואפילו חישוב גדלים נורמליים, כגון אנרגית הקוהזיה אינו ניתן לביצוע נאות. חישוב  $\gamma$  במתכות הפשוטות אוחז הזכרנו לעיל, מסתמך על חישובים מפורטים של מבנה הפסים ליד  $E_f$ , יהסי וספרסיה פונונית, אינטרקציות קולומביות לבושות, וצימוד אלקטרון-פונון.

חישוב דומה לעל-מוליכי המעבר היה בהכרח מצריך לקיחה בחשבון של כל פרטי פונקציות הגל אפני התנודה וצורת משטח Fermi המסובכים לאין שעור בהשוואה למקרה הראשון. בכל זאת יש סימנים המבשרים שלפחות בקרוב גם כל פרטי הפרטים אינם כל כך חשובים. לדוגמא חוקי Matthias שכבר הזכרנו לפיהם התנהגות  $T_c$  פשוטה.

### I קשר הדוק

הגישה הנוחה ביותר לתאור מבנה פסי האלקטרונים במתכות המעבר היא דרך מודל הקשר הדוק. למרות שגישה זאת סבירה בגלל הפוטנציאל האטומי החזק, לא מדובר כאן על קייה במובנו הפשוט כי אנרגיות פס  $\mu$  גבוהות מהפוטנציאל הגבישי כך שאין פונקציות גל אטומיות הדועכות אקספוננציאלית. הצדקת הגישה היא בכך שהפוטנציאל האפקטיבי שדואה אלקטרון  $\mu$  בתא נתון, מורכב מפוטנציאל יוני מסוכם  $-Z(x)e^2/x$  וממחסם צנטריפוגלי  $1(1+l)h^2/2mr^2$  כאשר  $l = 2$  המתחברים לחת פוטנציאל דומה למצוייר.

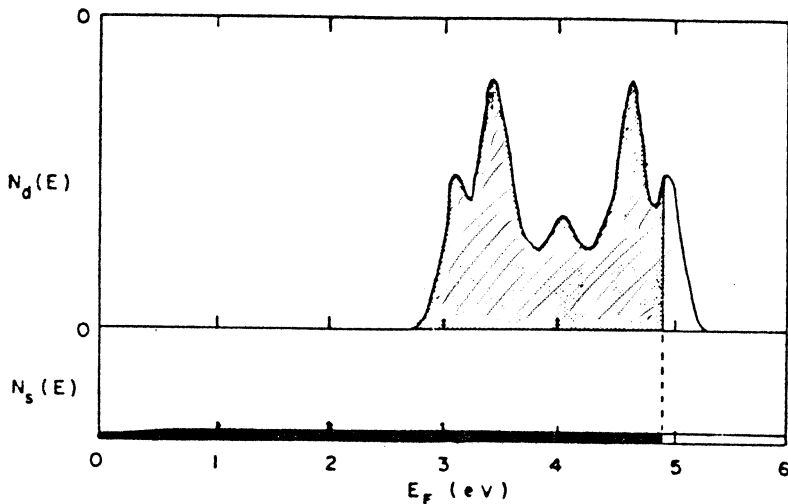


ציור a

מסתבר שלאנרגיות אפייניות לפס  $\mu$  פזור האלקטרון על פוטנציאל זה רזוננטי ולכן אמפליטודת אלקטרון להימצא קרוב לאטום גדולה בהרבה מהאמפליטודה להימצא בין אטומים. בניסוח אחר, האלקטרון שוהה בסביבות האטום במה שמכונה מצב קשור וירטואלי זמן  $\tau \sim (\Delta E)^{-1}$  כאשר רחב הפס  $\Delta E \approx 5\text{eV}$  וזמן זה ארוך ביחס לזמן אפייני לאלקטרון אטומי  $\tau \sim \epsilon^{-1}$  כאשר אנרגית האלקטרון  $E \approx 20\text{eV}$ . בתמונה סמי-קלסית נאמר שהאלקטרון מסתובב הרבה פעמים סביב האטום לפני שהוא נמלט. לאחר זמן ההשהייה דועך הפונקציה הממוקמת לגל מישורי בין האטומים הפוגע במרכזי פזור אחרים ומתאבק שם קונסטרוקטיבית. ברור שניתן לעבד עם פונקציות הפזור כמו שעובדים עם פונקציות אטומיות ממש בבניית פונקציות Bloch, ובהרכבת תיאורית קייה.

מאלף להכנס קצת יותר בפרוטרוט לחמונת קייה במתכות המעבר. נתאר לעצמנו תהליך דמיוני שבו מקרבים אטומים חפשיים של יסוד מעבר ממרחק רב, כדי לקבל גביש. מתחילים אולי לאחר מעבר מוגדל ענני האלקטרונים החיצוניים  $(n+1)s$  לחפף ונוצר פס רחב של אכ"ח האחראים להולכה במצב הנורמלי. לאכ"ח קצת התנהגות אטומית בקרבת אחרי האטומים (דבר המהווה בסיס לשיטת OPW) עם סימטריה (או צדוף סימטריות) הנקבעת ע"י וקטור הגל בפס. בהמשך תהליך

ההתקרבות הדמיונית, גם האלקטרונים  $nd$  רואים זה את זה, אבל משום שהם פנימיים יותר, החפיפה קטנה יותר, ולכן המוביליות שלהם קטנה, ויש לראות את תנועתם בגביש כמינהור בין אתרים ולא כתנועה חפשית. כך קיבלנו תמונה של פס צר וצפוף על רקע פס  $s$  רחב [Mott] ראה ציור  $b$ .



ציור  $b$   
[Gladstone et al. אחרי]

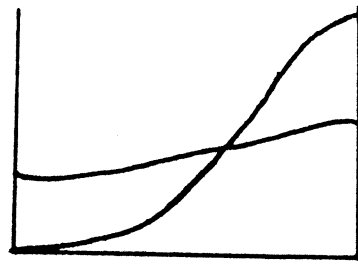
כחוצאה מההתקרבות הפוטנציאל שרואה אלקטרון  $d$  משחנה. אפשר לתאר את השינוי כך: קרוב לאטום נשאר הפוטנציאל כמעט ללא שינוי, במרחק מסויים הוא מתחבר עם פוטנציאל בין-אטומי, שלילי, קבוע. פונקציית הגל נשאר אם כן קרוב לאטומי עד לרדיוס ההתחברות, שם אנרגיית האלקטרון מעל לפוטנציאל הקבוע ולכן הפונקציה מתחברת עם פונקציות Bessel כדוריות. אבל משום שרדיוס ההתחברות מספיק גדול, פונקציית האטום החפשי קטנה מאוד שם, ולכן לא נשארת מההסתברות המנומלת אלא לזנב קטן — קיבלנו רזוננס.

## II היברידיזציה

תמונת ק"ה אינה מספלת באספקט אחד חשוב של מבנה הפסים "היברידיזציה". אם נצייר יחסי דספרסיה של פס  $s$  — אכ"ת ושל פס  $d$  — ק"ה, העקומות חוצות אחת את השניה בנקודת ניוון מקרי. (ראה ציור  $c$ ). אבל מתורת ההפרעות המנוונת, קיום אלמנטי מטריצה של ההמילטוניאן בין הפסים, יסלק ניוון זה ונקבל מבנה פסים שונה (ציור  $d$ ). אנחנו רואים שמתערבים הפסים — הפס שבו  $k=0$  היה  $s$ , בגבול אזור Brillouin יוצא עם סימטריה  $d$  ולהפך. משום שדברנו על מצבים  $-E$  שיים של ההמילטוניאן  $H$ , אם הם אורחוגוליים הם יכולים לחצות זה את זה, אבל אי-אורחוגוליות מונעת בעדם מלהתחצות.



ציור d



ציור c

נראה מתוך מודל פשוט את פעולת ההיברידיזציה. נניח פס אלקטרונים חפשיים  $\Psi_f$  ופס אטומי  $\Psi_a$  בעל אנרגיה  $E_a$  (אנרגיה קבועה לגמרי פרושה  $v = \frac{dE}{dk} = 0$  והאלקטרונים קטורים לגמרי). ההמילטוניאן הוא

$$\begin{pmatrix} \langle f|H|f \rangle & \langle f|H|a \rangle \\ \langle a|H|f \rangle & \langle a|H|a \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{k^2}{2m} & V(k) \\ V^*(k) & E_a \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{k^2}{2m} & V \\ V & E_a \end{pmatrix}$$

בטוריון האחרון הנחנו שאיבר הערכוב בלחי-תלוי ב  $k$  וממשי. את הפונקציות והאנרגיות העצמיות קל למצוא בדרך הרגילה, המשוואה הסקולרית היא

$$\left(\frac{k^2}{2m} - E\right)(E_a - E) - V^2 = 0$$

$$E_{1,2} = \frac{1}{2} \left(\frac{k^2}{2m} + E_a\right) \pm \frac{1}{2} \sqrt{\left(\frac{k^2}{2m} + E_a\right)^2 + 4(V^2 - E_a \frac{k^2}{2m})}$$

ולכן

והפונקציות המנורמלות

$$\Psi_{1,2} = \left(\left[\frac{k^2}{2m} - E_{1,2}\right]^2 + V^2\right)^{-\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} V \\ \frac{k^2}{2m} - E_{1,2} \end{pmatrix} = \left([E_a - E_{1,2}]^2 + V^2\right)^{-\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} E_a - E_{1,2} \\ V \end{pmatrix}$$

כאשר אין אלמנטי מטריצה בין הפסים  $v=0$  ונקבל

$$\Psi_2 = \Psi_a \quad ; \quad \Psi_1 = \Psi_f \quad ; \quad E_2 = E_a \quad ; \quad E_1 = \frac{k^2}{2m}$$

והדיספרסיה אכן כמו בציור c. אם  $V \neq 0$  היא מהטיפוס של ציור d (פרט

לכך ש  $k=0$  אנרגיה הפס התחתון יורדת קצת ואנרגיה הפס העליון עולה קצת).

והפונקציות מעורבות sd,  $\Psi_1$  שואף ל  $\Psi_f$  ב  $k$  קטן ול  $\Psi_a$  ב  $k$  גדול,  $\Psi_2$

שואף ל  $\Psi_a$  ב  $k$  קטן ול  $\Psi_f$  ב  $k$  גדול. בנוסף, קל לראות שההיברידיזציה הזאת

גורמת לשינויים במסה אפקטיבית, בצפיפות המצבים וכיוו.

קל למצא את מקור ההיברידיזציה במתכות המעבר. כאשר מפתחים את הגלים המי-  
 שוריים של פס s בפונקציות הכדור סביב אחר אטומי מופיעים איברים עם  $l=2$   
 שאינם אורחוגנליים עם הפונקציות האטומיות d, ושגורמים אי-התאפסותם של  
 אלמנטי המטריצה הלא-אלכסוניים של הפונקציות הגבישי. דבר זה קורה משום שפונק-  
 ציות ה d בין האטומים משתמשים בגלים מישוריים השמורים בד"כ לפס s, וכך  
 פס s מוכרח להשתמש בפונקציות  $\chi_2$  כדי לשמר אורחוגנליות ולהוריד את אנרגית  
 הגביש.

### III מתכות המעבר כמערכת

ניתן להתייחס אל מתכות המעבר כאל מערכת אחת ואין צורך בד"כ לקרא לכל  
 יסוד ונתח מעבר בשמו. עקרון זה המפשט בהרבה את הטיפול בחמרים אלה  
 נובע משתי עובדות:

(א) המסיסות ההדדית הגדולה של יסודות המעבר מאפשרת ע"י יצירת נתכים  
 מתאימים לשנות תכונות המתכות באופן רציף, לאורך ובין השורות של המערכת  
 המחזורית. הפרמטר הקובע את מהות המתכת במערכת זאת הוא מעין מספר אטומי  
 רציף המצביע על המספר הממוצע של אלקטרונים לאטום. ליתר דיוק נח להגדיר  $Z_V$   
 מספר האלקטרונים מחוץ לקליפות סגורות  $Z_V^{(A)} = Z - Z_{cs}$  כאשר A יסוד בשורה nd

$$Z_V(A, B, \xi) \equiv \xi Z_V(A) + (1-\xi) Z_V(B)$$

$$Z_{cs} = \begin{cases} 18 & n=3 \\ 36 & n=4 \\ 68 & n=5 \\ 54 & L_a \end{cases}$$

וכ"ו.

(ב) אפשר להניח בקרוב טוב שמבנה הפסים ולכן גם צפיפות המצבים  
 כפונקציה של אנרגיה אינם תלויים ב  $Z_V$ . קרוב המבנה מודל הפס הצפיד.  
 בקרוב זה הגדלת  $Z_V$  פרושו שפיכת עוד אלקטרונים לתוך מבנה פסים צפיד קיים מראש  
 ובכך העלאת אנרגית Fermi (ראה ציור ב). נראה בהמשך באיזה מידה מוצדקת  
 הנחה זאת.

בהמשך פרק זה נראה מסקנות מהעקרון.

מתכות המעבר מתגבשים במבנים fcc, bcc, hcp (קובי ממרכז גוף, קובי ממור-  
 כז פנים באריזה צפופה, הקסגונלי באריזה צפופה) לפי ערכי  $Z_V$ . נבחין כאן  
 בארבעה תחומים — מתכות המעבר המוקדמות  $3 \leq Z_V \leq 4$  מבנה hcp (חוץ מ La  $Z_V=3$   
 עם פזות d-hcp  $\text{fcc}$ )

מתכות המעבר הימרכזיות  $4 < Z_V \leq 6.5$  מבנה bcc

מתכות המעבר הימאחרות  $6.5 \leq Z_V < 8.5$  מבנה hcp

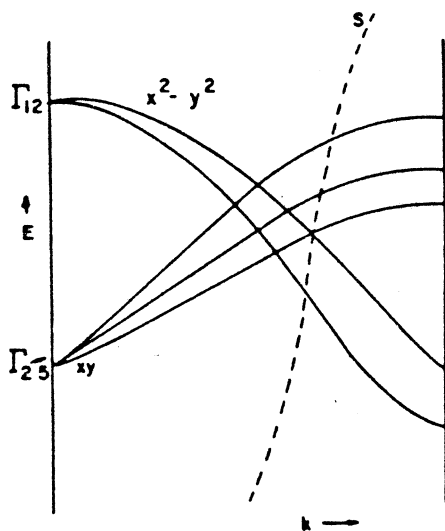
ומתכות המעבר היאצילות  $8.5 \leq Z_V < 10$  מבנה fcc

לשם הבנת מבנה הפסים בחמרים קוביים והקסגונליים נצטרך לראות איך ארמות אטומיות  
 מתפרקות:

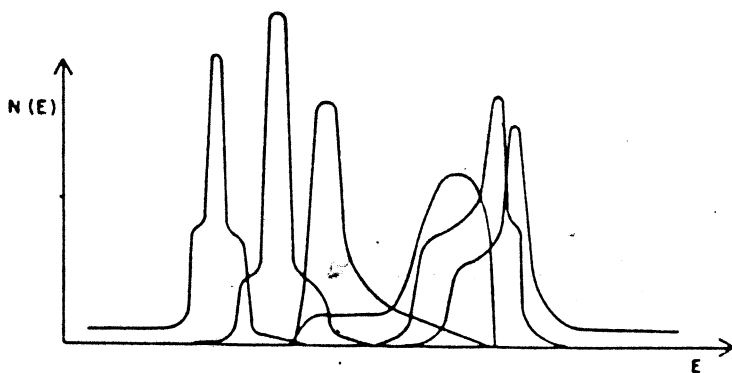


בעלות תקיפת סיבוב מוגדרת בסימטריות אלה. בציר  $e$  מוצגים הפרויקטים תחת החבורות  $O$  ו-  $D_6$ . בטבלה II נתונים על המבנים השונים.

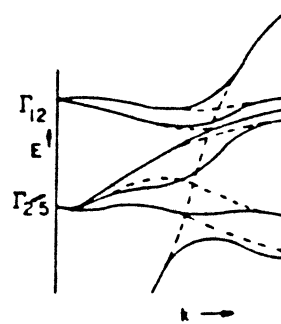
לצפיפות המצבים של הפס הצפיד שלנו מינימום באזור ה"מרכזיות" שצא בעל חשיבות רבה בהמשך העבודה. כדי להבין את מקורו, נתעניין במבנה הפסים במחכות הקוביות. מתוך ציר  $e$  רואים שהפסים החשובים הם:  $\Gamma_{12}$ ,  $\Gamma_{25}$  ו-  $\Gamma_{12}$ . במבנה bcc פונקציות  $\Gamma_{25}$  (צורתן  $xy$ ) פונות אל השכן הקרוב ולכן בעלות אנרגיה נמוכה מזאת של הפונקציות השייכות להצגה  $\Gamma_{12}$  (צורתן  $x^2-y^2$ ) הפונות אל השכן השני, כאשר  $k=0$ . הדבר מתהפך בגבול אזור Brillouin, ולכן נקבל מבנה פסים כמתואר בציר  $f$ . עכשו נרשה היברידיזציה בין כל הפונקציות ובודמה למה שראינו קודם נצפה למבנה כמו בציר  $g$ . מתאים למבנה זה צפיפות פזיות מצבים בציר  $h$ , בו אנחנו מבחינים במינימום בסביבות אנרגיה המתאימה ל-  $Z_V=6$ . כך הצלחנו לראות באפן איכותי איך מבנה הפס הצפיד נובע מפיצול השדה הגבישי.



ציר  $f$   
[מתוך Mott]



ציר  $h$   
[מתוך Mott]



ציר  $g$   
[מתוך Mott]

בנושא אחרון בפרק זה, נטפל בסיסטמטיקה של הטמפרטורה הקריטית כפונקציה של  $Z_V$ , שהזכרנו כבר פעמים רבות כחוקי Matthias. בצירוף 1 הצגה לוגריתמית של  $T_c$  ליסודות ונחכי מעבר שונים; המבנה של שני מקסימה ומינימום מרכזי בולט לעין, ומודגש שוב חשיבותו של  $Z_V$  כפרמטר קובע במערכת מתכות המעבר. לדוגמא  $T_c$  ל Ru היא  $0.5^{\circ}\text{K}$  ושל  $0.92^{\circ}\text{K}$  Mo, אבל לנתן של Ru ו Mo סמפרטורה קריטית של כעשר מעלות, הקרובה לזאת של  $T_c$  - היסוד בעל אותו  $Z_V$ . כמו כן ליסודות בעלי  $Z_V = 5$  סמפרטורות קריטיות דומות, למרות שהם נמצאים באזור ירידה חזקה. יש אמנם סטיות, הבולטת ביניהן ההבדל בכמעט שני סדרי גודל בין הטמפרטורות של W ו Mo, אבל התמונה הכללית ברורה. Matthias העיר ש  $T_c$  נשלטת על ידי צפיפות המצבים ליד אנרגיית Fermi -  $N(0)$  חוץ מבקצות השורות בהם האינטרקציה האפקטיבית משתנה חזק עם  $Z_V$ .

I טבלה

3d

<u>Z<sub>EI</sub></u>	<u>Z<sub>v</sub></u>	<u>Gnd state config.</u>	<u>Cryst. struct</u>	<u>γ<sub>e1</sub></u>	<u>θ<sub>D</sub><sup>(°)</sup></u>	<u>f<sup>res</sup></u>	<u>H<sub>C</sub><sup>(g)</sup></u>	<u>T<sub>C</sub><sup>(°K)</sup></u>
21Sc	3	3d4s <sup>2</sup>	hcp	10.7	360	46.8	—	?
22Ti	4	3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	hcp	3.35	420	43.1	100	0.39
23V	5	3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>	bcc	9.26	380	19.9	1420	5.38
24Cr	6	3d <sup>5</sup> 4s	bcc	1.40	630	12.9	—	Mag
25Mn	7	3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	αMn	9.20	410	139.	—	Mag
26Fe	8	3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	bcc	4.98	470	9.8	—	Mag
27Co	9	3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	hcp	4.73	445	5.8	—	Mag
28Ni	10	3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	fcc	7.02	450	7.0	—	Mag

4d

<u>Z<sub>EI</sub></u>	<u>Z<sub>v</sub></u>	<u>Gnd state config.</u>	<u>Cryst. struct</u>	<u>γ<sub>e1</sub></u>	<u>θ<sub>D</sub><sup>(°)</sup></u>	<u>f<sup>res</sup></u>	<u>H<sub>C</sub><sup>(g)</sup></u>	<u>T<sub>C</sub><sup>(°K)</sup></u>
39Y	3	4d5s <sup>2</sup>	hcp	10.2	280	58.5	—	?
40Zr	4	4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup>	hcp	2.8	291	42.4	47	0.55
41Nb	5	4d <sup>4</sup> 5s	bcc	7.79	275	14.5	1980	9.2
42Mo	6	4d <sup>5</sup> 5s	bcc	2.0	450	5.3	95	0.92
43Tc	7	4d <sup>6</sup> 5s	hcp	4.1	351	14	1410	7.8
44Ru	8	4d <sup>7</sup> 5s	hcp	3.3	600	7.4	70	0.51
45Rh	9	4d <sup>8</sup> 5s	fcc	4.9	480	4.8	—	?
46Pd	10	4d <sup>10</sup>	fcc	9.42	274	10.5	—	?

5d

<u>Z<sub>El</sub></u>	<u>Z<sub>v</sub></u>	<u>Gnd state config.</u>	<u>Cryst. struct</u>	<u><math>\gamma_{el}</math></u>	<u><math>\theta_D^{(K)}</math></u>	<u><math>\rho_{res}</math></u>	<u><math>H_c^{(G)}</math></u>	<u><math>T_c^{(K)}</math></u>
57La	3	5d6s <sup>2</sup>	fcc dhcp	10	142	79.0	1100	6.05 4.9
71Lu	3	5d6s <sup>2</sup>	hcp	10	210	53.0	—	?
72Hf	4	5d <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>	hcp	2.2	252	30.6	?	0.09
73Ta	5	5d <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	bcc	5.9	240	13.1	830	4.48
74W	6	5d <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	bcc	1.3	400	5.3	1.07	0.012
75Re	7	5d <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	hcp	2.3	430	18.6	198	1.70
76Os	8	5d <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	hcp	2.4	500	9.1	65	0.66
77Ir	9	5d <sup>9</sup>	fcc	3.1	420	5.1	19	0.14
78Pt	10	5d <sup>9</sup> 6s	fcc	6.8	240	10.4	—	?

$\gamma_{el}$  ביחידות  $\frac{mJ}{mole \cdot K^2}$  • לחרגם ל  $\frac{states}{eV \cdot atom}$  יש להכפיל ב 0.2121 •

$\rho_{res}$  ביחידות  $10^{-6} \mu cm$  היא ההתנגדות הסגולית בסמפרטורה החדר בלי המרכיב הרזידואלי.

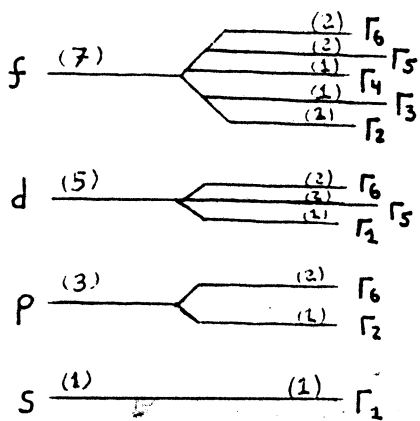
הנתונים נלקחו מסבלאות ב [Kittel].

ט ב ל ה II השכנים בגבישים fcc, bcc, hcp +

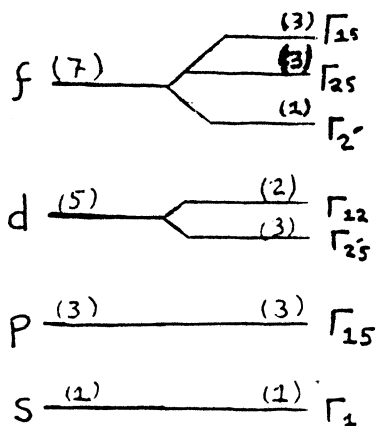
ideal hcp		fcc		bcc		*
#	מרחק	#	מרחק	#	מרחק	
12	a	12	$(\frac{1}{\sqrt{2}})a$	8	$(\frac{\sqrt{3}}{2})a$	1
6	$\sqrt{2} a$	6	a	6	a	2
2	$(\sqrt{\frac{8}{3}})a$	24	$(\sqrt{\frac{3}{2}})a$	12	$\sqrt{2} a$	3
18	$\sqrt{3} a$	12	$\sqrt{2} a$	24	$(\frac{\sqrt{11}}{2})a$	4
12	$(\sqrt{\frac{11}{3}})a$	24	$(\sqrt{\frac{5}{2}})a$	8	$\sqrt{3} a$	5

+ בטבלה מופיעים מספר השכנים ומרחקם עד לשכנים החמישיים.

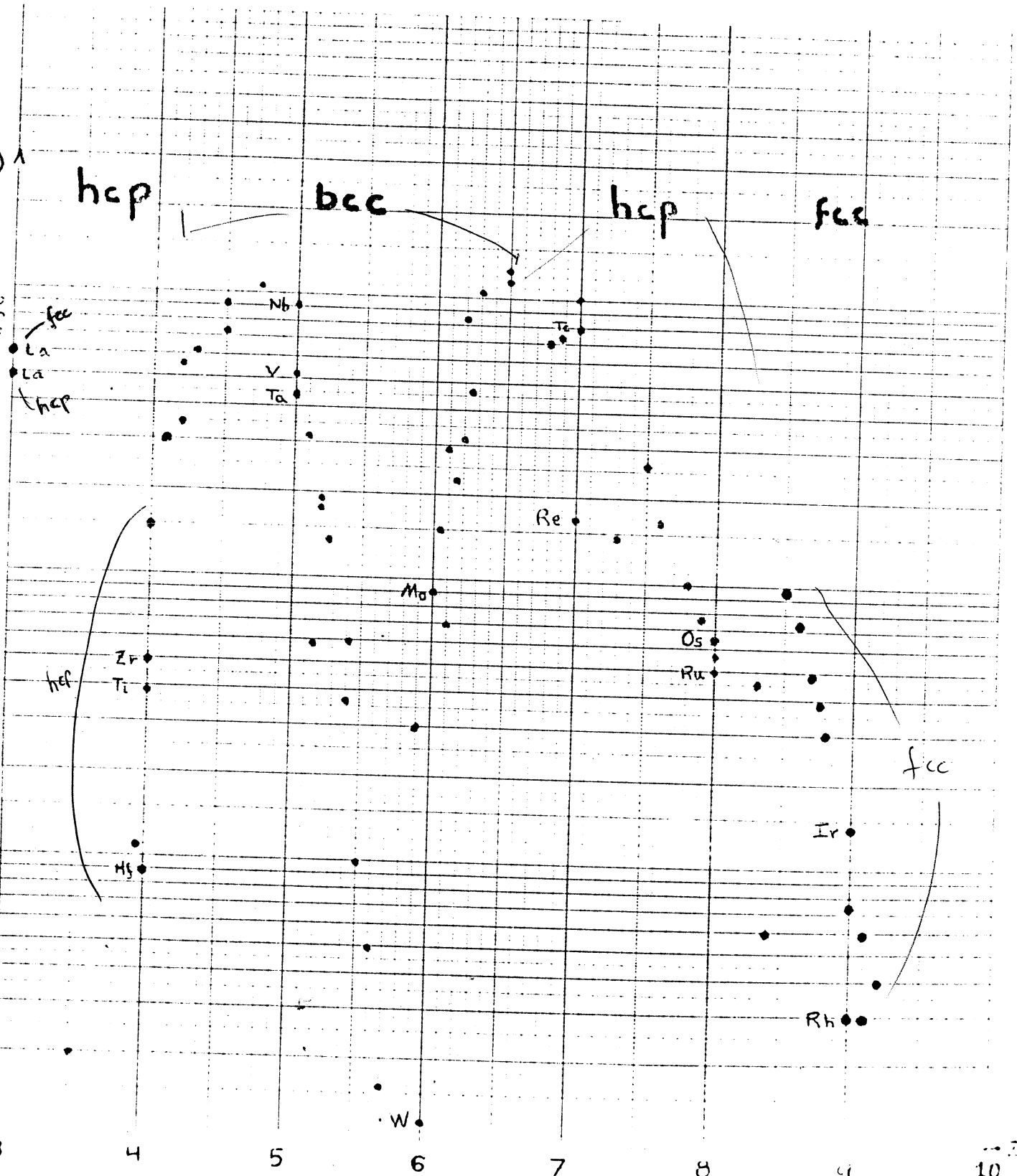
צ י ו ר e



הקסוונלי ( $D_6$ )



קובי ( $O_h$ )



See color copy

נוסחאתם דמוי-ה BCS של Appel ו Kohn [AKI] וכן המתכון של בירנבוים וגוטפרוינד [BGI, BGII] לחישוב  $T_c$  ליסודות המעבר, מוגבלים למבנה bcc וליסודות בהם אין יותר מדי אלקטרונים, כך שאפשר לטפל בחת-פס  $\epsilon_2$  בלבד, ולהזניח פונקציות d השייכות ל  $\epsilon_2$ . למרות זאת, העירו המחברים האחרונים שיש חשיבות בהרחבת הפורמליזם לסימטריות אחרות, ושאינן קושי עקרוני במציאת המשוואות המתאימות במקרה ויש צורך בכל הפונקציות, אלא המניעה היא באי-קיום הנתונים הנסיוניים הדרושים [BGII].

בפרק זה נראה כיצד להרחיב את הפורמליזם של AK (קרוב צימוד אלקטרוני-פונון חלש) ליותר מפס אחד, בסימטריות שונות; ובמיוחד נמצא בקרובים מסויימים, נוסחא שתומה ל  $T_c$  במבנה bcc. יש להזכיר שלוש עבודות שנעשו בתחום זה בעבר. במאמר [AKII] המחברים מפתחים שיטות בתורת החבורות לשם בניית מצבי הזוג הסימטריים, הדרושים בהצגה הממוקמת שלהם, ומתיחסים לגבישים קוביים (bcc, fcc ו  $A15$ ) בקרוב המגע ובקרוב הבא. בירנבוים [BIV] יצא מהחלק הראשון של AKII והתחיל לטפל בגביש קובי בצורה שאנחנו נציג כאן בסעיף III. Appel נסח משוואות ורטקס לגביש קובי, שבו פס d אחד ופס f אחד, וחשב את השפעת הפרמטרים השונים המופיעים על  $T_c$  בנסיון להסביר את הטמפרטורה הקריטית של La. אנחנו ננסח את משוואות הוורטקס ל bcc ו hep בקרוב המגע, נבדק השפעת פסים שונים עליהם, ונמצא את הנוסחאות ל  $T_c$  שהזכרנו. ודאי ניתן להרחיב גם את הפורמליזם המתחשב בצימוד החזק באופן דומה, ושפורמליזם זה הוא הריאליסטי בחמרים בהם אנחנו דנים, אבל הדבר מסובך יותר, ונשאיר עבודה זאת לעתיד.

### I משוואות הוורטקס בגביש קובי

בסלה 1, רשמנו את פונקציות Wannier לאלקטרונים בעלי תקיפת סיבוב בין אפס לעלוי, הנמצאים בסימטריה קובית. במתכות המעבר רב הזרם העל-מוליך מורכב מאלקטרונים d, בגלל צפיפות המצבים הגדולה שלהם (הנובעת מצורת הפס) ולכן בדייק מספיק לטפל בהם בלבד. תוצאה אחרת של צורת פס d היא שאלקטרונים d יי ממוקמים, ולכן רב הזרם במצב הנורמלי הוא של אלקטרונים s, אבל לפס הרחב

עליהם צפיפות מצבים קטנה ליד אנרגיית Fermi, וזאת הקובעת במצב העל-מוליך. לכן רק נעיר בקטר להשפעת פס s (וכן לגבי פס p ופסי f) אבל לא נטפל בו. בפרוטונוס. ביסוד המעבר La צריכים להתחשב בפונקציות f, בגלל פס f הנמצא מעל אבל קרוב מאוד לאנרגיית Fermi ביסוד זה [Appel].

נפשט במקצת את הסימון:

$$w_3 = xy \quad w_2 = xz \quad w_1 = yz$$

$$w_5 = 3z^2 - r^2 = 2z^2 - x^2 - y^2 \quad w_4 = x^2 - y^2$$

(ובמקרה של אלקטרון s  $w_0 = 1$ ). מצבי הזוג (pair states) עוברים טרנספורמציות כמו הצגות אי-פריקות של המכפלה הישדה

$$(\Gamma_{11} + \Gamma_{15}) \otimes (\Gamma_{11} + \Gamma_{15})$$

שנחשב לפי השיטות הרגילות של תורת החבורות. רק ההצגות  $\Gamma_2$  (הצגת הזהיח) במכפלה זאת הן בעלי חשיבות, משום שלכל האחרות תכונות כיווניות שאינן נצפות בעל-מוליכים ידועים [AKI, AKII]

$$(\Gamma_{12} + \Gamma_{25}) \otimes (\Gamma_{12} + \Gamma_{25}) = \Gamma_{12} \otimes \Gamma_{12} + 2\Gamma_{12} \otimes \Gamma_{25} + \Gamma_{25} \otimes \Gamma_{25}$$

$$= (\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_{11}) + 2(\Gamma_{15} + \Gamma_{25}) + (\Gamma_1 + \Gamma_{11} + \Gamma_{25} + \Gamma_{25})$$

$\Gamma_2$  מופיע פעמיים, פעם ב- $\Gamma_{12} \otimes \Gamma_{12}$  ופעם ב- $\Gamma_{25} \otimes \Gamma_{25}$ . אין דבר זה מפתיע, כי הרי  $\Gamma_2$  מופיע תמיד אך ורק מחוץ  $\Gamma_x \otimes \Gamma_x$ . נשתמש בסימון

"המצב שבו מאוכלסים האורביטלים  $w_i$  ו- $w_j$ " (קרוב המגע)

$$|ij\rangle = |w_i\rangle |w_j\rangle =$$

נוכל להציג את מצבי התא (contact cell states) [AKII(4.5)]

$$|\chi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|44\rangle + |55\rangle) \quad |\chi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} (|11\rangle + |22\rangle + |33\rangle)$$

(ואם יש פס s  $|\chi_0\rangle = |00\rangle$ )

קל להוכיח זאת ע"י הנחת

$$|\chi_1\rangle = a|11\rangle + b|22\rangle + c|33\rangle + a'|12\rangle + a''|13\rangle + b'|21\rangle + b''|23\rangle + c'|31\rangle + c''|32\rangle$$

$$|\chi_2\rangle = d|44\rangle + e|55\rangle + d'|45\rangle + e'|54\rangle$$

ודרישט נרמול  $|\chi\rangle = |\chi\rangle$  באחד Q אלמנט כלשהו של חבורת הסימטריה.

(לדוגמא - נקח  $Q = C_{3+}$  ומטבלה 2)

$$C_{3+} |\chi_1\rangle = a|22\rangle + b|33\rangle + c|11\rangle + a'|23\rangle + a''|21\rangle + b'|32\rangle + b''|31\rangle + c'|12\rangle + c''|13\rangle = |\chi_1\rangle$$

לכן  $a = b$ ,  $b = c$ ,  $c = a$ . כמו כן נקח  $C_{4z}$ ,  $C_{4y}$ ,  $C_{4x}$

המעבירים  $w_1 \leftarrow w_1$ ,  $w_2 \leftarrow w_2$ ,  $w_3 \leftarrow w_3$  בהתאמה

וכך נמצא  $a' = a'' = 0$ ,  $b' = b'' = 0$ ,  $c' = c'' = 0$  שדירותי

ולשם נרמול נקח  $(a = 1/\sqrt{3})$

עכשו נסדר את 25 פונקציות הבסיס של  $(\Gamma_{11} + \Gamma_{15}) \otimes (\Gamma_{11} + \Gamma_{15})$  בסדר הסטנדרטי

$$\rightarrow |11\rangle, |22\rangle, |33\rangle, |44\rangle, |55\rangle, |12\rangle, |13\rangle, |14\rangle, |15\rangle, |21\rangle, |23\rangle, |24\rangle, |25\rangle, |31\rangle, |32\rangle, |34\rangle, |35\rangle, |41\rangle, |42\rangle, |43\rangle, |45\rangle, |51\rangle, |52\rangle, |53\rangle, |54\rangle$$



$\{ |f\rangle \}_{f=1,2,3}$  כלומר  $f=1$   $\Leftrightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ \dots \\ 0 \end{pmatrix}$   $\Leftrightarrow$  רכיון  $|11\rangle$  ובמרחב זה  
 $\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \langle f | \nu_2 \rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ \dots \\ 0 \end{pmatrix} = \langle f | \nu_1 \rangle$

משוואת הוורטקס לפי AKII(2.12) היא  
 $\Gamma(\nu) = -\frac{1}{\beta} \Gamma(\nu) \langle \nu | K | \nu \rangle$

היכן  $\Psi$   $\langle \nu' | K | \nu \rangle = \langle \nu' | \Psi \rangle \langle \Psi | K | \nu \rangle$  (הסכום סיכום)

וכך  
 $\langle \nu_1 | K | \nu_1 \rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} (11100\dots 0) \begin{pmatrix} K_{11} & K_{12} & K_{13} & \dots & K_{1,25} \\ K_{21} & & & & \\ K_{31} & & K_{5,5} & & \\ \vdots & & & & \\ K_{25,1} & K_{25,2} & \dots & \dots & K_{25,25} \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ \dots \\ 0 \end{pmatrix} =$   
 $= \frac{2}{3} (K_{11} + K_{12} + K_{13} + K_{21} + K_{22} + K_{23} + K_{31} + K_{32} + K_{33}) =$   
 $= K_1 + 2K_2$

באשר הגדרנו

$K_1 \equiv K_{11} (\equiv \langle 11 | K | 11 \rangle) = K_{22} = K_{33}$   
 $K_2 \equiv K_{12} (\equiv \langle 11 | K | 22 \rangle) = K_{13} = K_{21} = K_{23} = K_{31} = K_{32}$

כי  $K$  אינווריאנטי תחת חבורת הסטרנספורמציות  $O$ , ויש  $Q$  כך  $\Psi$

$|13\rangle \rightarrow |12\rangle$   $|2\rangle \rightarrow |3\rangle$   $(|1\rangle \rightarrow |2\rangle)$

כנדרש, כלומר  $\langle Q_5' | K | Q_5 \rangle = \langle 5' | K | 5 \rangle$

לדוגמה  $K_{22} = \langle 22 | K | 22 \rangle = \langle 11 | C_{42}^+ K C_{42}^- | 11 \rangle = \langle 11 | K | 11 \rangle = K_{11} Q = C_{42}^-$   
 $K_{31} = \langle 33 | K | 11 \rangle = \langle 11 | C_{31}^+ K C_{31}^- | 22 \rangle = \langle 11 | K | 22 \rangle = K_{12} Q = C_{31}^-$

כמו כן קל לראות  $\Psi$

$\langle \nu_1 | K | \nu_2 \rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} (K_{14} + K_{15} + K_{24} + K_{25} + K_{34} + K_{35})$   
 $\langle \nu_2 | K | \nu_1 \rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} (K_{41} + K_{42} + K_{43} + K_{51} + K_{52} + K_{53})$   
 $\langle \nu_2 | K | \nu_2 \rangle = \frac{1}{2} (K_{44} + K_{45} + K_{54} + K_{55})$

שבב נחפש שוויונות, ניתן לראות שסימטריה  $O_h$  גוררת

$K_1 \equiv K_{11} = K_{22} = K_{33}$   $K_2 \equiv K_{12} = K_{13} = K_{21} = K_{23} = K_{31} = K_{32}$   
 $K_3 \equiv K_{44}$   $K_4 \equiv K_{65}$   $K_5 \equiv K_{45}$   $K_6 \equiv K_{54}$   
 $K_7 \equiv K_{14} = K_{24}$   $K_8 \equiv K_{15} = K_{25}$   $K_9 \equiv K_{34}$   $K_{10} \equiv K_{35}$   
 $K_{11} \equiv K_{41} = K_{42}$   $K_{13} \equiv K_{43}$   $K_{15} \equiv K_{51} = K_{52}$   $K_{14} \equiv K_{53}$

נשים לב ש  $K_{14} \neq K_{34}$  כי אין  $Q$  ב  $Q$  המעביר  $|11\rangle$  ל  $|33\rangle$ , ר  $\langle 14|$   
 לעצמו בעת ובעונה אחת! (ראה טבלה 2) את הסיבה לכך ניתן לראות כך :

אם  $|44\rangle \rightarrow |44\rangle$  כלומר  $x^2 - y^2 \rightarrow x^2 - y^2$  קיימות שתי אפשרויות  
 א)  $x \rightarrow \pm x$   $y \rightarrow \pm y$  ואם כן  $z \rightarrow \pm z$  ולכן  $w_1 = yz \rightarrow \pm yz = \pm w_1$   
 ומצאנו  $|11\rangle \rightarrow |11\rangle$  ולא  $|33\rangle$

ב)  $x \rightarrow \pm y$   $y \rightarrow \pm x$  ואז שוב  $z \rightarrow \pm z$  והפעם  $w_1 = yz \rightarrow \pm xz = \pm w_2$   
 ומצאנו  $|22\rangle \rightarrow |22\rangle$

בכל מקרה  $|11\rangle \rightarrow |33\rangle$  משייל. כמו כן  $K_{15} \neq K_{35}$   
 כי אין  $Q \in Q$  המעביר  $|21\rangle$  ל  $|33\rangle$  לעצמו, כי כל  $Q$   
 המשאיר את  $|55\rangle$  מעביר בהכרח  $z$  ל  $\pm z$  !

כך מצאנו :

$$\begin{pmatrix} K_1 & K_2 & K_2 & | & K_7 & K_8 \\ K_2 & K_1 & K_2 & | & K_7 & K_8 \\ K_2 & K_2 & K_1 & | & K_9 & K_{10} \\ -K_{11} & -K_{11} & -K_{12} & | & -K_3 & -K_5 \\ K_{13} & K_{13} & K_{14} & | & K_6 & K_4 \end{pmatrix} = K_{5'5'} \quad 5,5' = 1,5$$

אנחנו רואים שאלמנטי המטריצה בין מצבי התא מסובכים

$$\begin{aligned} \langle n_1 | K | n_2 \rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} ( 2(K_7 + K_8) + K_9 + K_{10} ) \\ \langle n_2 | K | n_1 \rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} ( 2(K_{11} + K_{13}) + K_{12} + K_{14} ) \\ \langle n_2 | K | n_2 \rangle &= \frac{1}{2} ( K_3 + K_4 + K_5 + K_6 ) \end{aligned}$$

אפשר להשיג צורה פשוטה יותר אם מגדירים פונקציה חדשה  $w_6 \equiv \sqrt{\frac{w_1}{15K}} (y^2 - z^2)$   
 במקום  $w_5$ . פונקציה זאת בנויה בצורת  $w_4$  ולכן מנורמלת היא, אבל אינה  
 אורתוגונלית ל  $w_4$  אלא  $\langle w_4 | w_6 \rangle = \langle w_4 | \{ -\frac{1}{2}(w_4) + \sqrt{3}w_5 \} \rangle = -\frac{1}{2}$   
 לכן הבסיס  $w_6, w_4, w_3, w_2, w_1$  אינה אורתוגונלית, אלא מנורמלת  
 ואורתוגונלית עם יוצא-מן-הכלל יחיד. קל להיווכח שכל הדינן שלנו עד  
 כה (כולל מציאת  $\langle n_1 \rangle$ ) נשאר נכון אם נציב את  $w_6$  במקום  $w_5$  בכל מקום.

מחד גיסא, הכנסת  $w_6$  נראה כסיבוכך, בכך שאבדנו את האורתוגונליות,  
 אבל מאידך גיסא ניתן כעת לעבור ישד מ  $w_4$  ל  $w_6$  (לדוגמא עיי  $C_{4y}$ )  
 ולכן למטריצת  $K$  מעל בסיס זה פחות איברים שונים. מבדיקה זהירה של  
 הסימטריות נקבל (האיברים אינם שווים לאלה בהגדרה הקודמת!)

$$\begin{aligned} K_1 &\equiv K_{11} = K_{22} = K_{33} & K_5 &\equiv K_{14} = K_{24} = K_{26} = K_{36} \\ K_2 &\equiv K_{12} = K_{13} = K_{21} = K_{23} = K_{31} = K_{32} & K_6 &\equiv K_{34} = K_{16} \\ K_3 &\equiv K_{44} = K_{66} & K_7 &\equiv K_{41} = K_{42} = K_{62} = K_{63} \\ K_4 &\equiv K_{46} = K_{64} & K_8 &\equiv K_{43} = K_{61} \end{aligned}$$

$$K = \begin{pmatrix} K_1 & K_2 & K_2 & | & K_5 & K_6 \\ K_2 & K_1 & K_2 & | & K_5 & K_5 \\ K_2 & K_2 & K_2 & | & K_6 & K_5 \\ \hline K_7 & K_7 & K_8 & | & K_3 & K_4 \\ K_8 & K_7 & K_7 & | & K_4 & K_3 \end{pmatrix}$$

$$\langle n_1 | K | n_1 \rangle = K_1 + 2K_2$$

$$\langle n_2 | K | n_1 \rangle = \frac{2}{\sqrt{6}} (2K_7 + K_8)$$

$$\langle n_1 | K | n_2 \rangle = \frac{2}{\sqrt{6}} (2K_5 + K_6)$$

$$\langle n_2 | K | n_2 \rangle = K_3 + K_4$$

$$\Gamma(n_1) = -\frac{1}{\beta} \left[ (K_1 + 2K_2) \Gamma(n_1) + \frac{\sqrt{6}}{3} (2K_7 + K_8) \Gamma(n_2) \right]$$

$$\Gamma(n_2) = -\frac{1}{\beta} \left[ \frac{\sqrt{6}}{3} (2K_5 + K_6) \Gamma(n_1) + (K_3 + K_4) \Gamma(n_2) \right]$$

$$\begin{pmatrix} \Gamma(n_1) \\ \Gamma(n_2) \end{pmatrix} = \underline{\Gamma}(\omega) = -\frac{1}{\beta} \sum_{\omega'} K(\omega', \omega) \underline{\Gamma}(\omega) = \sum_{\omega'} \begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix} \underline{\Gamma}(\omega')$$

ונצטרך לחשב עתה את A, B, C, D במפורש. נחזר ונאמר שהגדרת בסיס חדש היתה לצורך נוחיות בלבד, ויכלנו להמשיך לעבוד בבסיס האורתונורמלי ולמצא ששה קטרים בין איברי המטריצה של K, כך שבסה"כ מספר האיברים הבלתי-חלגיים יהיה 8 בכל מקרה.

אם נרצה לכלל בסיפוגלנו את פונקציה ה  $\omega_0$  הדבר ניתן להיעשות בקלות. ברור ש  $|\omega_0\rangle = |00\rangle$  ושעכשיו  $f = 0, 1, \dots, 25$

$$\langle f | \omega_0 \rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\langle \omega_0 | K | \omega_1 \rangle = \sqrt{3} K_{01} \quad \langle \omega_0 | K | \omega_0 \rangle = K_{00}$$

$$\langle \omega_2 | K | \omega_0 \rangle = \sqrt{2} K_{20}$$

$$\langle \omega_1 | K | \omega_0 \rangle = \sqrt{3} K_{10}$$

וכל השאר נשאר ללא שינוי. המשוואות הן עכשיו שלוש

$$\Gamma(\omega_0) = -\frac{1}{\beta} \left[ K_{00} \Gamma(\omega_0) + \sqrt{3} K_{10} \Gamma(\omega_1) + \sqrt{2} K_{20} \Gamma(\omega_2) \right]$$

$$\Gamma(\omega_1) = -\frac{1}{\beta} \left[ \sqrt{3} K_{01} \Gamma(\omega_0) + (K_1 + 2K_2) \Gamma(\omega_1) + \frac{\sqrt{6}}{3} (2K_7 + K_8) \Gamma(\omega_2) \right]$$

$$\Gamma(\omega_2) = -\frac{1}{\beta} \left[ \sqrt{2} K_{02} \Gamma(\omega_0) + \frac{\sqrt{6}}{3} (2K_5 + K_6) \Gamma(\omega_1) + (K_3 + K_4) \Gamma(\omega_2) \right]$$

שוב בלי הזכרה מפורשת של הסכום על  $\omega$ . אבל אם אפשר להניח שאין

ערבוב קו-וולונטי (covalent - admixture) כך שכל אלקטרון ניתן

לזיהוי כ-s או d, אזי אפשר להוכיח (ע"י שיטות הדומות לאלה שנראה

$$K_{01} = K_{10} = K_{02} = K_{20} = 0 \quad \text{בסעיף III)}$$

כך שנחזר למשוואות המקוריות עם תוספת משוואה שלישית

$$\Gamma(\omega_0) = -\frac{1}{\beta} K_{00} \Gamma(\omega_0)$$

אבל (שוב לפי שיטות שנפחת)

$$K_{00} \sim \int_{\epsilon_{min}}^{\epsilon_{max}} \frac{N_s(\epsilon) d\epsilon}{\omega_0 + \epsilon}$$

באחד צפיפות המצבים  $N_g(\epsilon)$  (של פס ה-s) קטנה מ  $N_d(\epsilon)$  (צפיפות פס ה-d) בסדר גודל ליד המקסימום של Matthias ובגורם 2 לפחות ליד המינימום. לכן המשוואה הנוספת הזאת משפיעה פחות על  $T_c$  מאשר המשוואה המקוריות. במקרה ואי אפשר להזניח את ערכוב הפסים, נעיר שהאיברים בעמודה ובשורת האפס של K קטנים מאשר האיברים האחרים ולכן קובעים פחות.

באותו אופן אפשר להכניס פס p עם  $|n_p\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(|p_x\rangle + |p_y\rangle + |p_z\rangle)$  במקרה של פס f (כגון  $\Gamma_2$ ) הטיפויל מסובך יותר בגלל שלושה חחי פסים חדשים:

$$\begin{aligned}
 w_f &= xyz && \Gamma_2 \text{ עם הפונקציה} \\
 w_{f_4} &= \frac{1}{2}z(x^2 - y^2) && \Gamma_5 \text{ עם הפונקציות} \\
 w_{f_3} &= \frac{1}{2}y(z^2 - x^2) && \Gamma_5 \\
 w_{f_2} &= \frac{1}{2}x(y^2 - z^2) && \Gamma_5 \\
 w_{f_7} &= \frac{\sqrt{15}}{6}z(z^2 - \frac{3}{5}) && \Gamma_6 \text{ עם הפונקציות} \\
 w_{f_6} &= \frac{\sqrt{15}}{6}y(y^2 - \frac{3}{5}) && \Gamma_6 \\
 w_{f_5} &= \frac{\sqrt{15}}{6}x(x^2 - \frac{3}{5}) && \Gamma_6
 \end{aligned}$$

ושלושה מצבי תא בהתאמה

$$\begin{aligned}
 |n_{f_2}\rangle &= |f_2 f_1\rangle \\
 |n_{f_3}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}}(|f_2 f_3\rangle + |f_3 f_3\rangle + |f_4 f_4\rangle) \\
 |n_{f_5}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}}(|f_5 f_5\rangle + |f_6 f_6\rangle + |f_7 f_7\rangle)
 \end{aligned}$$

ולכן נצטרך להתחשב בשלוש משוואות נוספות במקרה הכללי, בנוסף לכל האיברים החדשים במשוואות הקיימות.

## II משוואות הוורטקס בגביש hcp

הבה נמצא את משוואות הוורטקס לגביש בעל סימטריה הקסגוֹנלית (על המבנה hcp בנספח לפרק). פונקציות Wannier לאלקטרונים d הן:

$$\begin{aligned}
 w_1 &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3z^2 - r^2) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{10}} (3z^2 - r^2) && \left. \vphantom{w_1} \right\} \Gamma_1 \\
 w_2 &= \sqrt{\frac{15}{16\pi}} (x^2 - y^2) \rightarrow \frac{1}{2} (x^2 - y^2) && \left. \vphantom{w_2} \right\} \Gamma_5 \\
 w_3 &= \sqrt{\frac{15}{4\pi}} xy \rightarrow xy && \left. \vphantom{w_3} \right\} \Gamma_5 \\
 w_4 &= \sqrt{\frac{15}{4\pi}} xz \rightarrow xz && \left. \vphantom{w_4} \right\} \Gamma_6 \\
 w_5 &= \sqrt{\frac{15}{4\pi}} yz \rightarrow yz && \left. \vphantom{w_5} \right\} \Gamma_6
 \end{aligned}$$

(הסימון הוא של  $D_6$  ולא של  $D_{3h}$ ). המכפלה הישירה הדרושה למציאת מצבי הזוג היא

$$\begin{aligned}
 (\Gamma_1 + \Gamma_5 + \Gamma_6) \otimes (\Gamma_1 + \Gamma_5 + \Gamma_6) &= \\
 &= (\Gamma_1 \otimes \Gamma_1) + 2(\Gamma_1 \otimes \Gamma_5) + 2(\Gamma_1 \otimes \Gamma_6) + (\Gamma_5 \otimes \Gamma_5) + 2(\Gamma_5 \otimes \Gamma_6) + (\Gamma_6 \otimes \Gamma_6) \\
 &= 3\Gamma_1 + 2\Gamma_2 + 2\Gamma_3 + 2\Gamma_4 + 4\Gamma_5 + 4\Gamma_6
 \end{aligned}$$

$$\Gamma_{(i)} \otimes \Gamma_{(j)} = \sum_k a_{ijk} \Gamma_{(k)}$$

משום שמאורחה גונליות נובע

$$a_{ijk} = \frac{1}{n} \sum_l \eta_l \chi_{(i)}^{(l)} \chi_{(j)}^{(l)} \chi_{(k)}^{(l)}$$

היכן  $\eta_l$

וכאן כל הקרטרים הם ממשיים ו

$$n_{c_6} = 1 \quad n_{c_6} = 2 \quad n_{c_3} = 2 \quad n_{c_2} = 1 \quad n = \sum_k n_k$$

$$n_{c_2} = 3 \quad n_{c_2} = 3$$

ברור  $\Gamma_1 \otimes \Gamma_6 = \Gamma_6$  ,  $\Gamma_1 \otimes \Gamma_3 = \Gamma_3$  ,  $\Gamma_1 \otimes \Gamma_2 = \Gamma_1$   $\psi$

$$\Gamma_5 \otimes \Gamma_5 = \Gamma_6 \otimes \Gamma_6 = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3$$

ועם קצת עבודה ניווכח  $\psi$  ,  $\Gamma_5 \otimes \Gamma_6 = \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_6$

לדוגמא ה  $\Gamma_1$  ב  $\Gamma_5^2$  נובעת מצרופ ליניארי של  $|w_3 w_3\rangle$  ו  $|w_2 w_2\rangle$

(נראה זאת למטה) זה  $\Gamma_3$  היא  $(122, 133)$ . שלוש ה  $\Gamma_1$  נובעות

ב  $\Gamma_1 \otimes \Gamma_2$  ,  $\Gamma_5 \otimes \Gamma_3$  ,  $\Gamma_6 \otimes \Gamma_6$  כמובן , ומצבי התא הם :

$$|\chi_1\rangle = |111\rangle$$

$$|\chi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|122\rangle + |133\rangle)$$

$$|\chi_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|144\rangle + |155\rangle)$$

נמצא אחת מאלה במפורש, לדוגמא  $\Gamma_5 \otimes \Gamma_3$  ננסה

$$|\chi\rangle = a|122\rangle + b|133\rangle + c|123\rangle + d|132\rangle$$

אבל  $C_{2a}^+$  ו  $C_{2a}^-$  הם  $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$  ולכן  $\begin{matrix} |2\rangle \rightarrow |2\rangle \\ |3\rangle \rightarrow -|3\rangle \end{matrix}$

כך שבכל מקרה  $|122\rangle \rightarrow |122\rangle$  ו  $|133\rangle \rightarrow -|133\rangle$  אבל  $|123\rangle \rightarrow -|123\rangle$  ו  $|132\rangle \rightarrow -|132\rangle$

$$C_6 = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

לכן  $Q|\chi\rangle = |\chi\rangle$  נותן  $c = d = 0$  אחייכ ננסה  $a = b$  (דבר שאינו מובן a priori

ונמצא  $b = 4a$  כי הפונקציות אינן זהות בצורתן , ואמנם ללא מקדמי הנרמול נקבל  $b = 4a$ )

ומנרמול נקבל  $a = \frac{1}{\sqrt{5}}$  .

במונחי וקטורים במרחב 25 מימדי

$$\langle f | \chi_3 \rangle = \frac{1}{\sqrt{5}} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \langle f | \chi_2 \rangle = \frac{1}{\sqrt{5}} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \langle f | \chi_1 \rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

נשים לב שסימטריות הגרעין אינן נותנות  $K_{22} = K_{33}$  כי למרות  $\psi$   $|2\rangle$  ו  $|3\rangle$

שניהם ב  $\Gamma_3$  אין פעולה  $Q$  כך  $\psi$   $|3\rangle = Q|2\rangle$  וכ"ו. לכן יש לנו 25

איברים שונים ב  $K$  ולכן משוואות הורטקס הן :

$$\begin{aligned} \Gamma(\chi_1) &= -\frac{1}{\beta} (K_{11} \Gamma(\chi_1) + \frac{1}{\sqrt{2}} (K_{21} + K_{31}) \Gamma(\chi_2) + \frac{1}{\sqrt{2}} (K_{41} + K_{51}) \Gamma(\chi_3)) \\ \Gamma(\chi_2) &= -\frac{1}{\beta} \left( \frac{1}{\sqrt{2}} (K_{11} + K_{13}) \Gamma(\chi_1) + \frac{1}{2} (K_{12} + K_{23} + K_{32} + K_{13}) \Gamma(\chi_2) + \frac{1}{2} (K_{42} + K_{43} + K_{52} + K_{53}) \Gamma(\chi_3) \right) \\ \Gamma(\chi_3) &= -\frac{1}{\beta} \left( \frac{1}{\sqrt{2}} (K_{14} + K_{15}) \Gamma(\chi_1) + \frac{1}{2} (K_{24} + K_{25} + K_{34} + K_{35}) \Gamma(\chi_2) + \frac{1}{2} (K_{44} + K_{45} + K_{54} + K_{55}) \Gamma(\chi_3) \right) \end{aligned}$$

(כרגיל  $\sum_{ij} \dots$  אינו מוזכר במפורש.)

כאן הופיעו 25 איברים שונים ב  $K$  , אבל הסימטריות נותנות

משוואות המקורות בין איברים אלה , 12 במספר. לדוגמא

$$(\langle 22 | + \langle 33 |) Q |k\rangle = (\langle 22 | + \langle 33 |) Q (|122\rangle + |133\rangle)$$

ובדומה למה שעשינו לגביש קובי, ניתן לעבור לפונקציות בסיס חדשות ובהן רק  $15 - 12 = 3$  איברים שונים, בסיס זה הוא

$$u_3 = e^{-2i\phi}$$

$$u_5 = ze^{-i\phi}$$

$$u_2 = e^{2i\phi}$$

$$u_4 = ze^{i\phi}$$

$$u_1 = 1$$

ועכשו אלמנטי המטריצה הם :

$$K_1 \equiv K_{11}$$

$$K_4 \equiv K_{12} = K_{13}$$

$$K_7 \equiv K_{23} = K_{32}$$

$$K_{10} \equiv K_{41} = K_{51}$$

$$K_{13} \equiv K_{45} = K_{54}$$

$$K_2 \equiv K_{22} = K_{33}$$

$$K_5 \equiv K_{14} = K_{15}$$

$$K_8 \equiv K_{14} = K_{35}$$

$$K_{11} \equiv K_{42} = K_{53}$$

$$K_3 \equiv K_{44} = K_{55}$$

$$K_6 \equiv K_{21} = K_{31}$$

$$K_9 \equiv K_{23} = K_{34}$$

$$K_{12} \equiv K_{43} = K_{52}$$

$$K = \begin{pmatrix} K_1 & K_4 & K_4 & K_5 & K_5 \\ K_6 & K_2 & K_7 & K_8 & K_9 \\ K_6 & K_7 & K_2 & K_9 & K_8 \\ K_{10} & K_{11} & K_{12} & K_3 & K_{13} \\ K_{10} & K_{12} & K_{11} & K_{13} & K_3 \end{pmatrix}$$

ובבסיס זה משוואות הוורטקס פשוטות יותר

$$\Gamma(\alpha_2) = -\frac{1}{\beta} (K_1 \Gamma(\alpha_2) + \sqrt{2} K_6 \Gamma(\alpha_2) + \sqrt{2} K_{10} \Gamma(\alpha_3))$$

$$\Gamma(\alpha_2) = -\frac{1}{\beta} (\sqrt{2} K_4 \Gamma(\alpha_2) + (K_2 + K_7) \Gamma(\alpha_2) + (K_{11} + K_{12}) \Gamma(\alpha_3))$$

$$\Gamma(\alpha_3) = -\frac{1}{\beta} (\sqrt{2} K_5 \Gamma(\alpha_2) + (K_8 + K_9) \Gamma(\alpha_2) + (K_3 + K_{13}) \Gamma(\alpha_3))$$

הישגנו אח מסתננו, בכתיבת משוואות הוורטקס הצמידות לגביש hcp.

לא נמשיך לספל במבנה זה (למרות שהוא המבנה הנפוץ במתכות המעבר),

כי בשלב זה נרצה לראות באפן איכותי איך קידם כמה פסים משפיע על  $T_c$

וילשם כך המשוואות ב bcc שפיתחנו קודם יעלות יותר בכך שיש רק 2

מהן, ושהן פשוטות יותר. בנוסף נשים לב שהפס  $\Gamma_2^+$  הוא גם פס s,

כלומר יש ערבוב s עם d כבר בפס התחתון, דבר שמסבך את הטיפול כי

אפילו באזור מתכות המעבר המוקדמות (Zr, Ti, Hf וכ"ו) אין קרוב של

פס אחד, אלא פס  $\Gamma_2^+$  עם תכונות s ו d המכיל רק 2 אלקטרונים, ופסים

$\Gamma_4^+$ ,  $\Gamma_3^+$ ,  $\Gamma_6^+$  חשובים גם הם.

חישובי פסים בדצער לכמה מתכות hcp המעניינות: Zr, Hf, Ru, Os

בסדרות 4d ו 5d, מוקדמות ומאוחרות, בשיטה המתחשבת באפקטים יחסותיים.

[Jepsen et al.] מסקנות המחברים האלה הן שקיימת היברידוזיה בכל

אזור Brillouin חוץ מנקודות מסוימות (בניגוד למקרה הקובי בו קיימים קורים שלמים בהם אין היברידיזציה) ושההיברידיזציה משנה באופן איכותי את צפיפות המצבים כפונקציה של אנרגיה. מסקנות אלה מטילות ספק רב ביכלתנו ליישם את שיטת AK במתכות אלה.

III לגביש קובי ושני פסים

נחזר אם כן למשוואות שמצאנו לגביש קובי :

$$\underline{\Gamma}(\omega) = -\frac{1}{\beta} \sum_{\omega'} K_{\omega, \omega'} \underline{\Gamma}(\omega') = \sum_{\omega'} \begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix} \underline{\Gamma}(\omega')$$

באשר

$$A \equiv -\frac{1}{\beta} (K_1 + 2K_2) \quad B \equiv -\frac{\sqrt{6}}{3\beta} (2K_7 + K_8)$$

$$C \equiv -\frac{\sqrt{6}}{3\beta} (2K_5 + K_6) \quad D \equiv -\frac{1}{\beta} (K_3 + K_4)$$

משמעות איברי מטריצה אלה ברורה, אלה מרכיבי  $\Gamma_{12}, \Gamma_{12}, \Gamma_{25}, \Gamma_{12}, \Gamma_{12}, \Gamma_{25}, \Gamma_{25}, \Gamma_{25}$  בהתאמה, של מטריצת הפיזור של זוג אלקטרונים ע"י אינטרקציה אלקטרונית-

פונון-אלקטרון, בקרוב המגע. הגרעין  $K$  מקיים

$$(1) \quad K_{ij}(\omega, \omega') \equiv \langle i | K | j \rangle \equiv \sum_{\ell, m=1}^5 F_{i, \ell m}^{(0, \omega)} I_{\ell m, j}^{(\omega, \omega')} \frac{\delta_{\ell m}}{\omega - \omega'} + \sum_{\ell=1}^5 F_{i, \ell m}^{(0, \omega')} I_{\ell m, j}^{(\omega, \omega')} + \sum_{\ell=4,5} F_{i, \ell m}^{(0, \omega')} I_{\ell m, j}^{(\omega, \omega')}$$

הפונקציות במרחב אתרי האטומים הן  $w_{i, \nu}^{(\omega)} \equiv w_{i, \nu}^{(\omega)}$  ונבחר כאן  $\nu$

$$w_5 \sim y^2 - z^2, \quad w_4 \sim x^2 - y^2, \quad w_3 \sim xy, \quad w_2 \sim zx, \quad w_1 \sim zy$$

$$Y_{\nu, \ell}^{(\omega)} = \frac{1}{\sqrt{\ell}} \sum_{\nu} a_{i, \nu}^{(\ell, \omega)} e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} w_{i, \nu}^{(\omega)} \quad i, \nu = \text{I, II, 1, 2, 3, 4, 5}$$

פונקציות Bloch הן  $a_{i, \nu}$  אינה בהכרח אלכסונית, כלומר נרשה פונקציות Bloch הבנויות מצירופים של אורביטלים שונים, אבל לשם פשטות נניח שבגלל הפיצול האנרגטי בין תתי הפסים  $\omega_1$  ו  $\omega_2$  אין ערבוב שלהם, כלומר  $a_{i, \nu} = 0$  אם  $i, \nu = \text{I, II, 1, 2}$  או להיפך; כלומר  $a_{i, \nu}$  היא לפי הנחתנו בצורת "בלוקים"

$$a_{i, \nu} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & 0 & 0 \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & 0 & 0 \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & a_{44} & a_{45} \\ 0 & 0 & 0 & a_{54} & a_{55} \end{pmatrix}$$

הנחה זאת אינה מוצדקת אם המינימום בצפיפות המצבים אינו "תלול" מספיק, אבל מטרותנו כאן לפתור בעיית "מודל" פשוטה יחסית במדויק, לראות כיצד נראה הנוסחא הסופית ל  $T_c$  במקרה שיש שני פסים. ערבוב תתי הפסים יתן

מבנה דומה של הנוסחה, אבל במקום אלמנטי מטריצת הגרעין הפשוטים שנקבל, יופיעו ממוצעים על פונקציות Green לזוגות בתתי פסים שונים, וכך בנוסחה הסופית ל  $T_0$  איברים מעורבים בצפיפויות תתי הפסים. מהסוג שנוזנית בפחרונות שלנו (ראה פתרון 4 בסוף הסעיף). Appel אינו מגביל את הדינן שלו כך.

נניח בנוסף  $\psi$  a טרנספורמציה אוניטרית -  $\sum_{\nu} a_{\nu}^{(\nu)} a_{\nu}^{(\nu)*} = \delta_{\nu,\nu}$  כדי לשמור נרמול הפונקציות. מצורת המטריצה נובע

$$\sum_{\nu,\nu'} a_{\nu,\nu'}^{(\nu)} a_{\nu,\nu'}^{(\nu)*} = \delta_{\nu,\nu} (\delta_{\nu,\nu} + \delta_{\nu,\nu} + \delta_{\nu,\nu})$$

נוסחה אחרונה זאת, אינה טריביאלית משום  $\langle 4|s \rangle \neq 0$  ולכן גם פונקציות Bloch שנקבל לא יהיו אורתוגונליים. עכשו מתוך AKI(5.6) עם  $\mu = 0$

$$F_{ij} \equiv F_{i,j}^{(0,\omega)} = \sum_m G_{ij}^{(m,\omega)} G_{ij}^{(m,-\omega)}$$

נציב AKI(5.9) ונשתמש ב (1)  $\sum_{\nu} e^{i(\nu,\nu)\omega} = N \delta_{\nu,-\nu}$  וכך  $\sum_{\nu} f(\nu, \nu') \rightarrow \sum_{\nu} f(\nu, -\nu)$

$$\sum_{\nu} e^{i(\nu,\nu)\omega} = N \delta_{\nu,-\nu} \quad (1) \quad \alpha_{i,\nu}^{(-\nu)} = \alpha_{i,\nu}^{(\nu)*} \quad (2)$$

$$\varepsilon(\nu, -\nu) = \varepsilon(\nu, \nu)$$

כדי למצא

$$(2) \quad F_{ij} = \frac{1}{N} \sum_{\nu,\nu'} \sum_{\nu''} \frac{1}{(\omega - \varepsilon(\nu,\nu''))(\omega - \varepsilon(\nu'',-\nu))} a_{i,\nu}^{(\nu)} a_{i,\nu'}^{(\nu)*} a_{j,\nu''}^{(\nu'')} a_{j,\nu''}^{(\nu'')*}$$

אבל  $a_{i,\nu}$  היא בצורת "בלוקים" ולכן  $F_{ij}$  מתאפס אלא-אם-כן  $i$  ו  $j$  הם באותו חת-פס (כי אחרת אין  $\nu$  כך ש  $a_{i,\nu} \neq 0$  וגם  $a_{j,\nu} \neq 0$ ). בנוסף מתוך הסימטריות הקוביות, יש רק ארבעה איברים בלתי-תלויים; באותו סימון בו השתמשנו לא קיים

$$F_1 \equiv F_{11} = F_{22} = F_{33} \quad F_3 \equiv F_{44} = F_{55}$$

$$F_2 \equiv F_{12} = F_{13} = F_{21} = F_{23} = F_{31} = F_{32} \quad F_4 \equiv F_{45} = F_{54}$$

וכל השאר אפס.

כצעד ראשון בחישוב הסכומים ב (1) הבה נחשב  $\sum_{\nu} F_{ij}$  בשני המקרים הלא טריביאליים (ברור שהסכום מתאפס אם  $i$  ו  $j$  בתתי פסים שונים, משום שכל האיברים הם אפס, פחות ברור אבל נכון ש  $\sum_{\nu} F_{ij}|_{\varepsilon=0} = 0$  מסימטריה גרידה בלי להניח  $F_{ij} = 0$ ). נסכם על (2) ביחס ל  $i$  ו  $j$

$$(3) \quad \sum_{ij} F_{ij} = \frac{1}{N} \sum_{\nu,\nu'} \sum_{\nu''} \frac{1}{(\omega - \varepsilon(\nu,\nu''))(\omega - \varepsilon(\nu'',-\nu))} \sum_{\nu} a_{i,\nu}^{(\nu)} a_{i,\nu'}^{(\nu)*} \sum_{\nu} a_{j,\nu''}^{(\nu'')} a_{j,\nu''}^{(\nu'')*}$$

אבל ל  $i, j \in I = \{1,2,3\}$   $\sum_{\nu} F_{ij} = \frac{1}{3} \sum_{\nu} F_{ij}$  כי בכל מקרה הסכום השמאלי הוא  $F_1 + 2F_2$  ולכן (3) ונוסחה האורתוגונליות הראשונה לעיל נקבל

$$\sum_{ij} F_{ij} = \frac{1}{3} \left( \frac{1}{N} \sum_{\nu,\nu'} \sum_{\nu''} \frac{\delta_{\nu,\nu''}}{(\omega - \varepsilon(\nu,\nu''))(\omega - \varepsilon(\nu'',-\nu))} \right) = \frac{1}{3N} \sum_{\nu} \frac{1}{|\omega|^2 + \varepsilon^2(\nu,\nu)}$$

משום ש  $\omega$  דמיוני טהור ולכן  $\omega^* = -\omega$ . נשים לב שהביטוי האחרון שקול לאנטגרל על  $\varepsilon$  משוקלל ע"י צפיפות המצבים בתת הפס הראשון  $I$  (  $\varepsilon_3$  ) ולכן

$$\sum_{ij} F_{ij} = \frac{1}{3} \int_{\varepsilon_{min_2}}^{\varepsilon_{max_2}} \frac{N_I(\varepsilon) d\varepsilon}{|\omega|^2 + \varepsilon^2} \equiv \frac{1}{3} F_{II}(\omega')$$

באותו אופן  $\sum_{ij} F_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{ij} F_{ij}$  משום שהוא שווה ל  $F_3 + F_4$ , וכך נמצא

$$\sum_{ij} F_{ij} = \frac{1}{2} \int_{\varepsilon_{min_3}}^{\varepsilon_{max_3}} \frac{N_{II}(\varepsilon) d\varepsilon}{|\omega|^2 + \varepsilon^2} \equiv \frac{1}{2} F_{II}(\omega')$$



$$(4) \quad \sum_{\ell} F_{\ell} = \begin{cases} 0 & \ell \in I \vee \ell \in II \\ \frac{1}{3} F_{\Sigma}(\omega) & \ell \in I \\ \frac{1}{2} F_{\Sigma}(\omega) & \ell \in II \end{cases}$$

עכשיו נוכל לגשת לחישוב  $A \equiv -\frac{1}{\beta} (K_1 + 2K_2)$

$$K_1^{(\omega, \omega)} \equiv K_{11} \equiv \langle 11 | K | 11 \rangle = \sum_{\ell=1}^3 F_{\ell} I_{\ell 1} + \sum_{\ell=4,5} F_{\ell} I_{\ell 1} = \sum_{\ell=1}^5 F_{\ell} I_{\ell 1}$$

$$K_2^{(\omega, \omega)} \equiv K_{12} \equiv \langle 11 | K | 22 \rangle = \sum_{\ell=1}^3 F_{\ell} I_{\ell 2} + \sum_{\ell=4,5} F_{\ell} I_{\ell 2} = \sum_{\ell=1}^5 F_{\ell} I_{\ell 2}$$

$$= K_{13} \equiv \langle 11 | K | 33 \rangle = \sum_{\ell=1}^3 F_{\ell} I_{\ell 3} + \sum_{\ell=4,5} F_{\ell} I_{\ell 3} = \sum_{\ell=1}^5 F_{\ell} I_{\ell 3}$$

$$K_1 + 2K_2 = \sum_{\ell=1}^5 F_{\ell} (I_{\ell 1} + I_{\ell 2} + I_{\ell 3}) = \sum_{\ell=1}^5 F_{\ell} (I_1 + 2I_2) \quad \text{ולכן}$$

באשר גם הסימון  $I$  זהה לזה של  $K$ . הגורם בסוגריים אינו תלוי ב  $\ell$  ולכן נעבירו מחוץ לסיכום

$$K_1 + 2K_2 = (I_1 + 2I_2) \sum_{\ell=1}^5 F_{\ell} = (I_1 + 2I_2) \left( \frac{1}{3} F_{\Sigma}(\omega) \right)$$

$$A \equiv -\frac{1}{\beta} (K_1 + 2K_2) = -\frac{1}{3\beta} (I_1 + 2I_2) F_{\Sigma}(\omega)$$

אלמלא "זריקת" הסכום על  $\ell=4,5$  מלכתחילה, ה  $I$  יים היו מצטרפים לתח  $2I_7 + I_8$

והכפלה ב  $F_{\Sigma}$  היה נותן אפס, גם כן! אבל בחישוב  $B \equiv -\frac{\sqrt{6}}{3\beta} (2K_7 + K_8)$

איבר זה נשאר וזה של  $\ell=1,2,3$  נופל, וקל למצוא  $B \equiv \frac{1}{3\beta} (2I_7 + I_8)$

האיברים האחרים הם קשים יותר לחישוב, נדלג על הפרטים ונצטט

$$C \equiv -\frac{\sqrt{6}}{3\beta} (2K_5 + K_6) = -\frac{\sqrt{6}}{9\beta} (2I_5 + I_6) F_{\Sigma}(\omega)$$

$$D \equiv -\frac{1}{\beta} (K_3 + K_4) = -\frac{1}{2\beta} (I_3 + I_4) F_{\Sigma}(\omega)$$

כלומר

$$(5) \quad \begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix} = -\frac{1}{\beta} \begin{pmatrix} \frac{1}{3} (I_1 + 2I_2) F_{\Sigma} & \frac{1}{6} (2I_7 + I_8) F_{\Sigma} \\ \frac{\sqrt{6}}{9} (2I_5 + I_6) F_{\Sigma} & \frac{1}{2} (I_3 + I_4) F_{\Sigma} \end{pmatrix}$$

נזכיר שהצורה הפשוטה, שבה  $F_{\Sigma}$  בלבד בעמודה הראשונה  $F_{\Sigma}$  בלבד בשנייה

נובעת מהנחתנו בקשר לצורת המטריצה  $A$ . האינטרסקציה שכתבנו כללית היא,

כמובן צריכים להציג אח האינטרסקציה כסכום שני חלקים

$$K_{\alpha}^{(\omega, \omega)} \equiv -\beta \begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix} = \underline{I} + \underline{U} = \begin{pmatrix} I_a & I_b \\ I_c & I_d \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} U_a & U_b \\ U_c & U_d \end{pmatrix}$$

$$I_a \equiv \frac{1}{3} (I_{ph_1} + 2I_{ph_2}) F_{\Sigma}$$

$$U_a \equiv \frac{1}{3} (U_1 + 2U_2) F_{\Sigma}$$

$$I_b \equiv \frac{1}{6} (2I_{ph_7} + I_{ph_8}) F_{\Sigma}$$

$$U_b \equiv \frac{1}{6} (2U_7 + U_8) F_{\Sigma}$$

$$I_c \equiv \frac{\sqrt{6}}{9} (2I_{ph_5} + I_{ph_6}) F_{\Sigma}$$

$$U_c \equiv \frac{\sqrt{6}}{9} (2U_5 + U_6) F_{\Sigma}$$

$$I_d \equiv \frac{1}{2} (I_{ph_3} + I_{ph_4}) F_{\Sigma}$$

$$U_d \equiv \frac{1}{2} (U_3 + U_4) F_{\Sigma}$$

החלק הפונדני ב MTBA  $I_{ph}^{(\omega, \omega)} = \left( \frac{1}{A} \int \frac{F_{\Sigma}(\omega) d\omega}{\omega - \omega_0} \right) \sum_{\alpha} (2I_{ph_{\alpha}} J_{\alpha}^{(\omega, \omega)} + I_{ph_{\alpha}} K_{\alpha}^{(\omega, \omega)})$

והחלק הקולומבי  $U^{(\omega, \omega)} = \int d\alpha_1 d\alpha_2 W_{\alpha_1}^{(\omega)} W_{\alpha_2}^{(\omega)} V_{(\alpha_1, \alpha_2)}^{(\omega)}$

והמספור כאחד עד למונה הוא כמו אצל  $K$ .

התוצאה ל  $\mathbf{I}_a$  (ול  $u_a$ ) אינה מפתיעה, היא בדיקה המוכרת מעבודת AKI.

$$\begin{pmatrix} \Gamma(\omega_1; \omega) \\ \Gamma(\omega_2; \omega) \end{pmatrix} = -\frac{1}{\beta} \sum_{\omega'} \begin{pmatrix} \mathbf{I}_a + u_a & \mathbf{I}_b + u_b \\ \mathbf{I}_c + u_c & \mathbf{I}_d + u_d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Gamma(\omega_1; \omega') \\ \Gamma(\omega_2; \omega') \end{pmatrix} \quad \text{בסימון זה}$$

בגבול  $\omega \rightarrow \infty$ ,  $\Gamma$  שואף לגבול סופי שנכנה  $\underline{\Gamma}_2$ . נכתב אם כן  $\underline{\Gamma}(\omega) = \underline{\Gamma}_1(\omega) + \underline{\Gamma}_2$ . היכן  $\lim_{\omega \rightarrow \infty} \underline{\Gamma}(\omega) = 0$  ב  $\omega = \omega$  נקבל איפוא

$$\underline{\Gamma}_2 = -\frac{1}{\beta} \sum_{\omega'} \underline{U}(\omega') (\underline{\Gamma}_1(\omega') + \underline{\Gamma}_2) = -\frac{1}{\beta} \sum_{\omega'} \underline{U}(\omega') \underline{\Gamma}_1(\omega') - \frac{1}{\beta} \sum_{\omega'} \underline{U}(\omega') \underline{\Gamma}_2$$

ולכן

$$\left(1 + \frac{1}{\beta} \sum_{\omega'} \underline{U}(\omega')\right) \underline{\Gamma}_2 = -\frac{1}{\beta} \sum_{\omega'} \underline{U}(\omega') \underline{\Gamma}_1(\omega')$$

$$\underline{\Gamma}_2 = \underline{M} \left(-\frac{1}{\beta} \sum_{\omega'} \underline{U}(\omega') \underline{\Gamma}_1(\omega')\right) \quad !$$

$$\underline{M} \equiv \left(1 + \frac{1}{\beta} \sum_{\omega'} \underline{U}(\omega')\right)^{-1} \quad \text{סימון}$$

לכל אחד מ  $u_a, u_b, u_c, u_d$  נוכל לבצע את החשבון של נספח A ב AKI וכך

$$\frac{1}{\beta} \sum_{\omega'} u_a(\omega') = N_{\pm}(\omega) u_a \ln(\alpha_{\pm} \beta \epsilon_{\pm}) \quad \frac{1}{\beta} \sum_{\omega'} u_b(\omega') = N_{\mp}(\omega) u_b \ln(\alpha_{\mp} \beta \epsilon_{\mp})$$

$$\frac{1}{\beta} \sum_{\omega'} u_c(\omega') = N_{\pm}(\omega) u_c \ln(\alpha_{\mp} \beta \epsilon_{\pm}) \quad \frac{1}{\beta} \sum_{\omega'} u_d(\omega') = N_{\mp}(\omega) u_d \ln(\alpha_{\pm} \beta \epsilon_{\mp})$$

$N_{\pm}(\omega)$  היא צפיפות המצבים ליד אנרגיה Fermi של תת הפס  $i$

$$\alpha_{\pm} \equiv \exp\left(\gamma + \ln 2 - \ln \pi + \sum_{\epsilon} \left(\frac{N_{\pm}(\omega)}{N_{\pm}(\omega)} - 1\right) \frac{d\epsilon}{2|\epsilon|}\right), \quad \epsilon_{\pm} = \exp\left(\frac{1}{2} (\ln |\epsilon_{\max}| + \ln |\epsilon_{\min}|)\right)$$

$$\underline{M} = \begin{pmatrix} 1 + N_{\pm}(\omega) u_a \ln(\alpha_{\pm} \beta \epsilon_{\pm}) & N_{\mp}(\omega) u_b \ln(\alpha_{\mp} \beta \epsilon_{\mp}) \\ N_{\pm}(\omega) u_c \ln(\alpha_{\mp} \beta \epsilon_{\pm}) & 1 + N_{\mp}(\omega) u_d \ln(\alpha_{\pm} \beta \epsilon_{\mp}) \end{pmatrix}^{-1} = \frac{1}{X} \begin{pmatrix} 1 + u_d Q & -u_b Q \\ -u_c P & 1 + u_a P \end{pmatrix} \quad \text{ולכן}$$

$$Q \equiv N_{\mp}(\omega) \ln(\alpha_{\mp} \beta \epsilon_{\mp})$$

$$P \equiv N_{\pm}(\omega) \ln(\alpha_{\pm} \beta \epsilon_{\pm})$$

הגדרנו

$$X \equiv 1 + u_a P + u_d Q + P Q R$$

$$R \equiv (u_a u_d - u_b u_c)$$

$$\underline{\Gamma}(\omega) = \underline{\Gamma}_1(\omega) + \underline{\Gamma}_2 = -\frac{1}{\beta} \sum_{\omega'} (\underline{\Gamma}(\omega, \omega') + \underline{U}(\omega')) (\underline{\Gamma}_1(\omega') + \underline{\Gamma}_2) \quad \text{עכשיו נוכל לכתוב}$$

$$\underline{\Gamma}_2 = -\frac{1}{\beta} \sum_{\omega'} \underline{U}(\omega') (\underline{\Gamma}_1(\omega') + \underline{\Gamma}_2)$$

אבל הראנו  $\Psi$

ולכן

$$(6) \quad \underline{\Gamma}_1(\omega) = -\frac{1}{\beta} \sum_{\omega'} \underline{\Gamma}(\omega, \omega') (\underline{\Gamma}_1(\omega') + -\frac{1}{\beta} \underline{M} \sum_{\omega''} \underline{U}(\omega'') \underline{\Gamma}_1(\omega''))$$

וזאת המשוואה האנלוגית ל AKI(48)

לשם קבלת נוסחה סתומה נבצע פרמטרזציה ע"י קרב BCS

$$\underline{\Gamma}(\omega, \omega') = \begin{cases} -\underline{\Gamma} & , \omega, \omega' < \omega_c \\ 0 & \text{אחרת} \end{cases} \Rightarrow \underline{\Gamma}_1(\omega) = \begin{cases} \underline{\Gamma}_1 & , \omega < \omega_c \\ 0 & \text{אחרת} \end{cases}$$

$$\underline{\Gamma}_1 = \frac{1}{\beta} \sum_{\omega_1, \omega_2} \underline{\Gamma} (\underline{\Gamma}_1 - \underline{M} \frac{1}{\beta} \sum_{\omega_1, \omega_2} U(\omega_1) \underline{\Gamma}_1) = \frac{1}{\beta} \sum_{\omega_1, \omega_2} \underline{\Gamma} (1 - \underline{M} \underline{N}) \underline{\Gamma}_1 \quad \text{נקבל}$$

$$\underline{N} \equiv \frac{1}{\beta} \sum_{\omega_1, \omega_2} U(\omega_1) = \begin{pmatrix} N_I^{(0)} U_a \ln(\alpha' \beta \omega_1) & N_{II}^{(0)} U_b \ln(\alpha' \beta \omega_1) \\ N_I^{(0)} U_c \ln(\alpha' \beta \omega_1) & N_{II}^{(0)} U_d \ln(\alpha' \beta \omega_1) \end{pmatrix} \quad \text{סמן}$$

$$= \begin{pmatrix} U_a P' & U_b Q' \\ U_c P' & U_d Q' \end{pmatrix} \quad \alpha' = \frac{2e^{\gamma}}{\pi} \approx 1.13 \quad \text{באחד}$$

$$Q' \equiv N_{II}^{(0)} \ln(\alpha' \beta \omega_1) \quad P' \equiv N_I^{(0)} \ln(\alpha' \beta \omega_1)$$

אין חלוצת ב'  $\omega$  לא ב'  $\underline{M} \underline{N}$  ולא ב'  $\underline{\Gamma}_1$  לכן נגדיר

$$\underline{L} \equiv \frac{1}{\beta} \sum_{\omega_1, \omega_2} \underline{\Gamma} = \begin{pmatrix} I_a P' & I_b Q' \\ I_c P' & I_d Q' \end{pmatrix}$$

$$\underline{\Gamma}_1 = \underline{L} (\underline{1} - \underline{M} \underline{N}) \underline{\Gamma}_1 \quad \text{ונקבל איפוא}$$

$$(\underline{L} (\underline{1} - \underline{M} \underline{N}) - \underline{1}) \underline{\Gamma}_1 = 0 \quad \text{או}$$

התנאי לקיום פתרון לא טריביאלי הוא התאפסות הדטרמיננטה

$$(7) \quad \left\| \underline{1} + \underline{L} (\underline{M} \underline{N} - \underline{1}) \right\| = \left\| \underline{1} - \underline{L} + \underline{L} \underline{M} \underline{N} \right\| = 0$$

$$= \left\| \begin{array}{cc} 1 - I_c P' + \frac{I_a U_a P'^2 + I_c P'^2 Q R + I_c U_c P' Q'}{X} & - I_b Q' + \frac{I_b U_b Q'^2 + I_b P' Q' R + I_c U_c P' Q'}{X} \\ - I_c P' + \frac{I_c U_a P'^2 + I_c P' Q' R + I_c U_c P' Q'}{X} & 1 - I_d Q' + \frac{I_d U_d Q'^2 + I_d P' Q' R + I_c U_c P' Q'}{X} \end{array} \right\|$$

$$= 1 - I_a P' - I_d Q' + P' Q' R' + \frac{1}{X} (I_a U_a P'^2 + I_c P'^2 Q R + I_b U_b P' Q' + I_d U_d Q'^2 + I_a P' Q' R + I_c U_b P' Q' - (P' Q' R') (U_a P' + U_d Q' + P' Q R + P' Q' R - P' Q' R'))$$

$$R' \equiv (I_a I_d - I_b I_c) \quad \text{באחד}$$

נכפיל ב'  $X$  ונסדר מחדש כדי לקבל את המשוואה

$$(8) \quad 1 = -U_a P + I_a P' + I_a U_a P P' + -I_a U_a P'^2 + \\ + -U_d Q + I_d Q' + I_d U_d Q Q' + -I_d U_d Q'^2 + \\ + I_a U_d P' Q + I_d U_a P Q' + \\ + I_a P' Q R (P - P') + -U_a P' Q' R' (P - P') + \\ + I_d P Q' R (Q - Q') + -U_d P' Q' R' (Q - Q') + \\ - P' Q' (I_b U_c + I_c U_b) - P Q R + \\ + P' Q' R' (P' Q R + P Q' R - P' Q' R - P Q R - 1)$$

נזכיר

$$P \equiv N_I^{(0)} \ln(\alpha_I \beta t_I) \quad P' \equiv N_I^{(0)} \ln(\alpha' \beta \omega_1) \\ Q \equiv N_{II}^{(0)} \ln(\alpha_{II} \beta t_{II}) \quad Q' \equiv N_{II}^{(0)} \ln(\alpha' \beta \omega_1) \\ R \equiv (U_a U_d - U_b U_c) \quad R' \equiv (I_a I_d - I_b I_c)$$

(ל)  $\alpha, \beta, \rho$  יחידות של אנרגיה;  $\alpha, \beta, \rho$  יחידות  $N(\omega)$  שהן  $(\text{אנרגיה})^{-1}$   
 (ר)  $\alpha, \beta, \rho$  יחידות  $(\text{אנרגיה})^2$

המשוואה (8) קובעת את הסמפרטורה הקריטית במודל שלנו. ננסה עכשיו לפתור אותה במקרים מיוחדים (פתרון כללי בצורה סגורה איננו קיים, אבל תוך קביעת פרמטרים אפשר לפתור נומרית).

(1) קרוב BCS פשוט: נניח פס יחיד  $\omega = 0$  (כאן הכוונה ב-BCS היא הזנחת האינטרקציה הקולומבית)  
 המשוואה היא פשוטה

$$1 = I_a P'$$

$$1 = N_I(\omega) I_a \ln(\alpha' \beta \omega_c)$$

$$T_c = \alpha' \omega_c \exp\left(-\frac{1}{N_I(\omega) I_a}\right)$$

נזכר שכאן הפס ה"יחיד" הוא  $\Gamma_{12}$  וכן  $I_a = \frac{1}{2}(I_{\rho_3} + 2I_{\rho_2})$ .

(2) קרוב BCS דו-פסי: נניח  $\omega = 0$

$$1 = I_a P' + I_d Q' - P' Q' R'$$

מהמשוואה הכללית נשאר רק

(א) אם נכלל להזניח את האיבר האחרון  $(I_a I_d - I_b I_c)$  ונניח  $N_I(\omega) N_{II}(\omega) \ll 1$  (המצידק בשני מקרים: א צימוד חלש מאד כך  $N(\omega) V_{\text{BS}} \ll 1$  ולכן האיבר האחרון שהוא  $(N(\omega) V_{\text{BS}})^2$  זניח לעומת האחרים, ב האיברים הלא-אלכסוניים  $\neq$  משמעותיים כך  $I_a I_d \ll I_b I_c$  וכן  $I_a I_d \ll I_b I_c$ )

$$1 = (N_I(\omega) I_a + N_{II}(\omega) I_d) \ln(\alpha' \beta \omega_c)$$

$$T_c = \alpha' \omega_c \exp\left(-\frac{1}{N_I(\omega) I_a + N_{II}(\omega) I_d}\right)$$

$$I_d = \frac{1}{2}(I_{\rho_3} + I_{\rho_4}) \quad I_a = \frac{1}{2}(I_{\rho_3} + 2I_{\rho_2})$$

כלומר מצאנו שבקרוב זה  $\lambda = \lambda_{\Gamma_{12}} + \lambda_{\Gamma_{13}}$  הצימודים

(הגברות המסה) מתחברים. דבר זה איננו יכול להיות כללי,

אבל ציפינו לו כקרוב ראשון.

(ב) אם לא מצידק להזניח את האיבר האחרון

$$1 = (N_I(\omega) I_a + N_{II}(\omega) I_d) \ln(\alpha' \beta \omega_c) - (N_I(\omega) N_{II}(\omega) (I_a I_d - I_b I_c)) \ln^2(\alpha' \beta \omega_c)$$

הפתרון למשוואה ריבועית זאת היא

$$\ln(\alpha' \beta \omega_c) = \frac{(N_I(\omega) I_a + N_{II}(\omega) I_d) \pm \sqrt{(N_I(\omega) I_a + N_{II}(\omega) I_d)^2 - 4 N_I(\omega) N_{II}(\omega) (I_a I_d - I_b I_c)}}{2 N_I(\omega) N_{II}(\omega) (I_a I_d - I_b I_c)}$$

סביר להניח  $I_b I_c < I_a I_d$  ולכן הטורש קטן  $(N_I(\omega) I_a + N_{II}(\omega) I_d)$  ושני הסימנים נוחנים אגף ימין חיובי, נשמר אם כן על

שניהם ונקבל

$$T_c = \alpha' \omega_c \exp\left(-\frac{(N_I(\omega) I_a + N_{II}(\omega) I_d) \pm \sqrt{(N_I(\omega) I_a + N_{II}(\omega) I_d)^2 - 4 N_I(\omega) N_{II}(\omega) (I_a I_d - I_b I_c)}}{2 N_I(\omega) N_{II}(\omega) (I_a I_d - I_b I_c)}\right)$$

אבל ה  $T_c$  הגדול יותר מתאים לסמפרטורה הגדולה ביותר בה סינגולריות בחלק הוורטקס. ולכן הסימן השלילי הוא החשוב כאן.

AK פשוט: פס יחיד  $\Gamma_{25}$  (3)  
 ברור שנחזר למשוואה (5.24) AKI (עד כדי ה  $k_a$  שאנחנו לוקחים כאחד) ולכן מקרה זה מהווה בדיקת החשבון. המשוואה במקרה זה

$$1 = I_a P' - U_a P + I_a U_a P P' - I_a U_a P^2$$

ולכן

$$1 + U_a P = I_a P' (1 + U_a P) - I_a U_a P^2$$

$$1 = I_a P' - \frac{I_a U_a P^2}{1 + U_a P} = I_a P' \left(1 - \frac{U_a P}{1 + U_a P}\right)$$

כלומר

$$1 = N_I^{(0)} I_a \ln(\alpha' \beta \omega_c) \left(1 - \frac{N_I^{(0)} U_a \ln(\alpha' \beta \omega_c)}{1 + N_I^{(0)} U_a \ln(\alpha' \beta \omega_c)}\right)$$

וזאת בדיוק (4.14) AKI ולכן הפתרון הוא

$$T_c = \alpha' \omega_c \exp - \left( \frac{1}{N_I^{(0)} (I_a - U_a)} \right)$$

באשר הגדרנו פסוידו-פוטנציאל קולומבי בהתאם ל AKI.

(4) בלי איברים לא אלכסוניים:  $u_b = u_c = I_b = I_c = 0$   
 בקרב הנוכחי אין חשיבות לזוגות Cooper המורכבים מאלקטרונים בתתי פסים שונים. המשוואה היא

$$1 = -U_a P - U_d Q + I_d Q' + I_a U_a P P' - I_a U_a P^2 + I_d U_d Q Q'$$

$$- I_d U_d Q'^2 + I_a U_a P' Q + I_d U_d P' Q + (I_a U_a U_d P' Q - U_a I_d I_d P' Q)(P - P')$$

$$+ (I_d U_a U_d P Q' - U_d I_a I_d P' Q')(Q - Q') - U_a U_d P Q - I_a I_d P Q$$

$$+ (I_a I_d U_a U_d)(P' Q + P Q' - P Q - P' Q')$$

את המשוואה הזאת לא הצלחתי לפתור, אלא בקרוב מאלף נוסף - בו אין מטפלים באיברים "מעורבים" שבהם מופיעים מכפלות של גדלים המתארים תתי פסים שונים. אין הרבה הצדקה פיסיקלית לצעד כזה, ובעצם המושג אינו מוגדר היטב, כי נוכל לחלק או להכפיל את המשוואה בביטויים שיהפכו איברים "כשרים" לסוג שזורקים ולהיפך. אבל נפעיל את הקרוב על הצורה ה"קנונית" שלנו

$$1 = -U_a P - U_d Q + I_a P' + I_d Q' + I_a U_a P P' + I_d U_d Q Q'$$

$$- I_a U_a P^2 - I_d U_d Q'^2 + I_a U_a P' Q + I_d U_d P Q'$$

(רשמנו שני איברים שאינם מהצורה הדרושה, משום שזלה מצטמצמים במהירות)

$$(1 = I_a P' + I_d Q - \frac{I_a u_a p' + I_d u_d Q'}{1 + u_a p' + u_d Q'}) \quad \text{ולכן}$$

$$1 + u_a p' + u_d Q = I_a P' (1 + u_a p' + u_d Q - u_a p') + I_d Q' (1 + u_a p' + u_d Q - u_d Q')$$

$$1 = I_a P' + I_d Q' - \frac{u_a p' + u_d Q'}{1 + u_a p' + u_d Q - u_a p' - u_d Q'} + \frac{(I_a u_d + I_d u_a) P' Q'}{1 + u_a p' + u_d Q - u_a p' - u_d Q'}$$

בהזנחת האיבר האחרון במונה (המעורב) נקבל

$$T_c = \alpha' \omega_0 \exp - \left( \frac{1}{(N_I^{(\omega)} I_a + N_{II}^{(\omega)} I_d) - \frac{N_I^{(\omega)} u_a + N_{II}^{(\omega)} u_d}{1 + N_I^{(\omega)} u_a \ln(\frac{\alpha'}{\omega_0}) + N_{II}^{(\omega)} u_d \ln(\frac{\alpha'}{\omega_0})}} \right)$$

כלומר ג עדיין מתחברים, אבל לא כן הפסוידו-פוטנציאל

$$\tilde{u} = \frac{N_I^{(\omega)} u_a + N_{II}^{(\omega)} u_d}{1 + N_I^{(\omega)} u_a \ln(\frac{\alpha'}{\omega_0}) + N_{II}^{(\omega)} u_d \ln(\frac{\alpha'}{\omega_0})} \quad \text{אלא } \mu^* \neq \mu_{r_1}^* + \mu_{r_2}^*$$

אין להתיחס יותר מדי ברצינות לצורה זאת, כי ייתכן מאוד והיא תלגיה ב"הזנחת האיברים" שלנו. לה היינה מזניחים את האיברים המעורבים שהשארנו במשוואה המקורית, היינה מקבלים עוד איבר

$$- N_I^{(\omega)} N_{II}^{(\omega)} \left( I_a u_d \ln(\frac{\alpha'}{\omega_0}) + I_d u_a \ln(\frac{\alpha'}{\omega_0}) \right)$$

במכנה שהיינה מזניחים בין כה וכה.

לשם שימוש במשוואה המרכזית שלנו (8), או באחד הפתרונות המפורשים, אנחנו צריכים את הצפיפויות החלקיות (ואישרר שמשמעותי חלוקת צפיפות המצבים) הניתנות להוציא מחישוב פסים, נצטרך לחשב  $\alpha$  ו  $\alpha'$  וכן צריכים דרך לקבוע את הפרמטרים  $I_a, I_b, I_c, I_d, u_a, u_b, u_c, u_d$ . Appel בצע חישוב דומה, בבעיות פסים  $\Gamma_1$  ו  $\Gamma_2$  עם ערבוב קו-וולנט, בגביש קובי. ליסוד La הוא לקח את צפיפות המצבים של פס ה d כקבוע, וכן את  $I_a$  קבע, ומצא את ההשפעה על  $T_c$  של שינוי  $\epsilon_5, I_{p,45}, I_{p,35}, I_{p,45}, \epsilon_5$  ולחב הפס f כתוצאה של הערבוב df. חישוב זה מסביר איכותית את ה  $T_c$  הגדול יחסית של La וכן תלותה החזקה בלחץ.

בנספח זה, אספנו יחד את הנתונים הדרושים לנו, לשם עבודתנו בחזרה החבורות בגבישים קוביים והקסגונליים. בטבלה הראשונה פונקציות Wannier מנורמלות בסימטריה קובית, טבלה דומה לפסי  $a$  בסימטריה הקסגונלית נמצאת בגוף סעיף II של הפרק הנוכחי. הטבלה השניה מציגה את טרנספורמציות פונקציות ה- $d$  תחת פעולות הסימטריה הקוביות האקטיביות, את טבלאת הקרקטים אפשר למצא מתוך טבלה זאת, או בספרות הסטנדרטית.

הסימטריה ההקסגונלית ידועה הרבה פחות ועלינו להסביר בקצרה כמה עובדות בסיסיות בקשר אליה. החבורה המרחבית של  $hcp$  היא  $D_{6h}^4$  והחבורה הנקודתית שלה (כלומר החבורה שבה כל החלקים הסיבוביים, כולל סיבובי-שיקוף, של אלמנטי הסימטריה, ולא החבורה של כל הסיבובים שהם אלמנטי סימטריה) היא  $D_{6h}$ . מפני ש  $D_{6h}^4$  אינה סימורפית, כלומר יש סיבובים בחבורה הנקודתית המופיעים בה רק בצורה טרנסלציות לא פרימיטיביות (צירי בורג ומישורי החלקה, בלשון הקריסטלוגרפים) אין אף נקודה בתא היחידה שבה  $D_{6h}$  חבורת הסימטריה המקומית. חת החבורה של  $D_{6h}$  המורכב מהסיבובים המופיעים עם טרנסלציות פרימיטיביות בלבד, היא  $D_{3d} = D_3 \times C_2$ . יש אמנם נקודות בהן  $D_{3d}$  היא הסימטריה המקומית (ויש אנשים הלוחקים נקודה כזאת כראשית הצירים) אבל הסימטריה בסביבת האטומים היא  $D_6$  (שבאופן פורמלי איזומורפית ל  $D_{3d}$  וכן ל  $D_6$  אבל הפרוש הפיסיקלי של האיברים בה שונה).

מסורגים את פונקציות הקייה לפי  $D_{3h}$  (ולכן בעצם לפי  $D_3$  או לפי  $C_{3v}$ ) ולפי היחס בין פונקציות שני האטומים בתא "bonding" או "antibonding". נסמן את ההצגות האי פריקות של  $D_{6h}$  לפי סימון  $D_6$  עם צרוף + או - בהתאם להתנהגותן תחת אינוורסיה, אבל נבין חמיד שכל סימון מתאים לפונקצית תנע זווית, הצגה ב  $D_{3h}$  ומצב ה bonding בין האטומים.

בטבלה 3, הצגנו את כל האיברים של  $D_{6h}$  בסימון המקובל בקריסטלוגרפיה, בטבלה 4 כתבנו פעולת הסיבובים האקטיביים לצירים קרטזיים, צירים טבעיים בגביש הקסגונלית, ולזוית במישור הסימטריה. טבלה 5 היא של קרקטים.

s  $w_s = f_1(\underline{r})$

p  $w_{p1} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} x f_{15}(\underline{r})$

$w_{p2} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} y f_{15}(\underline{r})$

$w_{p3} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} z f_{15}(\underline{r})$

d  $w_{d1} = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} y z f_{25}(\underline{r})$

$w_{d2} = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} x z f_{25}(\underline{r})$

$w_{d3} = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} x y f_{25}(\underline{r})$

$w_{d4} = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} (x^2 - y^2) f_{12}(\underline{r})$

$w_{d5} = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} (3z^2 - r^2) f_{12}(\underline{r})$

f  $w_{f1} = \sqrt{\frac{105}{4\pi}} x y z f_2(\underline{r})$

$w_{f2} = \sqrt{\frac{105}{16\pi}} x (y^2 - z^2) f_{25}(\underline{r})$

$w_{f3} = \sqrt{\frac{105}{16\pi}} y (z^2 - x^2) f_{25}(\underline{r})$

$w_{f4} = \sqrt{\frac{105}{16\pi}} z (x^2 - y^2) f_{25}(\underline{r})$

$w_{f5} = \sqrt{\frac{105}{16\pi}} x (x^2 - \frac{2}{3}) f_{15}(\underline{r})$

$w_{f6} = \sqrt{\frac{105}{16\pi}} y (y^2 - \frac{2}{3}) f_{15}(\underline{r})$

$w_{f7} = \sqrt{\frac{105}{16\pi}} z (z^2 - \frac{2}{3}) f_{15}(\underline{r})$

כל הפונקציות  $f(\underline{r})$  הן בעלי סימטריה קובית.



	X	Y	Z	1	2	3	4	5	6	7
[ E	X	Y	Z	1	2	3	4	5	6	7
C <sub>4x</sub>	X	-Z	Y	-1	-2	3	4	5	6	7
C <sub>4x</sub> <sup>-1</sup>	X	Z	-Y	-1	3	-2	4	5	6	7
C <sub>4y</sub>	Z	Y	-X	3	-2	-1	4	5	6	-7
C <sub>4y</sub> <sup>-1</sup>	-Z	Y	X	-3	-2	1	4	5	6	-7
C <sub>4z</sub>	-Y	X	Z	-2	1	-3	4	5	6	7
C <sub>4z</sub> <sup>-1</sup>	Y	-X	Z	2	-1	3	4	5	6	7
C <sub>4x</sub> <sup>2</sup>	X	-Y	-Z	1	-2	-3	4	5	6	7
C <sub>4y</sub> <sup>2</sup>	-X	Y	-Z	-1	2	3	4	5	6	7
C <sub>4z</sub> <sup>2</sup>	-X	-Y	Z	-1	-2	3	4	5	6	7
C <sub>3x</sub>	-Z	-X	Y	-3	3	-1	4	5	6	-7
C <sub>3x</sub> <sup>-1</sup>	-Y	Z	-X	-3	-1	2	4	5	6	-7
C <sub>3y</sub>	Z	-X	-Y	3	-1	-2	4	5	6	-7
C <sub>3y</sub> <sup>-1</sup>	-Y	-Z	X	3	1	-2	4	5	6	-7
C <sub>3z</sub>	-Z	X	-Y	3	3	-1	4	5	6	-7
C <sub>3z</sub> <sup>-1</sup>	Y	-Z	-X	3	1	-2	4	5	6	-7
C <sub>3+</sub>	Z	X	Y	3	3	1	4	5	6	-7
C <sub>3+</sub> <sup>-1</sup>	Y	Z	X	3	1	2	4	5	6	-7
C <sub>2a</sub>	-Y	X	-Z	-2	1	-3	4	5	6	7
C <sub>2b</sub>	-Y	-X	-Z	2	1	3	4	5	6	7
C <sub>2c</sub>	-X	-Z	-Y	1	3	2	4	5	6	7
C <sub>2d</sub>	-X	Z	Y	1	3	-2	4	5	6	7
C <sub>2e</sub>	-Z	-Y	-X	3	3	1	4	5	6	7
C <sub>2f</sub>	Z	-Y	X	-3	3	-1	4	5	6	7
[ C	-Cx	-Cy	-Cz	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7

1 ~ YZ  
2 ~ ZX  
3 ~ XY

4 ~ (x<sup>2</sup> - y<sup>2</sup>)  
5 ~  $\frac{1}{\sqrt{3}}(3z^2 - r^2)$

6 ~ (z<sup>2</sup> - y<sup>2</sup>)  
7 ~ (y<sup>2</sup> - z<sup>2</sup>)  
8 ~ (x<sup>2</sup> - z<sup>2</sup>)

טבלה 3 החבורה המרחבית  $D_{6h}^4$

$$\begin{array}{l}
 \{ E | R_n \} \\
 \{ C_6 | \mathbb{I} + R_n \} \\
 \{ C_6^{-1} | \mathbb{I} + R_n \} \\
 \{ C_3 | R_n \} \\
 \{ C_3^{-1} | R_n \} \\
 \{ C_2 | \mathbb{I} + R_n \}
 \end{array}
 \begin{array}{l}
 \{ C'_{2a} | \mathbb{I} + R_n \} \\
 \{ C'_{2b} | \mathbb{I} + R_n \} \\
 \{ C'_{2-a-b} | \mathbb{I} + R_n \} \\
 \{ C''_{2a} | R_n \} \\
 \{ C''_{2b} | R_n \} \\
 \{ C''_{2-a-b} | R_n \} \\
 \{ i | \mathbb{I} + R_n \} \\
 \{ i C_2 | R_n \}
 \end{array}
 \begin{array}{l}
 \{ i C'_{2a} | R_n \} \\
 \{ i C'_{2b} | R_n \} \\
 \{ i C'_{2-a-b} | R_n \} \\
 \{ i C''_{2a} | \mathbb{I} + R_n \} \\
 \{ i C''_{2b} | \mathbb{I} + R_n \} \\
 \{ i C''_{2-a-b} | \mathbb{I} + R_n \} \\
 \{ i C_3 | \mathbb{I} + R_n \} \\
 \{ i C_3^{-1} | \mathbb{I} + R_n \} \\
 \{ i C_6 | R_n \} \\
 \{ i C_6 | R_n \}
 \end{array}$$

טבלה 5 טבלת הקטרים של  $D_{6h}$

בסיס	$\Gamma$	E	$C_6$	$C_3$	$C_2$	$C'_2$	$C''_2$	i	$iC_6$	$iC_3$	$iC_2$	$iC'_2$	$iC''_2$
$1, x^2+y^2, z^2, 3z^2-r^2$	$\Gamma_1^+$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$\sin 6\phi$	$\Gamma_2^+$	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1
$Z \sin 3\phi$	$\Gamma_3^+$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
$Z \cos 3\phi$	$\Gamma_4^+$	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1
$(x^2-y^2, xy), (e^{2i\phi}, e^{-2i\phi})$	$\Gamma_5^+$	2	-1	-1	2	0	0	2	-1	-1	2	0	0
$(xz, yz), (ze^{i\phi}, ze^{-i\phi})$	$\Gamma_6^+$	2	1	-1	-2	0	0	2	1	-1	-2	0	0
$Z \sin 6\phi$	$\Gamma_1^-$	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
Z	$\Gamma_2^-$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1
$\cos 3\phi$	$\Gamma_3^-$	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1
$\sin 3\phi$	$\Gamma_4^-$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1
$(x^2-y^2z, xyz), (ze^{2i\phi}, ze^{-2i\phi})$	$\Gamma_5^-$	2	-1	-1	2	0	0	-2	1	1	-2	0	0
$(x, y), (e^{i\phi}, e^{-i\phi})$	$\Gamma_6^-$	2	1	-1	-2	0	0	-2	-1	1	2	0	0

$X'$	$y'$	$Z'$	$\phi$	$\alpha$	$b$	$\sigma$
$(E) \quad X$	$y$	$Z$	$\phi$	$\alpha$	$b$	$\sigma$
$(C_6) \quad \frac{1}{2}X - \frac{\sqrt{3}}{2}Y$	$\frac{\sqrt{3}}{2}X + \frac{1}{2}Y$	$Z$	$\phi + \frac{\pi}{3}$	$\alpha - b$	$b$	$\sigma$
$(C_6) \quad \frac{1}{2}X + \frac{\sqrt{3}}{2}Y$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}X + \frac{1}{2}Y$	$Z$	$\phi - \frac{\pi}{3}$	$b$	$b - \alpha$	$\sigma$
$(C_3) \quad -\frac{1}{2}X - \frac{\sqrt{3}}{2}Y$	$\frac{\sqrt{3}}{2}X - \frac{1}{2}Y$	$Z$	$\phi + \frac{2\pi}{3}$	$-\alpha$	$\alpha - b$	$\sigma$
$(C_3) \quad -\frac{1}{2}X + \frac{\sqrt{3}}{2}Y$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}X - \frac{1}{2}Y$	$Z$	$\phi - \frac{2\pi}{3}$	$b - \alpha$	$-\alpha$	$\sigma$
$(C_2) \quad -X$	$-Y$	$Z$	$\phi + \pi$	$\alpha$	$-\alpha$	$\sigma$
$(C_2) \quad X$	$Y$	$-Z$	$\phi - \pi$	$\alpha - b$	$-\alpha$	$\sigma$
$(C_6^5) \quad -\frac{1}{2}X - \frac{\sqrt{3}}{2}Y$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}X + \frac{1}{2}Y$	$-Z$	$\phi - \frac{5\pi}{6}$	$-\alpha$	$b - \alpha$	$\sigma$
$(C_6^5) \quad -\frac{1}{2}X + \frac{\sqrt{3}}{2}Y$	$\frac{\sqrt{3}}{2}X - \frac{1}{2}Y$	$-Z$	$\phi + \frac{5\pi}{6}$	$b$	$\alpha$	$\sigma$
$(C_6^4) \quad \frac{1}{2}X - \frac{\sqrt{3}}{2}Y$	$\frac{\sqrt{3}}{2}X + \frac{1}{2}Y$	$-Z$	$\phi - \frac{7\pi}{6}$	$-\alpha$	$-\alpha$	$\sigma$
$(C_6^4) \quad \frac{1}{2}X + \frac{\sqrt{3}}{2}Y$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}X - \frac{1}{2}Y$	$-Z$	$\phi + \frac{7\pi}{6}$	$b - \alpha$	$b$	$\sigma$
$(C_6^3) \quad -\frac{1}{2}X - \frac{\sqrt{3}}{2}Y$	$\frac{\sqrt{3}}{2}X - \frac{1}{2}Y$	$-Z$	$\phi - \frac{3\pi}{2}$	$-\alpha$	$-\alpha$	$\sigma$
$(C_6^3) \quad -\frac{1}{2}X + \frac{\sqrt{3}}{2}Y$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}X + \frac{1}{2}Y$	$-Z$	$\phi + \frac{3\pi}{2}$	$b$	$b - \alpha$	$\sigma$
$(C_6^2) \quad \frac{1}{2}X - \frac{\sqrt{3}}{2}Y$	$\frac{\sqrt{3}}{2}X + \frac{1}{2}Y$	$-Z$	$\phi - \frac{\pi}{2}$	$\alpha - b$	$\alpha$	$\sigma$
$(C_6^2) \quad \frac{1}{2}X + \frac{\sqrt{3}}{2}Y$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}X - \frac{1}{2}Y$	$-Z$	$\phi + \frac{\pi}{2}$	$b$	$b$	$\sigma$
$(C_6) \quad -X$	$Y$	$Z$	$\phi$	$\alpha$	$\alpha$	$\sigma$
$(C_6) \quad X$	$-Y$	$-Z$	$\phi + \pi$	$\alpha - b$	$b$	$\sigma$
$(C_3) \quad \frac{1}{2}X - \frac{\sqrt{3}}{2}Y$	$\frac{\sqrt{3}}{2}X - \frac{1}{2}Y$	$Z$	$\phi - \frac{\pi}{3}$	$\alpha$	$\alpha - b$	$\sigma$
$(C_3) \quad \frac{1}{2}X + \frac{\sqrt{3}}{2}Y$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}X + \frac{1}{2}Y$	$Z$	$\phi + \frac{\pi}{3}$	$-\alpha$	$-\alpha$	$\sigma$
$(C_3) \quad -\frac{1}{2}X - \frac{\sqrt{3}}{2}Y$	$\frac{\sqrt{3}}{2}X - \frac{1}{2}Y$	$Z$	$\phi - \frac{2\pi}{3}$	$-\alpha$	$-\alpha$	$\sigma$
$(C_3) \quad -\frac{1}{2}X + \frac{\sqrt{3}}{2}Y$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}X + \frac{1}{2}Y$	$Z$	$\phi + \frac{2\pi}{3}$	$\alpha - b$	$-\alpha$	$\sigma$
$(C_2) \quad -X$	$-Y$	$Z$	$\phi + \pi$	$b$	$\alpha$	$\sigma$
$(C_2) \quad X$	$Y$	$-Z$	$\phi - \pi$	$\alpha$	$b$	$\sigma$
$(C_6^5) \quad -\frac{1}{2}X - \frac{\sqrt{3}}{2}Y$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}X + \frac{1}{2}Y$	$-Z$	$\phi - \frac{5\pi}{6}$	$\alpha$	$\alpha - b$	$\sigma$
$(C_6^5) \quad -\frac{1}{2}X + \frac{\sqrt{3}}{2}Y$	$\frac{\sqrt{3}}{2}X - \frac{1}{2}Y$	$-Z$	$\phi + \frac{5\pi}{6}$	$-\alpha$	$-\alpha$	$\sigma$
$(C_6^4) \quad \frac{1}{2}X - \frac{\sqrt{3}}{2}Y$	$\frac{\sqrt{3}}{2}X + \frac{1}{2}Y$	$-Z$	$\phi - \frac{7\pi}{6}$	$-\alpha$	$-\alpha$	$\sigma$
$(C_6^4) \quad \frac{1}{2}X + \frac{\sqrt{3}}{2}Y$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}X - \frac{1}{2}Y$	$-Z$	$\phi + \frac{7\pi}{6}$	$\alpha - b$	$-\alpha$	$\sigma$
$(C_6^3) \quad -\frac{1}{2}X - \frac{\sqrt{3}}{2}Y$	$\frac{\sqrt{3}}{2}X - \frac{1}{2}Y$	$-Z$	$\phi - \frac{3\pi}{2}$	$-\alpha$	$-\alpha$	$\sigma$
$(C_6^3) \quad -\frac{1}{2}X + \frac{\sqrt{3}}{2}Y$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}X + \frac{1}{2}Y$	$-Z$	$\phi + \frac{3\pi}{2}$	$b$	$b - \alpha$	$\sigma$
$(C_6^2) \quad \frac{1}{2}X - \frac{\sqrt{3}}{2}Y$	$\frac{\sqrt{3}}{2}X + \frac{1}{2}Y$	$-Z$	$\phi - \frac{\pi}{2}$	$\alpha$	$\alpha$	$\sigma$
$(C_6^2) \quad \frac{1}{2}X + \frac{\sqrt{3}}{2}Y$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}X - \frac{1}{2}Y$	$-Z$	$\phi + \frac{\pi}{2}$	$-\alpha$	$-\alpha$	$\sigma$
$(C_6) \quad -X$	$Y$	$Z$	$\phi$	$\alpha$	$\alpha$	$\sigma$
$(C_6) \quad X$	$-Y$	$-Z$	$\phi + \pi$	$\alpha - b$	$b$	$\sigma$

בפרק זה, נדון בתיאוריה של בירנבוים וגוטפרוינד, הלוקחת בחשבון את הצימוד החזק, בהנחה של פס קובי יחיד  $\Gamma_3$ . הבעיה העומדת לפנינו היא החישוב המספרי של קבוע הצימוד  $\lambda$  מתוך נתונים נסיוניים על המצב הנורמלי בלבד. נרחיב את דיון המחברים המקוריים, ע"י סילוק סינגולריות הנובעות מפרמטרוזיה המתאימה ל bcc בלבד, כדי לאפשר לקיחה בחשבון של תרומות משכנים שניים; ולשם תרגיל נחשב את הביטויים הדרושים למבנה ה fcc.

נקודת המוצא של החישובים היא שתי המשוואות האנטגרליות הצמודות לקביעת פונקצית הפער  $\Delta(\omega)$  ופונקצית הרנורמליזציה  $Z(\omega)$ , שמצאן בירנבוים וגוטפרוינד [BGII] לעל-מוליך מעבר איזוטרופי בהנחת קרוב המגע. במשוואות אלה נכנסת הסמפרטורה דרך התפלגויות  $\rho$  לאלקטרונים  $\beta E$  לפונונים, והסמפרטורה הגבוהה ביותר שבה קיים פתרון שונה מאפס ל  $\Delta(\omega)$  היא הסמפרטורה הקריטית  $T_c$  המהווה "raison d'être" לתיאוריה ובדיקתו בנסיון.

בשתי המשוואות מופיע הגודל האלקטרוני  $J^2$  הנובע מחלופת ההסתברות לפליטה או לבליעה של פונון ע"י אלקטרון. בשינוי המרחבי של פוטנציאל לוני, לשם חישוב גודל זה יש צורך בקרובים נוספים: הזנחת אנטגרלים חלת-מרכזיים ובדיכ אנטגרלי השדה הגבישי, התחשבות רק באנטגרלים דג-מרכזיים שבהם מרכזים אלה קרובים מספיק (בדיכ שכנים קרובים ביותר או שניים בלבד), הנחת צורות פונקציונליות מסויימות לאמפליטודות האלקטרונים, בחירת סכמת קייה (לדוגמא MTBA) החשוב מפני שנחשב רק עד הסדר הראשון במסגרת הקרוב [Ashkenazi, et al. אכל ראה] והנחות הקשורות במקור הנתונים שבהם נשתמש (לדוגמא אם נרצה להוציא את כל המידע מחשבונות מבנה פסים, בנוסף לכל ההנחות שהנחנו עד עתה, נצטרך להניח פרמטרוזיה מהסוג של אשכנזי ווגר [Ashkenazi & Weger] כדי לקבע פרמטרי פונקצית הגל מתוך אנטגרלים ציריים). אנחנו רואים  $J^2$  נשאר בעיתי מבחינת החישוב המעשי, למרות העבודה הרבה שהושקעה בקביעתו.

אנחנו נעבד במסגרת ה MTBA (הידוע גם בשם הצגת Fröhlich) בו מספלים בנגזרות האנטגרלים הרגילים של ק"ה ולא באנטגרלי הנגזרות של הפוטנציאל היוני. לכן נזכיר בקצרה את הבסיס הרעיוני של שיטת ק"ה.

האנרגיה של אלקטרון במצב Bloch  $|\Psi_k(\underline{r})\rangle$  כגביש הוא

$$E_k = \langle \Psi_k(\underline{r}) | H | \Psi_k(\underline{r}) \rangle$$

כאשר H הוא ההמילטוניאן החד-אלקטרוני

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_i V(\underline{r}-R_i) \quad (R_i = \text{"1" מיקום האטום})$$

נפתח את פונקציית הגל בפונקציות "Wannier" שהן פונקציות ממוקמות

$$|\Psi_k(\underline{r})\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_m} |\phi(\underline{r}-\mathbf{R}_m)\rangle \quad (\text{atomic sites})$$

$$|w_m(\underline{r})\rangle \equiv |\phi(\underline{r}-\mathbf{R}_m)\rangle \quad \text{ב} \text{ פונקציות Wannier}$$

נוכל עתה לכתוב את האנרגיה  $E_k$  במדנחי הפונקציות החדשות האלה המהוות בסיס שלם ואורתונורמלי לפי בנייתם (לא נכנס לדברים האלה כאן) הקורא המעוניין ימצא פרטים ב Callaway).

$$E_k = \langle \Psi_k(\underline{r}) | H | \Psi_k(\underline{r}) \rangle$$

נקבל

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{N} \sum_n \langle \phi(\underline{r}-\mathbf{R}_m) | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_i V(\underline{r}-\mathbf{R}_i) | \phi(\underline{r}-\mathbf{R}_n) \rangle e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_n-\mathbf{R}_m)} \\ &= E_0 + \frac{1}{N} \sum_{i \neq n} \langle \phi(\underline{r}-\mathbf{R}_m) | V(\underline{r}-\mathbf{R}_i) | \phi(\underline{r}-\mathbf{R}_n) \rangle e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_n-\mathbf{R}_m)} \end{aligned}$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} + V(\underline{r}-\mathbf{R}_n)\right) |\phi(\underline{r}-\mathbf{R}_n)\rangle = E_0 |\phi(\underline{r}-\mathbf{R}_n)\rangle \quad \text{היכן ש } E_0 \text{ מוגדר מחוץ}$$

נבדיל כאן בין שלושה מקרים:

$$L_{m1n} \equiv \langle \phi(\underline{r}-\mathbf{R}_m) | V(\underline{r}-\mathbf{R}_1) | \phi(\underline{r}-\mathbf{R}_n) \rangle \quad \text{א } 1 \neq m \neq n \neq 1 \text{ נגדיר}$$

ומשום שאנטגרל זה תלוי בשלושה אחרים אטומיים שונים הוא מכונה אנטגרל תלת-מרכזי. מפני ש L מורכב משתי פונקציות הממוקמות על אטומים שונים ופוטנציאל של שלישי, הוא בדיכ קטן ביחס לאנטגרלים האחרים שנגדיר וניתן להזנחה.

$$J_{mn} \equiv \langle \phi(\underline{r}-\mathbf{R}_m) | V(\underline{r}-\mathbf{R}_m) | \phi(\underline{r}-\mathbf{R}_n) \rangle \quad \text{ב } m = 1 \neq n$$

זהו אנטגרל הדו-מרכזי שבו נחעניין רבות בעתיד. שני הסוגים האחרונים L ו J מכונים אנטגרלי "טרנספרי" כי הם מתארים הסתברות האלקטרון "יקפץ" מאתר אטומי אחד לשני, בהשפעת הפוטנציאל V. שונה במהותו הוא האנטגרל השלישי...

$$K_{m1} \equiv \langle \phi(\underline{r}-\mathbf{R}_m) | V(\underline{r}-\mathbf{R}_1) | \phi(\underline{r}-\mathbf{R}_m) \rangle \quad \text{ג } m = n \neq 1 \text{ כאן}$$

זהו בעצם ממוצע על הפוטנציאל של אטום אחד במקום אחר ומכונה אנטגרל הטדה הגבישי (או אנטגרל דו-מרכזי מנוון).

K הוא תרומה לאנרגיית הקשר הגבישי ואינו מתאר מעבר כלל, ולכן לא ניתן להוציאו מחישוב פסים באפן ישיר. בנוסף נשים לב שבגלל הסימטריה הגבישי

לטרנסלציות J תלוי רק ב  $J = R_m - R_n$  ו  $K$  תלוי רק ב  $K = R_m - R_1$

ולכן נסמן  $J_f \equiv \langle w_0 | V(r-R_0) | w_f \rangle$  ,  $K_f \equiv \langle w_f | V(r-R_0) | w_f \rangle$

בכל הטיפול הזה הנחנו פס s לא מנוון, במקרה וקיים ניוון - פס p (3 פעמים), פס d (5 פעמים), וכיון במצב Bloch מופיעים פונקציות Wannier של אורביטלים שונים, ונרחיב את הגדרותינו כך:

$K_f^{ab} \equiv \langle w_f^a | V(r-R_0) | w_f^b \rangle$  ,  $J_f^{ab} \equiv \langle w_0^a | V(r-R_0) | w_f^b \rangle$   
 לדוגמא - לפס  $s$  בגביש קובי נח לבחור, כמו שעשינו בעבר,

$w_f^1 = x y f(r-f)$  ,  $w_f^2 = z x f(r-f)$  ,  $w_f^3 = y z f(r-f)$   
 ויהיו לנו אנטגרלים כמו  $J_f^{12}$  ,  $J_f^{13}$  ,  $J_f^{23}$  ונראה מהסימטריות הקוביות שהרבה מהם שווים.

### II ק"ה וחישוב בגזרות J

נחזק כעת לחיזורית על-מוליכנות. הוורטקס האי-פריק לאנטרקציה אלקטרון-אלקטרון בגביש קובי במודל המגע ניתן ע"י [AKI, BGII(2.12)]

$$I(\omega) = U + J^2 L(\omega)$$

באשר U האנטרקציה הקולומבית, ו  $L(\omega)$  פונקציית Green לפונונים. במסגרת TBA (הצגת Bloch),  $J^2$  בפס בלתי-מנוון היא

$$J^2 = \sum_{f, \alpha, \beta, \gamma, \delta} (\alpha | \langle w_0 | \nabla_\alpha \cdot \nabla_\beta V(r-R_0) | w_f \rangle |^2 + | \langle w_f | \nabla_\gamma \cdot \nabla_\delta V(r-R_0) | w_f \rangle |^2)$$

(מתוך AKI(3.7) עם  $m=0$  ו  $L_{\alpha\beta} = L \delta_{\alpha\beta}$  למקרים  $n_2 = n_1$  ו  $n_2 = 0$  או  $n_1 = 0$ ) וכך מקבלים (BGII(2.14)) והדרך היחידה לחישוב  $J^2$  היא סיבוב

פונקציות ה d ואנטגרציה נדמריית. נעבד, אם כן, כמו שהזכרנו לעיל, במסגרת MTBA (הצגת Fröhlich) בו

$$J^2 = \sum_{f, \alpha, \beta, \gamma, \delta} (\alpha | \frac{\partial}{\partial r_\alpha} J_f |^2 + | \frac{\partial}{\partial r_\alpha} K_f |^2)$$

$$J^2 = \frac{1}{2} (J_u^2 + 2J_{12}^2)$$

במקרה המנוון  $s$

[AKI(5.23), BGII(4.1)]

$$J_{11}^2 = \sum_f (\alpha | \frac{\partial}{\partial r_\alpha} J_f |^2 + | \frac{\partial}{\partial r_\alpha} K_f |^2)$$

בטבלה 1 אנחנו רואים רשימת השכנים הקרובים והשניים במבנים fcc ו bcc. דבר המסבך את הטיפול בהם, לכן נבצע סיבוב צירים כדי להביא את ציר  $z'$  להיות דרך האטומים השכנים בכל מקרה, וכך "נסובב" את פונקציות ה d

$$W^5 \sim (3z^2 - r^2) \quad ; \quad W^4 \sim (x^2 - y^2) \quad , \quad W^3 \quad , \quad W^2 \quad , \quad W^1$$

כלומר כל פונקציה חהיה קומבינציה ליניארית של חמש הפונקציות במערכת המסובבת, וכך לבסוף נקבל פיתוח של האנטגרלים הדו-מרכזיים באנטגרלים במערכת החדשה, התלויים במרחק עד לשכך בלבד, והמתאפסים אלא-אם-כן שתי הפונקציות הנמצאות בו הן מאותו סוג אורביטל. החישוב בצע לראשונה על ידי Slater & Koster [Slater & Koster] ומהטבלה שלהם (שם עמוד 1503)

$$J_f^{11} = 3l^2 m^2 \bar{J}_f^{ee} + (l^2 + m^2 - 4lm^2) \bar{J}_f^{ee} + (n^2 + l^2 m^2) \bar{J}_f^{ee} \quad \text{נקבל}$$

$$J_f^{12} = 3l^2 mn \bar{J}_f^{ee} + (mn(1-4lm^2)) \bar{J}_f^{ee} + (mnc(1-4)) \bar{J}_f^{ee}$$

באשר סימנו את האנטגרלים הדו-מרכזיים במערכת המסובבת ב  $\bar{J}_f^{ee}$  ;

$$; \quad W^5 \sim 3z^2 - r^2 \quad , \quad W^4 \sim z^2 - x^2 \quad , \quad W^3 \sim xy \quad ; \quad \text{את הפונקציות ב}$$

ווקטור יחידה בכיוון  $\rho$  במערכת המקורית סימנו ב  $\hat{\rho} = (l, m, n)$  ;

משום  $\rho = \rho(l, m, n)$  יש שלוש שיטות לאפיין את  $l^2 + m^2 + n^2 = 1$  :

$n^2 = 1 - l^2 - m^2$	$\rho, l, m$	I
$m^2 = 1 - l^2 - n^2$	$\rho, l, n$	II
$l^2 = 1 - m^2 - n^2$	$\rho, m, n$	III

והנגזרות המופיעות ב  $J_f^{11}$  מתפרקות לפי כלל השלשלת לשינוי עם המרחק  $\rho$  ;

ולשינויים עם שני קוסינוסי הכיוון הבלתי-תלויים, לדוגמא בפרמטרוזציה I

$$\frac{\partial}{\partial \rho} J_f = \frac{\partial \rho}{\partial \rho} \frac{\partial J_f}{\partial \rho} + \frac{\partial \rho}{\partial \rho} \frac{\partial J_f}{\partial \rho} + \frac{\partial \rho}{\partial \rho} \frac{\partial J_f}{\partial \rho} =$$

$$= 1 \frac{\partial J_f}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho} (1-l^2) \frac{\partial J_f}{\partial \rho} + - \frac{2lm}{\rho} \frac{\partial J_f}{\partial \rho}$$

מתעוררות בעיות בנגזרות של  $J_f^{11}$  משום שהן אנטיסימטריות בקוסינוסי

כיוון (ולכן מתאפסות כאשר הקוסינוס הנכון אפס) ולכן פרמטרוזציה שבה

"הקוסינוס הבעייתי" אינו מפורש אלא ריבועו נקבע, בהכרח נותנת התבררות.

בכל מקרה עלינו לבחור בפרמטרוזציה נכונה, לדוגמא בשכנים השניים -  $\rho, \phi, \tau$  ו  $\rho, \phi, \tau$

נבחר  $\rho, \phi, \tau$  ו  $\rho, \phi, \tau$  . הצורות הלא-סינגולריות נתונות

בטבלה 2.

מתוך הביטויים המפורשים אפשר להסיק מסקנות בקשר ל"סימטריות" בכל

מבנה - דבר שניתן לעשות רק בקשיים מתוך גיומטריה פונקציות ה  $d$  .

במבנה bcc כל הנגזרות מטיפוס מסויים שווים, עד כדי סימן, לכל  $\rho_i$

( $i = 1, 2, 3$ ) . ב fcc, כל סוג של נגזרת מתאפס לארבעה שכנים, ומקבל

(שוב עד כדי סימן) שני ערכים אחרים (חיץ מ  $J_f^{11}$  המתאפס תמיד)

ומקיים ארבעה שוויונות בין סוגים שונים של נגזרות (eg  $\frac{\partial J_f^{11}}{\partial \rho_1} = \frac{\partial J_f^{11}}{\partial \rho_2}$  ) .

נשתמש בסימטריות אלה אח"כ בלי להיכנס לפרוט רב יותר. הערכים השונים במבנים הקוביים מופיעים בטבלה 3.

כדי לחלץ את האנטגרלים מהנתונים הנובעים מחשבונות פסים, אנחנו צריכים לדעת לקבל את האנטגרלים  $\bar{J}$  מתוך פונקציית הגל האטומית. החישוב נעשה

בעבר בהרבה שיטות [Birnbom BI, Ashkenazi & Weger AW, Moriarty]

אם הפונקציה  $\Psi_{l,2}^m(r) = N R_{l,2}(r) Y_2^m(\theta)$

בנסמן  $B = \int_0^{R_{MT}} f_2(r) v(r) r^3 dr$   $R_l(r) = \begin{cases} f_2(r)/r & r \leq R_{MT} \\ ce^{-\alpha r}/r & r \geq R_{MT} \end{cases}$

באשר הפוטנציאל  $v(r) = \begin{cases} v(r) & r \leq R_{MT} \\ 0 & r > R_{MT} \end{cases}$   $V(r) = \sum_j v(r-B_j)$  נקבל

$\bar{J}_2^{00} = B \frac{e^{-\alpha f}}{f^3} \left( \frac{1}{3} (\alpha f)^3 + (\alpha f) + 2 \right)$

$\bar{J}_2^{20} = -B \frac{e^{-\alpha f}}{f^3} \left( \frac{1}{3} (\alpha f)^3 + 2 \right)$

$\bar{J}_2^{22} = B e^{-\alpha f} / f^3$

ולכן הנגזרות הן:

$\frac{\partial}{\partial f} \bar{J}_2^{00} = - \left( \frac{1}{3} (\alpha f)^3 + \frac{4}{3} (\alpha f)^2 + 4(\alpha f) + 6 \right) B e^{-\alpha f} / f^4$

$\frac{\partial}{\partial f} \bar{J}_2^{20} = + \left( (\alpha f)^3 + 4(\alpha f) + 6 \right) B e^{-\alpha f} / f^4$

$\frac{\partial}{\partial f} \bar{J}_2^{22} = - \left( (\alpha f) + 3 \right) B e^{-\alpha f} / f^4$

במקרה של אנטגרלי השדה הגבישי  $\bar{K}_f$  אין ביטויים פשוטים כל כך.

בצעתי חישוב דומה לזה של  $\bar{J}$  שאת תוצאותיו צטטתי לעיל. מקבלים

$\bar{K}_{2m,2m'}^2 = \delta_{mm'} \int_0^{R_{MT}} \left( \sum_{l=0}^{\infty} |\alpha_l(2m|fr)|^2 \right) v(r) r^2 dr$

בשלב בו מקבלים  $\bar{J}_{2m,2m'}^2 = \delta_{mm'} \int_0^{R_{MT}} f_2(r) \alpha_2(2m|fr) v(r) r^2 dr$

בחישוב הקודם היכן  $\alpha_2(2m|fr)$  הם מקדמי Lowdin לפיתוח פונקציות

הכדור סביב ראשית צירים אחרת. בגלל הסיכום האינסופי ב  $\bar{K}$  לא נקבל ביטוי

סגור הדומה לזה שמצאנו ל  $\bar{J}$ , ולכן בדומה למה שנעשה ע"י אחרים, נזנח

את האנטגרלים האלה, למרות שאינם בהכרח זניחים בהשוואה לאנטגרלי

הטרנספור. [cf BGI]

עכשו מתוך אנרגיות מבנה פסים נוכל להוציא B ו Q ומתוך ניסויים

בדיפרקציה של קרני x מקבלים את f. בסה"כ נקבל מתוך נתונים שאינם

חלויים בעל-מוליכות את האנטגרלים ונגזרותיהם הדרושים לחישוב J<sup>2</sup>.

נחזר לעניין זה בפרק ו.

### III חישוב J<sup>2</sup> ב bcc ו fcc

נשאר לנו למצוא את J<sup>2</sup> כפונקציה של פרמטרי פונקציית הגל והמרחקים עד

לשכנים. נעשה זאת ל bcc ו fcc עד לשכנים שניים. נתחיל ב bcc מפני

שהתוצאה עד לשכנים קרובים ביותר ידועה.



$$J^2 = \frac{1}{3} (J_1^2 + 2 J_2^2) = \frac{1}{3} \left\{ \sum_{j=1}^6 (2 | \frac{\partial}{\partial \tau_j} J_2^j |^2 + | \frac{\partial}{\partial \tau_j} K_2^j |^2) + 2 \sum_{j=1}^6 (2 | \frac{\partial}{\partial \tau_j} J_2^j |^2 + | \frac{\partial}{\partial \tau_j} K_2^j |^2) \right\}$$

כאשר הסכום על  $\tau$  הוא על  $\tau_j$  ( $i=1,8$ ) ועל  $\tau_j$  ( $j=1,6$ ).  
 בהזנחת אנטיגרלי  $K$  יש  $84 = 3(8+8+6+6)$  איברים לסכום, אבל אם נקח בחשבון את הסימטריות

$$\begin{aligned} | \frac{\partial}{\partial \tau_{i_x}} J_{i_x}^i |^2 &= | \frac{\partial}{\partial \tau_{j_x}} J_{j_x}^j |^2 \\ \tau_{e_2} \tau_{e_2} \quad \tau_{e_4} \tau_{e_4} \quad \tau_{e_6} \tau_{e_6} & \text{ וכ"ו לזוגות} \quad | \frac{\partial}{\partial \tau_{i_x}} J_{i_x}^i |^2 = | \frac{\partial}{\partial \tau_{j_x}} J_{j_x}^j |^2 \\ \tau_{e_2} \tau_{e_2} \quad \tau_{e_4} \tau_{e_4} & \text{ ודבר דומה?} \quad | \frac{\partial}{\partial \tau_{i_x}} J_{i_x}^i |^2 = | \frac{\partial}{\partial \tau_{j_x}} J_{j_x}^j |^2 \\ 0 &= \frac{\partial}{\partial \tau_{i_x}} J_{i_x}^i \quad \text{כל שאר} \end{aligned}$$

נקבל רק אחד עשרה איברים בסכום

$$J^2 = \frac{1}{3} \left\{ 8(2 | \frac{\partial}{\partial \tau_x} J_2^x |^2 + 2 | \frac{\partial}{\partial \tau_y} J_2^y |^2 + 2 | \frac{\partial}{\partial \tau_z} J_2^z |^2) + 8(4 | \frac{\partial}{\partial \tau_x} J_2^x |^2 + 4 | \frac{\partial}{\partial \tau_y} J_2^y |^2 + 2 | \frac{\partial}{\partial \tau_z} J_2^z |^2) + 2(2 | \frac{\partial}{\partial \tau_x} J_2^x |^2) + 2(2 | \frac{\partial}{\partial \tau_x} J_2^x |^2) + 2(2 | \frac{\partial}{\partial \tau_x} J_2^x |^2) + 2(4 | \frac{\partial}{\partial \tau_x} J_2^x |^2) + 2(4 | \frac{\partial}{\partial \tau_y} J_2^y |^2) \right\}$$

נציב את הביטויים שמצאנו לנגזרות ונקבל  $J^2$  כפונקציה של  $R_1, R_2, \Phi_1, \Phi_2, T_1, T_2, \pi$ .  
 כלומר סכום 7 איברים בלבד.

$$J^2 = \frac{1}{3} \left\{ 2(R_1 + \Phi_1)^2 + (R_1 - 2\Phi_1)^2 + 2(R_2 + 2\Phi_2)^2 + 4(R_2 - \Phi_2)^2 \right\} + \frac{1}{3} \left\{ 2T_1^2 + T_2^2 + 4\pi^2 \right\}$$

נציב עתה את הביטויים ל  $\tau$  ונגזרותם במונחי  $R$  ו  $\Phi$ . החישוב מראה ש

$$\begin{aligned} R_1 &= -A_1 \left( \frac{1}{3} (Q_3)^3 + \frac{2}{3} (Q_3)^2 + \frac{8}{3} (Q_3) + 6 \right) \\ R_2 &= -A_1 \left( \frac{1}{3} (Q_3)^3 + \frac{2}{3} (Q_3)^2 + \frac{14}{3} (Q_3) + 6 \right) \\ \Phi_1 &= A_1 \left( \frac{2}{3} (Q_3)^2 + \frac{8}{3} (Q_3) + 4 \right) \\ \Phi_2 &= A_1 \left( \frac{1}{3} (Q_3)^3 + \frac{14}{3} (Q_3) + 8 \right) \end{aligned} \quad A_1 \equiv \frac{\sqrt{3}}{9} \frac{B e^{-Q_3}}{S^4}$$

$$\begin{aligned} R_1 + \Phi_1 &= -A_1 \left( \frac{1}{3} (Q_3)^3 + 2 \right) \equiv -A_1 C_2 \\ R_1 - 2\Phi_1 &= -A_1 \left( \frac{1}{3} (Q_3)^3 + 2(Q_3)^2 + 8(Q_3) + 14 \right) \equiv -A_1 C_1 \\ R_2 + 2\Phi_2 &= -A_1 \left( \frac{1}{3} (Q_3)^3 + (Q_3)^2 - 2(Q_3) - 10 \right) \equiv -A_1 C_3 \\ R_2 - \Phi_2 &= R_1 - 2\Phi_1 = -A_1 C_1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} T_1 &= -A_2 \left( (Q_3)^2 + 4(Q_3) + 6 \right) \equiv -A_2 D_1 \\ T_2 &= -A_2 \left( (Q_3) + 3 \right) \equiv -A_2 D_2 \\ \pi &= T_2 = -A_2 D_2 \end{aligned}$$

$$\tau = \frac{2\sqrt{3}}{3} S \quad A_2 \equiv \frac{B e^{-Q_3}}{c^4} = \frac{2\sqrt{3}}{16} e^{-Q_3(\frac{2\sqrt{3}}{3}-1)} A_1$$

כלומר בקרוב זה יש רק 5 איברים שונים, ומצאנו

$$J^2 = \frac{16}{3} A_1^2 \{ 5 C_1^2 + 2 C_2^2 + 2 C_3^2 \} + \frac{4}{3} A_2^2 \{ 2 D_1^2 + 5 D_2^2 \}$$

ואכן קיבלנו תוצאה 86 ועוד חוספת הנובע מהכנסת שכנים שניים.

נעבר עתה לחישוב למבנה  $f_{cc}$ . שוב נזניח אנטיגורלי  $K$ , והפעם נכניס

רק את השכנים הקרובים, כי הלא השכנים השניים הם בעצם השכנים הקרובים

בסריג קובי פשוט, כמו במקרה הקודם, ותרומתם כבר חישבנו. כאן בסיכום

הנחתן את  $J^2$  מופיעים  $72 = 2(12 \cdot 3)$  איברים, אבל הסימטריות מורידות

מספר זה ל-5 איברים בלבד. לשם השוואה ב- $b_{cc}$  התחלנו ב-84 איברים,

הסימטריות הורידו מספר זה בפקטור של 12 ל-7, ובקרוב 89 המספר ירד ל-5

ולבסוף היו 3 קבועים בלבד (ירידה כוללת בפקטור של 28). כאן ב- $f_{cc}$

מתוך 72 איברים מצאנו רק 5 שונים, ירידה בגורם 14.4 ובסוף כמובן נשארו

3 קבועים (ירידה כוללת ב-24).

$$J^2 = \frac{16}{3} \left\{ \left| \frac{\partial}{\partial \lambda_1} J_{\lambda_2}'' \right|^2 + \left| \frac{\partial}{\partial \lambda_2} J_{\lambda_3}' \right|^2 + \left| \frac{\partial}{\partial \lambda_2} J_{\lambda_1}'' \right|^2 \right. \\ \left. + 2 \left| \frac{\partial}{\partial \lambda_1} J_{\lambda_2}^{12} \right|^2 + 2 \left| \frac{\partial}{\partial \lambda_1} J_{\lambda_2}^{12} \right|^2 \right\}$$

לאחר הסיבוב נקבל

$$\frac{\partial}{\partial \lambda_1} J_{\lambda_2}'' = R_1' + \Phi_1'$$

$$\frac{\partial}{\partial \lambda_2} J_{\lambda_3}' = R_3'$$

$$\frac{\partial}{\partial \lambda_2} J_{\lambda_1}'' = R_1' - \Phi_1'$$

$$\frac{\partial}{\partial \lambda_1} J_{\lambda_2}^{12} = \Phi_3'$$

$$\frac{\partial}{\partial \lambda_1} J_{\lambda_2}^{12} = R_2'$$

$$R_1' = \frac{\sqrt{2}}{4} \frac{\partial}{\partial \lambda} ( \bar{J}_2^{\pi\pi} + \bar{J}_2^{\sigma\sigma} )$$

הגדרנו כאן

$$R_2' = \frac{\sqrt{2}}{4} \frac{\partial}{\partial \lambda} ( \bar{J}_2^{\pi\pi} - \bar{J}_2^{\sigma\sigma} )$$

$$R_3' = \frac{\sqrt{2}}{8} \frac{\partial}{\partial \lambda} ( 3 \bar{J}_2^{\pi\sigma} + \bar{J}_2^{\sigma\pi} )$$

$$\Phi_1' = \frac{\sqrt{2}}{2\lambda} ( \bar{J}_2^{\pi\pi} - \bar{J}_2^{\sigma\sigma} )$$

$$\Phi_3' = \frac{\sqrt{2}}{4\lambda} ( 3 \bar{J}_2^{\pi\sigma} - 2 \bar{J}_2^{\pi\pi} - \bar{J}_2^{\sigma\sigma} )$$

ולכן

$$J^2 = \frac{16}{3} \left\{ (R_1' + \Phi_1')^2 + (R_1' - \Phi_1')^2 + 2R_2'^2 + R_3'^2 + 2\Phi_3'^2 \right\}$$

קל למצוא  $\Psi$

$$R'_1 = A'_1 ( (\alpha\lambda)^2 + 3(\alpha\lambda) + 3 )$$

$$R'_2 = A'_1 ( (\alpha\lambda)^2 + 5(\alpha\lambda) + 9 )$$

$$R'_3 = -A'_1 ( 2(\alpha\lambda)^3 + 8(\alpha\lambda)^2 + 26(\alpha\lambda) + 42 ) \equiv -A'_1 c_3$$

$$\phi'_1 = -A'_1 ( 2(\alpha\lambda) + 6 )$$

$$\phi'_3 = -A'_1 ( (\alpha\lambda)^2 + 5(\alpha\lambda) + 9 )$$

$$A'_1 = \frac{\sqrt{2}}{4} \frac{B e^{-\alpha\lambda}}{\lambda^4}$$

$$(R'_1 + \phi'_1) = A'_1 ( (\alpha\lambda)^2 + (\alpha\lambda) - 3 ) \equiv A'_1 c_2$$

$$(R'_2 - \phi'_1) = A'_1 ( (\alpha\lambda)^2 + 5(\alpha\lambda) + 9 ) \equiv A'_1 c_2$$

$$R'_2 = A'_1 c_1 \quad R'_3 = -A'_1 c_3 \quad \phi'_3 = -A'_1 c_1$$

ולכן

$$J^2 = \frac{16}{3} A_1^2 ( 5c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 )$$

$$A_2 = \frac{B e^{-\alpha\tau}}{\tau^4} = \frac{\sqrt{2}}{2} e^{-\alpha\lambda(\sqrt{2}-1)} A'_1$$

ואם נוסיף את השכנים הבאים נגדיר

$$\tau = \sqrt{2} \lambda \quad \text{כי סוף}$$

ובסה"כ

$$J^2 = \frac{16}{3} A_1^2 ( 5c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 ) + \frac{4}{3} A_2^2 ( 2D_1^2 + 5D_2^2 )$$

טבלה 1 - השכנים בגבישים קוביים

קובים ביותר ב bcc

$$\underline{\rho}_1 = \left( \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}} \right)$$

$$\underline{\rho}_5 = \left( -\frac{1}{\sqrt{3}}, -\frac{1}{\sqrt{3}}, -\frac{1}{\sqrt{3}} \right)$$

$$\underline{\rho}_2 = \left( -\frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}} \right)$$

$$\underline{\rho}_6 = \left( \frac{1}{\sqrt{3}}, -\frac{1}{\sqrt{3}}, -\frac{1}{\sqrt{3}} \right)$$

$$\underline{\rho}_3 = \left( \frac{1}{\sqrt{3}}, -\frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}} \right)$$

$$\underline{\rho}_7 = \left( -\frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}, -\frac{1}{\sqrt{3}} \right)$$

$$\underline{\rho}_4 = \left( \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}, -\frac{1}{\sqrt{3}} \right)$$

$$\underline{\rho}_8 = \left( -\frac{1}{\sqrt{3}}, -\frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}} \right)$$

קובים ביותר ב fcc

$$\underline{\rho}_1 = \left( \frac{1}{\sqrt{2}}, 0, \frac{1}{\sqrt{2}} \right)$$

$$\underline{\rho}_2 = \left( 0, \frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}} \right)$$

$$\underline{\rho}_3 = \left( \frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0 \right)$$

$$\underline{\rho}_4 = \left( -\frac{1}{\sqrt{2}}, 0, \frac{1}{\sqrt{2}} \right)$$

$$\underline{\rho}_5 = \left( 0, -\frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}} \right)$$

$$\underline{\rho}_6 = \left( -\frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0 \right)$$

$$\underline{\rho}_7 = \left( \frac{1}{\sqrt{2}}, 0, -\frac{1}{\sqrt{2}} \right)$$

$$\underline{\rho}_8 = \left( 0, \frac{1}{\sqrt{2}}, -\frac{1}{\sqrt{2}} \right)$$

$$\underline{\rho}_9 = \left( \frac{1}{\sqrt{2}}, -\frac{1}{\sqrt{2}}, 0 \right)$$

$$\underline{\rho}_{10} = \left( -\frac{1}{\sqrt{2}}, 0, -\frac{1}{\sqrt{2}} \right)$$

$$\underline{\rho}_{11} = \left( 0, -\frac{1}{\sqrt{2}}, -\frac{1}{\sqrt{2}} \right)$$

$$\underline{\rho}_{12} = \left( -\frac{1}{\sqrt{2}}, -\frac{1}{\sqrt{2}}, 0 \right)$$

שכנים קובים ביותר ב sc שכנים שניים ב bcc ו fcc

$$\underline{\tau}_1 = (1, 0, 0)$$

$$\underline{\tau}_2 = (-1, 0, 0)$$

$$\underline{\tau}_3 = (0, 1, 0)$$

$$\underline{\tau}_4 = (0, -1, 0)$$

$$\underline{\tau}_5 = (0, 0, 1)$$

$$\underline{\tau}_6 = (0, 0, -1)$$

$\sigma \sim 3Z^2 - r^2$        $\pi \sim XZ$        $\delta \sim X\gamma$

$$\frac{\partial}{\partial Z} J_3^{\epsilon\epsilon} = 3\ell^3 m^2 \frac{\partial}{\partial Z} \bar{J}_3^{\epsilon\epsilon} + [\ell(\ell^2 + m^2 - 4\ell^2 m^2)] \frac{\partial}{\partial Z} \bar{J}_3^{\epsilon\epsilon} + [\ell n^2 + \ell^3 m^2] \frac{\partial}{\partial Z} \bar{J}_3^{\epsilon\epsilon} +$$

$$+ [\frac{1}{2}(6\ell^2 m^2)(1-2\ell^2)] \bar{J}_3^{\epsilon\epsilon} + [\frac{1}{2}(2\ell^2 m^2 - \ell^2 - 5m^2 + 1)] \bar{J}_3^{\epsilon\epsilon} + [\frac{1}{2}(2\ell^2)(1-\ell^2)(2m^2-1)] \bar{J}_3^{\epsilon\epsilon}$$

$$\frac{\partial}{\partial Z} J_3^{\epsilon\epsilon} = 3\ell^2 m^2 \frac{\partial}{\partial Z} \bar{J}_3^{\epsilon\epsilon} + [m(\ell^2 + m^2 - 4\ell^2 m^2)] \frac{\partial}{\partial Z} \bar{J}_3^{\epsilon\epsilon} + [mn^2 + \ell^2 m^3] \frac{\partial}{\partial Z} \bar{J}_3^{\epsilon\epsilon} +$$

$$+ [\frac{1}{2}(6\ell^2 m)(1-2m^2)] \bar{J}_3^{\epsilon\epsilon} + [\frac{1}{2}(2m)(2\ell^2 m^2 - m^2 - 5\ell^2 + 1)] \bar{J}_3^{\epsilon\epsilon} + [\frac{1}{2}(2m)(1-m^2)(2\ell^2-1)] \bar{J}_3^{\epsilon\epsilon}$$

$$\frac{\partial}{\partial Z} J_3^{\epsilon\epsilon} = 3\ell^2 m^2 n \frac{\partial}{\partial Z} \bar{J}_3^{\epsilon\epsilon} + [n(\ell^2 + m^2 - 4\ell^2 m^2)] \frac{\partial}{\partial Z} \bar{J}_3^{\epsilon\epsilon} + [n^3 + \ell^2 m^2 n] \frac{\partial}{\partial Z} \bar{J}_3^{\epsilon\epsilon} +$$

$$+ [\frac{1}{2}(-12\ell^2 m^2 n)] \bar{J}_3^{\epsilon\epsilon} + [\frac{1}{2}(2n)(8\ell^2 m^2 - \ell^2 - m^2)] \bar{J}_3^{\epsilon\epsilon} + [\frac{1}{2}(2n)(\ell^2 - 2\ell^2 m^2 + m^2)] \bar{J}_3^{\epsilon\epsilon}$$

$$\frac{\partial}{\partial X} J_3^{\epsilon\epsilon} = 3\ell^3 m n \frac{\partial}{\partial X} \bar{J}_3^{\epsilon\epsilon} + [\ell mn(1-4\ell^2)] \frac{\partial}{\partial X} \bar{J}_3^{\epsilon\epsilon} + [\ell mn(\ell^2-1)] \frac{\partial}{\partial X} \bar{J}_3^{\epsilon\epsilon} +$$

$$+ [\frac{1}{2}(6\ell mn)(1-2\ell^2)] \bar{J}_3^{\epsilon\epsilon} + [\frac{1}{2}(2\ell mn)(8\ell^2 - 5)] \bar{J}_3^{\epsilon\epsilon} + [\frac{1}{2}(4\ell mn)(1-\ell^2)] \bar{J}_3^{\epsilon\epsilon}$$

$$\frac{\partial}{\partial X} J_3^{\epsilon\epsilon} = 3\ell^2 m^2 n \frac{\partial}{\partial X} \bar{J}_3^{\epsilon\epsilon} + [m^2 n(1-4\ell^2)] \frac{\partial}{\partial X} \bar{J}_3^{\epsilon\epsilon} + [m^2 n(\ell^2-1)] \frac{\partial}{\partial X} \bar{J}_3^{\epsilon\epsilon} +$$

$$+ [\frac{1}{2}(3\ell^2 n)(1-4m^2)] \bar{J}_3^{\epsilon\epsilon} + [\frac{1}{2}(n)(1-2m^2-4\ell^2+16\ell^2 m)] \bar{J}_3^{\epsilon\epsilon} + [\frac{1}{2}(n)(m^2-n^2-4m^2\ell^2)] \bar{J}_3^{\epsilon\epsilon}$$

$$\frac{\partial}{\partial X} J_3^{\epsilon\epsilon} = 3\ell^2 m n^2 \frac{\partial}{\partial X} \bar{J}_3^{\epsilon\epsilon} + [mn^2(1-4\ell^2)] \frac{\partial}{\partial X} \bar{J}_3^{\epsilon\epsilon} + [mn^2(\ell^2-1)] \frac{\partial}{\partial X} \bar{J}_3^{\epsilon\epsilon} +$$

$$+ [\frac{1}{2}(3\ell^2 m)(1-4m^2)] \bar{J}_3^{\epsilon\epsilon} + [\frac{1}{2}(m)(1-2m^2-4\ell^2+16\ell^2 n)] \bar{J}_3^{\epsilon\epsilon} + [\frac{1}{2}(m)(m^2-m^2-4m^2\ell^2)] \bar{J}_3^{\epsilon\epsilon}$$

bcc

$$\frac{\partial}{\partial J_{1,1}} J_{1,1}'' = \frac{\partial}{\partial J_{1,1}} J_{1,1}'' = R_1 + \Phi_1 \quad \frac{\partial}{\partial J_{1,1}} J_{1,1}'' = R_2 + 2\Phi_2$$

$$\frac{\partial}{\partial J_{1,2}} J_{1,1}'' = R_1 - 2\Phi_1 \quad \frac{\partial}{\partial J_{1,2}} J_{1,1}'' = \frac{\partial}{\partial J_{1,2}} J_{1,1}'' = R_2 - \Phi_2$$

$$R_1 \equiv \frac{\sqrt{3}}{4} \frac{\partial}{\partial J} (\bar{J}_2^{rc} + \frac{4}{3} \bar{J}_2^{rc} + \frac{2}{3} \bar{J}_2^{rc}) \quad \Phi_1 \equiv \frac{2\sqrt{3}}{4J} (\bar{J}_2^{rc} - \frac{2}{3} \bar{J}_2^{rc} - \frac{1}{3} \bar{J}_2^{rc})$$

$$R_2 \equiv \frac{\sqrt{3}}{4} \frac{\partial}{\partial J} (\bar{J}_2^{rc} - \frac{4}{3} \bar{J}_2^{rc} - \frac{1}{3} \bar{J}_2^{rc}) \quad \Phi_2 \equiv \frac{\sqrt{3}}{4J} (\bar{J}_2^{rc} + \frac{4}{3} \bar{J}_2^{rc} - \frac{2}{3} \bar{J}_2^{rc})$$

fcc

$$\frac{\partial}{\partial J_{1,1}} J_{1,1}'' = R'_1 + \Phi'_1 \quad \frac{\partial}{\partial J_{1,2}} J_{1,1}'' = R'_2 \quad \frac{\partial}{\partial J_{1,2}} J_{1,1}'' = R'_1 - \Phi'_1$$

$$\frac{\partial}{\partial J_{1,1}} J_{1,1}'' = \Phi'_3 \quad \frac{\partial}{\partial J_{1,2}} J_{1,1}'' = R'_2$$

$$R'_1 \equiv \frac{\sqrt{2}}{4} \frac{\partial}{\partial J} (\bar{J}_2^{rc} + \bar{J}_2^{rc}) \quad \Phi'_1 \equiv \frac{\sqrt{2}}{4J} (\bar{J}_2^{rc} - \bar{J}_2^{rc})$$

$$R'_2 \equiv \frac{\sqrt{2}}{4} \frac{\partial}{\partial J} (\bar{J}_2^{rc} - \bar{J}_2^{rc}) \quad \Phi'_3 \equiv \frac{\sqrt{2}}{4J} (3\bar{J}_2^{rc} - 2\bar{J}_2^{rc} - \bar{J}_2^{rc})$$

$$R'_3 \equiv \frac{\sqrt{2}}{4} \frac{\partial}{\partial J} (3\bar{J}_2^{rc} + \bar{J}_2^{rc})$$

sc

$$\frac{\partial}{\partial J_{1,1}} J_{1,1}'' = T_1 \quad \frac{\partial}{\partial J_{1,2}} J_{1,1}'' = \pi \quad \frac{\partial}{\partial J_{1,2}} J_{1,1}'' = T_2$$

$$T_1 \equiv \frac{\partial}{\partial J} \bar{J}_2^{rc}$$

$$T_2 \equiv \frac{\partial}{\partial J} \bar{J}_2^{rc}$$

$$\pi \equiv \frac{1}{4} (\bar{J}_2^{rc} - \bar{J}_2^{rc})$$

ניגש עתה לחישוב הטמפרטורה הקריטית ליסודות המעבר בעלי מבנה קובי ממורכז גוף, בקרוב פס יחיד. נלך בעקבות בירנבוים וגוספרוינד, שבצעו חישובים עבור ונדיום, ניוביום, וטנטלום (לכולם  $Z_v=5$  אבל  $3d$ ,  $4d$  ו  $5d$  בהתאמה) והראו שליד המקסימום הראשון של Matthias, שיטת החישוב שעוד נתאר, נותנת תוצאות סבירות (אבל ה"ג" המחקבל גדול בכחמישים אחוזים מהערך הנסיוני) [כל מאמרי בירנבוים וגוספרוינד - במיוחד BGI ו BGII]. כאן נתקדם לסביבת המינימום של Matthias, כלומר ליסודות בעלי  $Z_v=6$ . היסודות הם כרומיום, מוליבדנום, וטונגסטן; אבל כרומיום מאד פראמגנטי ואנטרקציות חילוף מגנטיות מדברות תחתיהן כל תקווה לעל-מוליכות, ולכן נוציא אותו מכלל דיון כבר עכשו.

נתעניין איפוא ב Mo ו W. קונפיגורציות מצבי היסוד הן  $42Mo4d^55s$  ו  $74W5d^46s^2$ , ובגלל מספר אלקטרוני ה d, קרוב הפס היחיד  $\mu$  (פס היכול להכיל ששה מתוך עשרת האלקטרונים nd), ודאי פחות מודק כאן מאשר למקרים שנבדקו בעבר (לפי Butler ב Mo קיים  $(N(0)_{\mu} / N(0)_{\mu'}) \approx 0.3$ ). קיימים בנוסף קטיים אחדים אחרים:

א משום שאנחנו נמצאים ליד המינימום של Matthias, באזור בו ג קטן, יש חשיבות רבה יותר לפסוידו-פוטנציאל הקולומבי  $\mu^*$  (השפעת שינוי קטן ב  $\mu$  על  $T_c$  זניחה רק כאשר ג מספיק גדול) ומשום שאין לנו דרך אמינה לקבוע את  $\mu^*$ , נציג את תוצאותינו ל  $\mu$  שונים.

ב ב  $V$ , Nb ו Ta יותר מחשעים ותשעה אחוז מהחמר הנמצא בטבע הוא איזוטופ אחד, לעומת זאת ל Mo ו W הרבה איזוטופים חשובים, וידוע שהאפקט האיזוטופי יוצא דפן במתכות אלה - [Gladstone et al.]. למסה היונית נשחמש בממוצע משוקלל על האיזוטופים החשובים.

ג ב W פס d רחב (כי  $H_{12} \approx 10.5eV$ ) וכבר היסלף ספקות בעצם תמונת רזוננס d ביסוד זה - [BGIII והמאמרים המצוטטים שם]. בנוסף חישובי פסים מראים שאפקטים יחסותיים (אינטרקציות ספין-מסילה) חשובים שחי בעיות אלה נובעות מהמשקל האטומי הגדול של טונגסטן.

וכמוכן עדיין יש לנו כל הקרובים של החישובים הקודמים, כגון מודל המגע, פרטנדוציה של האנטגרלים, הזנחת אנטגרלי K וכ"ו. עם דברי הזהרה דלעיל, נפנה אל החישוב.

- החישוב שנבצע מיון בנחיתים הבאים :
- 1 אנרגיות  $N_2, N_3, H_{12}, H_{23}, \Gamma_{12}, \Gamma_{23}$  מחוך חישוב APW
  - 2 ספקטרום הפונונים  $g(\omega)$  מחוך ניסוי פיזור נוסרונים
  - 3 מקדם החם הסגולי  $\gamma$  בטמפרטורות נמוכות
  - 4 קבוע הסריג  $a$  (או המרחק עד לשכן הקרוב  $a$ )  $(\rho = \frac{\sqrt{3}}{2} a)$  מחוך דיפרקציה של קרני X
  - 5 המסה היונית  $M$  וכמו כן רצפייה הערכה בלתי תלויה של  $\mu^*$ , לשם קביעה חד ערכית של  $T_c$ .

שלבי החישוב הם :

- I חישוב החלק האלקטרוני של  $\lambda$  דהיינו  $J^2$ 
    - א קבלת הפרמנטים מחוך האנרגיות של APW
    - ב חישוב  $J^2$  לשכנים קרובים מחוך  $\rho$
    - ג חישוב התרומה מהשכנים הבאים
  - II חישוב החלק הפונוני של  $\lambda$  דהיינו  $\overline{\omega^2}$
  - III חישוב  $\lambda$  באפן קונסיסטנטי מ  $\Gamma, II, I, \mu$
  - IV חישוב  $T_c$ 
    - א קביעת  $\omega$ , ומציאת  $\lambda(\omega)$  מספקטרום הפונונים
    - ב חישוב  $T_c$  ל  $\mu^*$  שונים מנוסחת BG-Leavens.
- בטבלה 1, ובציוורים a, b, c, d מוצגים הנחיתים הדרושים.



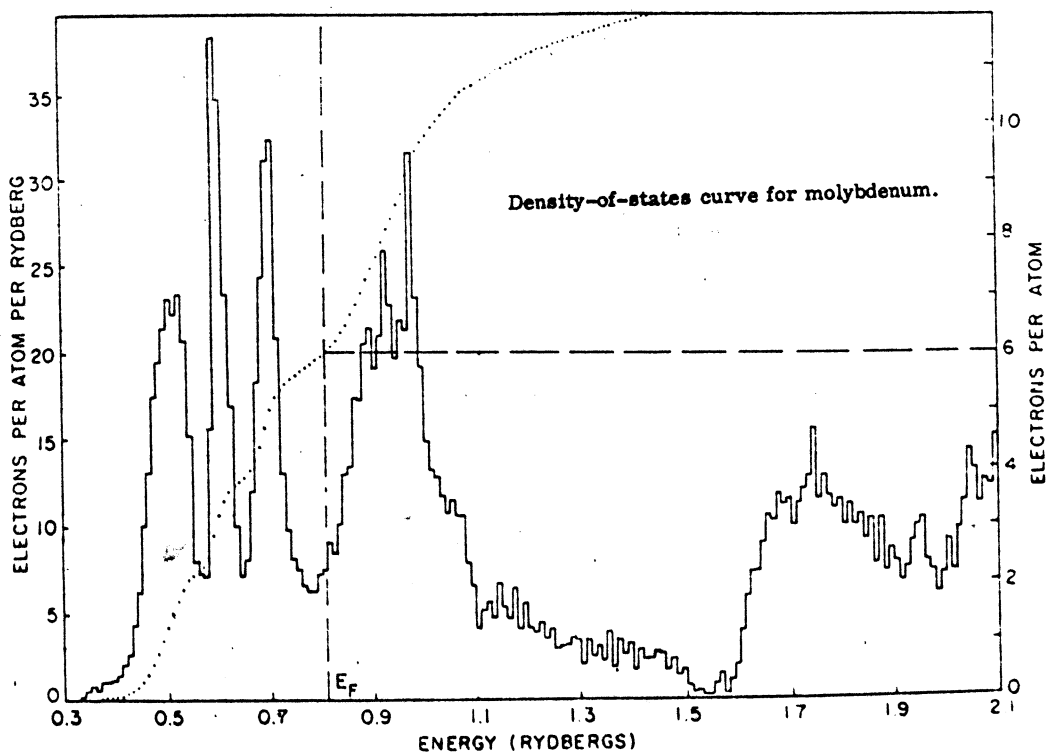
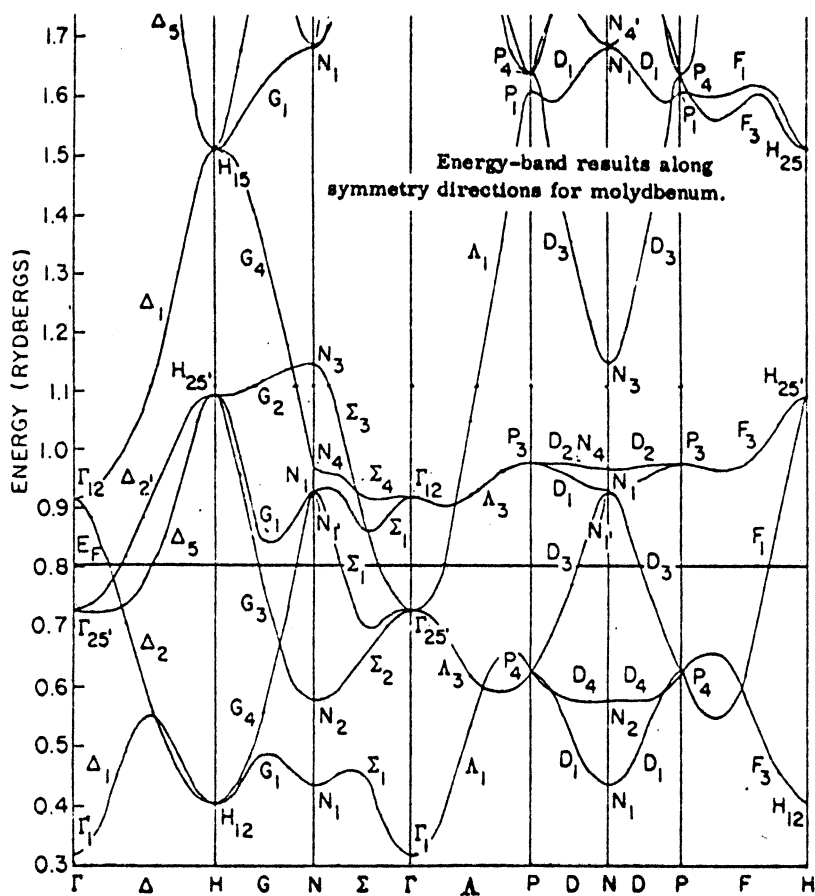
		Mo	W
1	A P W	see fig. a	see fig. b
	$\Gamma_{25}^*$	0.726 R = 9.88 eV	0.748 R = 10.18 eV
	$\Gamma_{12}$	0.914 R = 12.43 eV	0.959 R = 13.05 eV
	$H_{25}$	1.091 R = 14.84 eV	1.170 R = 15.92 eV
	$H_{12}$	0.403 R = 5.48 eV	0.398 R = 5.42 eV
	$N_3$	1.143 R = 15.55 eV	1.235 R = 16.80 eV
	$N_2$	0.578 R = 7.86 eV	0.585 R = 7.96 eV
2	$g(\omega)$	see fig. c	see fig. d
3	$\Gamma^{**}$	$2.10 \frac{mJ}{me \cdot \mu^2} = 0.29E23 \frac{Stokes}{eV \cdot cm^2}$	$1.22 \frac{mJ}{me \cdot \mu^2} = 0.16E23 \frac{Stokes}{eV \cdot cm^2}$
4	$\rho^{***}$	5.14998au = 2.72520Å	5.17956au = 2.74085Å
5	M ****	95.9 u. = 1.59E-25 kg	183.8 u. = 3.05E-25 kg

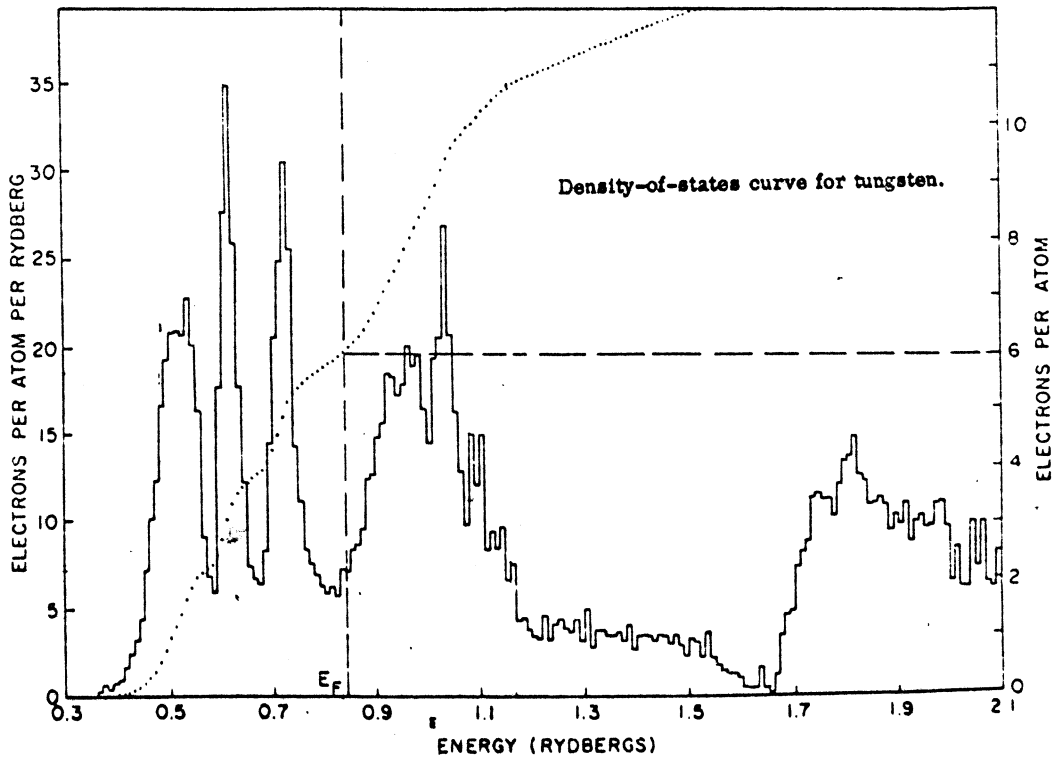
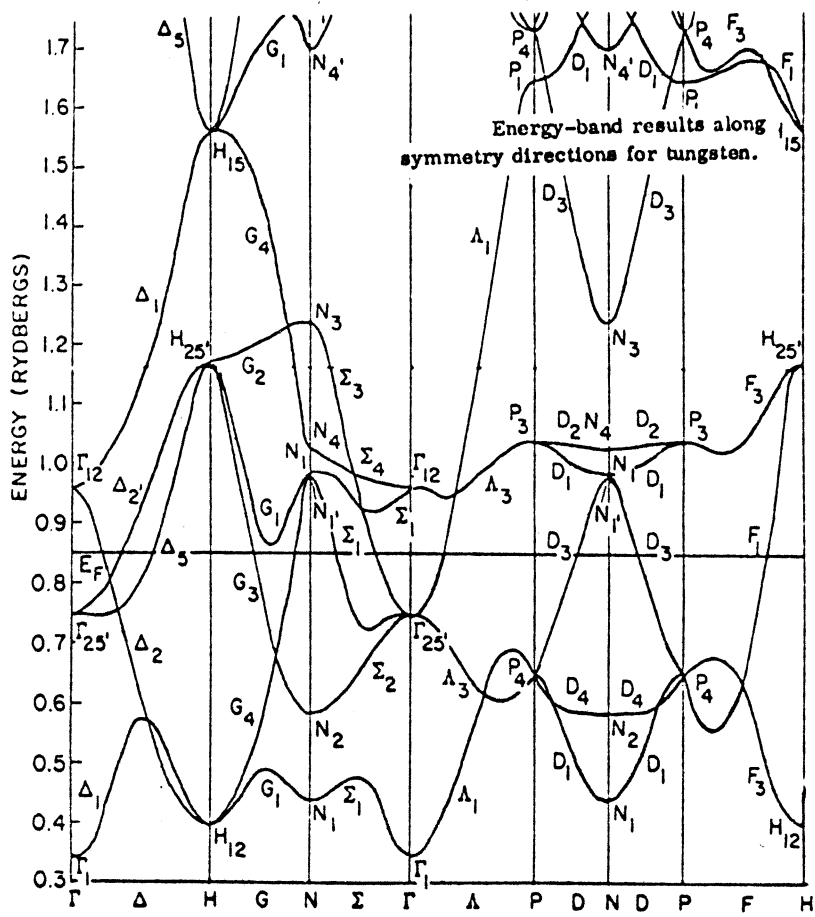
Petroff & Viswanathan \*

Gladstone et al. \*\*

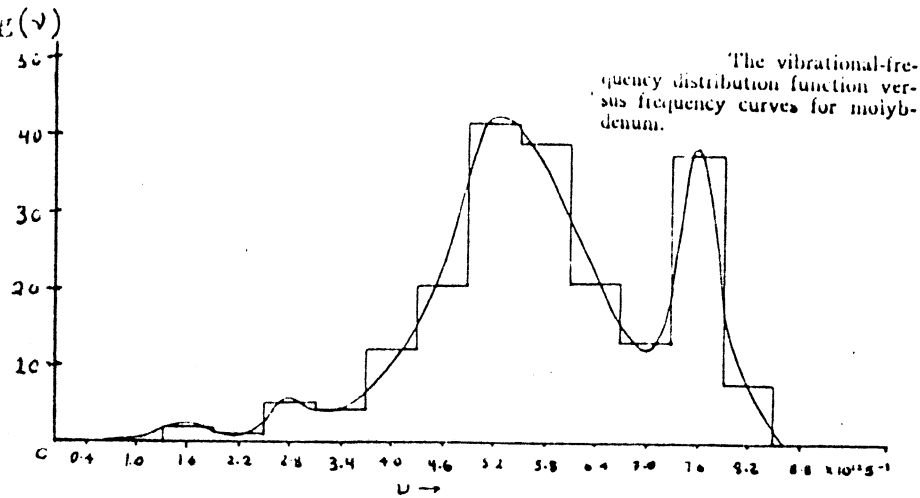
Pearson \*\*\*

Johnson & Nier \*\*\*\*





[Mahesh & Dayal] מחור  $\xi(\nu)$



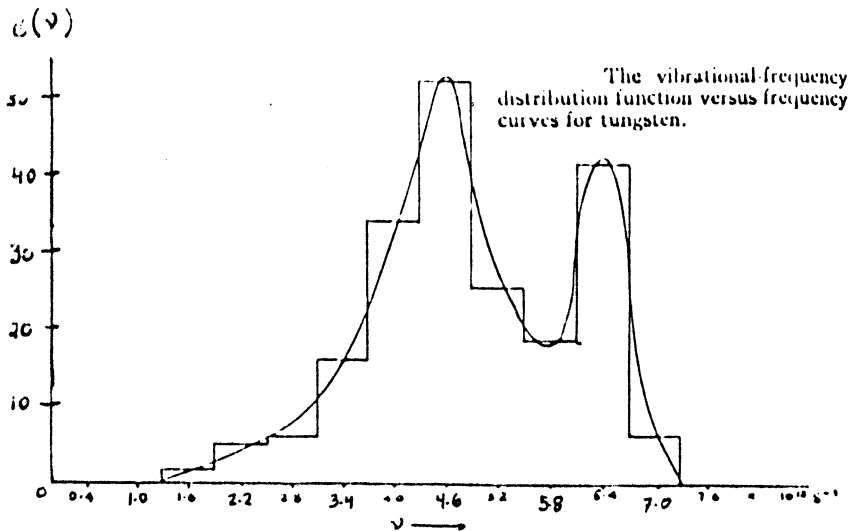
$\nu$ ( $10^{12} \text{ sec}^{-1}$ )	$\xi(\nu)$	יחידות שרירותיות
1.0	0	
1.6	$2 \pm 0.25$	
2.2	1	
2.8	5	
3.4	4.5	
4.0	12	
4.6	20.5	
5.2	41.5	
5.8	39	
6.4	21	
7.0	13.5	
7.6	37.5	
8.2	7.5	
8.8	0	

נרמול = 205

$\nu_0 = 8.5 * 10^{12} \text{ sec}^{-1} = 408 \text{ K}$   
 $\bar{\nu} = 5.8 * 10^{12} \text{ sec}^{-1} = 280 \text{ K}$   
 $\overline{\nu^2} = 4 * 10^{24} \text{ sec}^{-2}$   
 $\overline{\nu^{-1}} = 5.07 * 10^{-14} \text{ sec} = 240 \text{ K}$

צ י ו ר ד

[Mahesh & Dayal מחור]



$\nu$ ( $10^{12} \text{ sec}^{-1}$ )	$g(\nu)$ יחידות שרירותיות
1.0	0
1.6	$2 \pm 0.25$
2.2	5
2.8	6
3.4	16
4.0	34
4.6	52
5.2	25.5
5.8	18.5
6.4	41.5
7.0	6.5
7.6	0

נרמול = 207

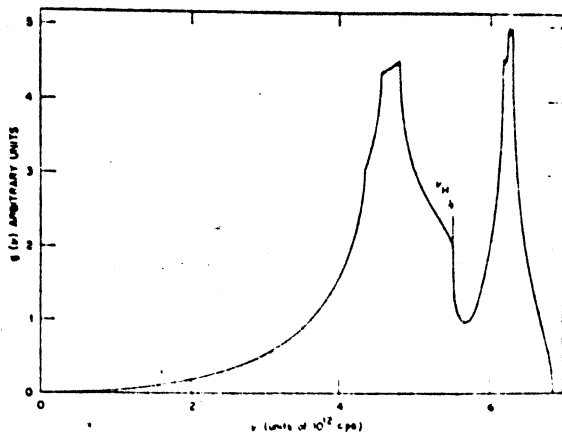
$$\nu_0 = 7.3 \times 10^{12} \text{ sec}^{-1} = 350 \text{ K}$$

$$\bar{\nu} = 4.9 \times 10^{12} \text{ sec}^{-1} = 235 \text{ K}$$

$$\overline{\nu^{-2}} = 5 \times 10^{-26} \text{ sec}^2$$

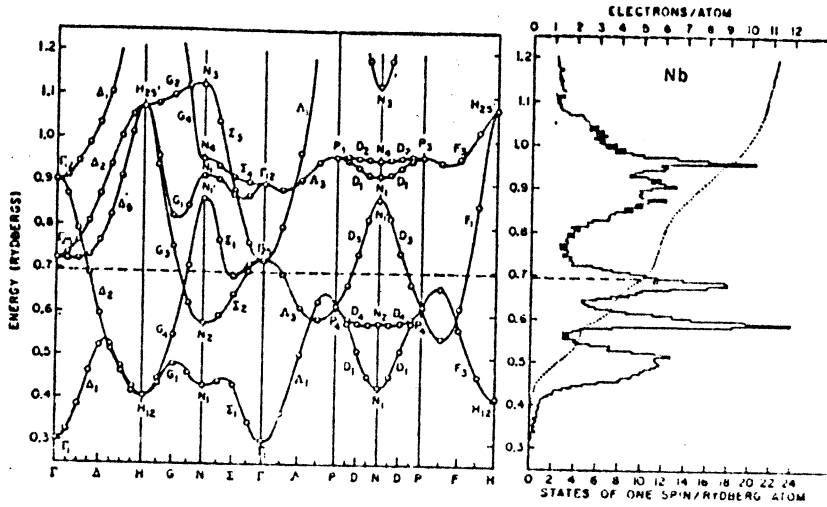
$$\overline{\nu^{-1}} = 4.3 \times 10^{12} \text{ sec} = 210 \text{ K}$$

[Gilat מחור]

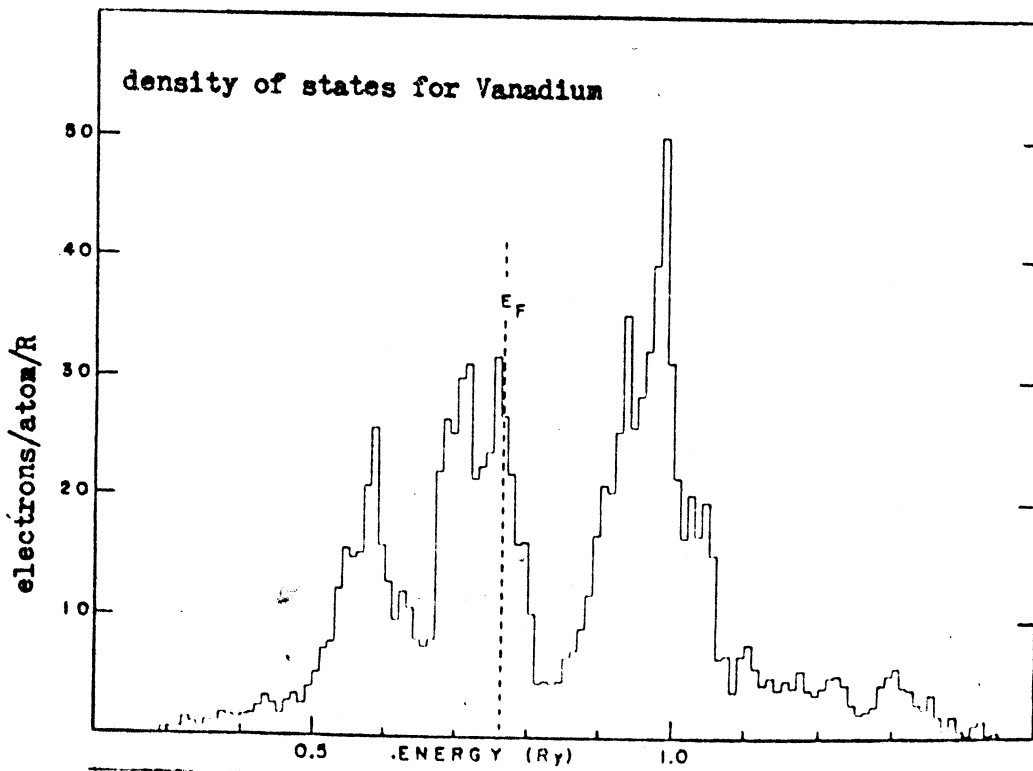


Unsmoothed computer plot of  $g(\nu)$  for tungsten, based on a three-neighbor model of Chen and Brockhouse. The frequency interval is  $d\nu = 0.001 \times 10^{14}$  cps and the histogram plot is sorted into almost 7000 frequency intervals.

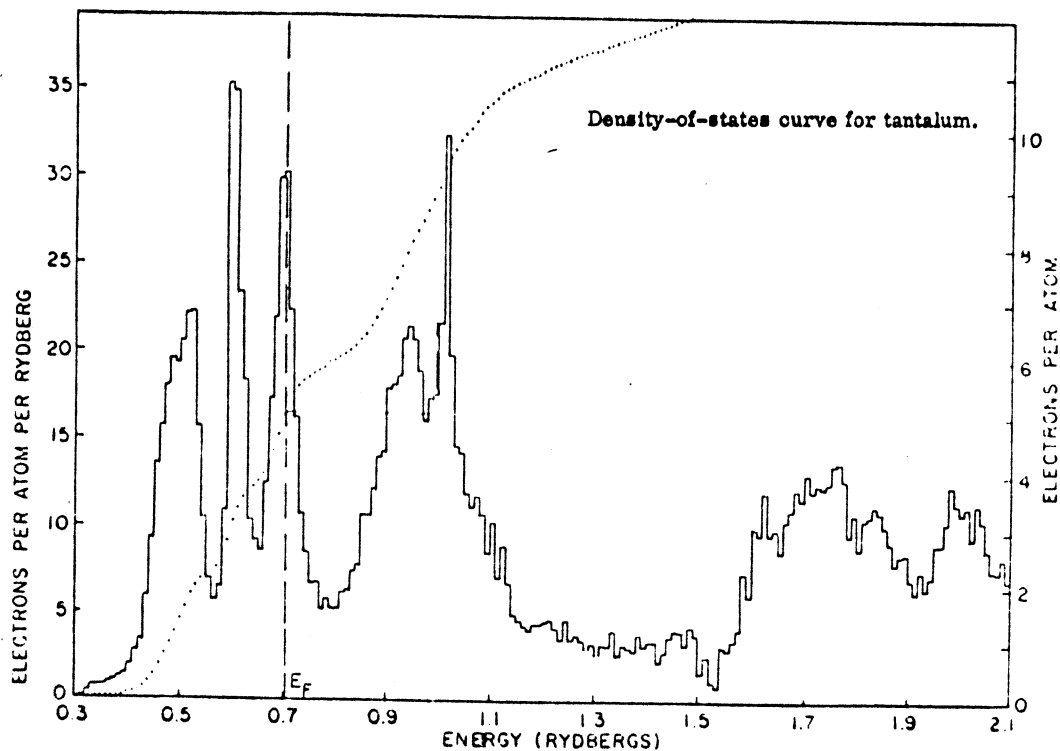
[Mattheiss מחור] e 777 צ



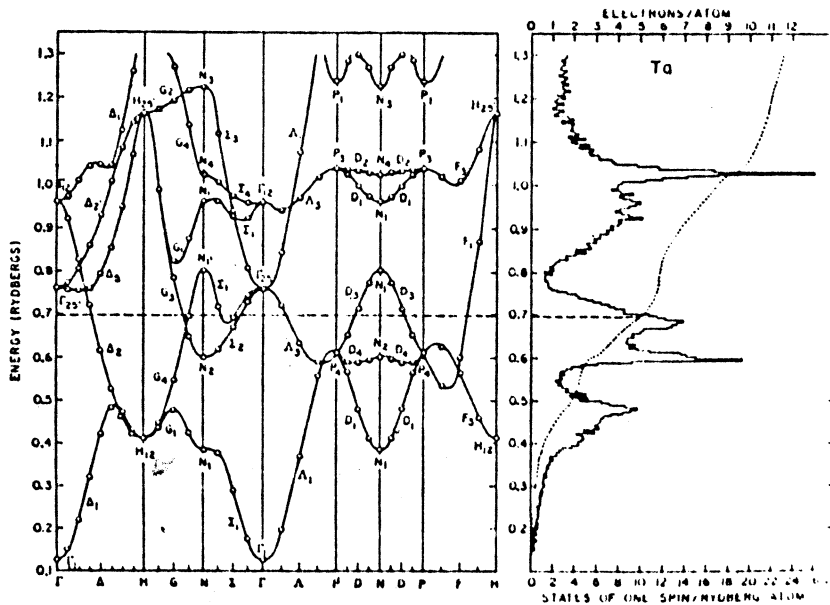
[Papaconstantopoulos et al. מחור] f 777 צ

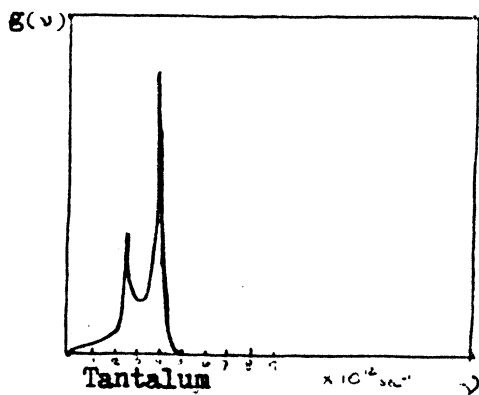
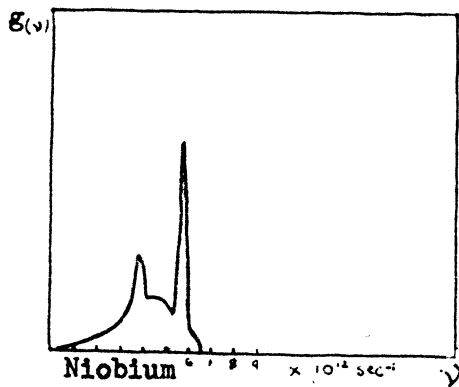
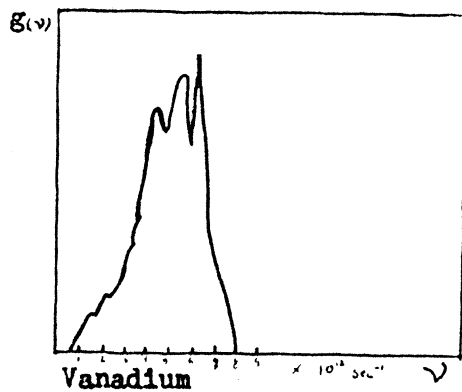


[Petroff & Viswanathan 1960]



[Mattheiss 1960]







$$\alpha = H_{25} - \Gamma_{25}$$

$$\beta = N_3 - N_2$$

$$\gamma = \Gamma_{12} - H_{12}$$

[AW] מתוך חלופי האנטגרלים הציריים והצבת הפרמטרוציה של אשכנזי ורוגר מקבלים את המשוואות

$$\alpha + 2\beta = (48\sqrt{3}A\rho)\left(\frac{1}{3}(Q\rho)^2 + (Q\rho) + 2\right)$$

$$\alpha - \beta + 2\gamma = (48\sqrt{3}A\rho)((Q\rho) + 2)$$

$$2\alpha - 2\beta + \gamma = (48\sqrt{3}A\rho)$$

נוכל איפוא לקבל את  $(A\rho)$  ו-  $(Q\rho)$  ע"י התאמה של רבועים מינימליים, או בעקבות בירנבוים [BII] תוך התעלמות מהמשוואה השלישית, בהתבסס על כך שהשפעתה קטנה ושהיא פחות אמינה לצורך קביעת פרמטרים.

$$x = (3\beta - 2\gamma) / (\alpha - \beta + 2\gamma) \quad \text{באשר} \quad (Q\rho) = \frac{1}{2}(3x + \sqrt{9x^2 + 24x})$$

$$(A\rho) = (\alpha - \beta + 2\gamma) / (48\sqrt{3}x(Q\rho + 2))$$

פתרון שתי המשוואות, וחלוקה ב-  $\rho$  הנתונה, נותנת ערכי הפרמטרים  $A$  ו-  $Q$ .

השלב הבא הוא חישוב הגדלים

$$C_1 = \frac{1}{3}(Q\rho)^3 + 2(Q\rho)^2 + 8(Q\rho) + 14$$

$$C_2 = \frac{1}{3}(Q\rho)^3 + 2$$

$$C_3 = \frac{1}{3}(Q\rho)^3 + (Q\rho)^2 - 2(Q\rho) - 10$$

ולכן בהחשב בשכנים קרובים בלבד

$$J_1^2 = \frac{16}{3} A^2 (5C_1^2 + 2C_2^2 + 2C_3^2)$$

לחישוב תרומת השכנים השניים

$$A_2 = \frac{2\sqrt{3}}{3} e^{-(Q\rho)(\frac{2\sqrt{3}}{3}-1)} A$$

$$D_1 = \frac{4}{3}(Q\rho)^2 + \frac{8\sqrt{3}}{3}(Q\rho) + 6$$

$$D_2 = \frac{2\sqrt{3}}{3}(Q\rho) + 3$$

ומחברים ל-  $J^2$  את הביטוי

$$J_2^2 = \frac{4}{3} A_2^2 (2D_1^2 + 5D_2^2)$$

בטבלה 2 תוצאות חישובים אלה ל-  $M_0$  ו-  $\mu$  והשוואת התוצאות עם אלה של

[McMillan]. יש לשים לב ליחידות - בפרט

$$1 R = 13.60535 eV$$

$$1 au = 0.529167 \text{ \AA}$$

$$10^{-2} R^2/au^2 = 6.6105 eV^2/\text{Å}^2$$

	Mo	W
$\alpha$	0.365 R = 4.96 eV	0.422 R = 5.74 eV
$\beta$	0.565 R = 7.69 eV	0.650 R = 8.84 eV
$\gamma$	0.511 R = 6.95 eV	0.561 R = 7.64 eV
x	0.82	0.93
(Q <sub>p</sub> )	3.77	4.11
(A <sub>p</sub> )	1.71E-3 R = 0.0233 eV	1.75E-3 R = 0.0239 eV
A	3.32E-4 $\frac{R}{\mu}$ = 0.00855 $\frac{eV}{\lambda}$	3.39E-4 $\frac{R}{\mu}$ = 0.00872 $\frac{eV}{\lambda}$
C <sub>1</sub>	90.5	104.6
C <sub>2</sub>	19.9	25.5
C <sub>3</sub>	14.5	22.3
J <sub>1</sub> <sup>2</sup>	2.48E-2 $\frac{R^2}{\mu^2}$ = 16.4 $\frac{eV^2}{\lambda^2}$	3.49E-2 $\frac{R^2}{\mu^2}$ = 23.1 $\frac{eV^2}{\lambda^2}$
A <sub>2</sub>	5.41E-4 $\frac{R}{\mu}$ = 0.0139 $\frac{eV}{\lambda}$	5.25E-4 $\frac{R}{\mu}$ = 0.0135 $\frac{eV}{\lambda}$
D <sub>1</sub>	42.36	47.82
D <sub>2</sub>	7.353	7.769
J <sub>2</sub> <sup>2</sup>	0.15E-2 $\frac{R^2}{\mu^2}$ = 0.99 $\frac{eV^2}{\lambda^2}$	0.18E-2 $\frac{R^2}{\mu^2}$ = 1.18 $\frac{eV^2}{\lambda^2}$
J <sup>2</sup>	2.63E-2 $\frac{R^2}{\mu^2}$ = 17.4 $\frac{eV^2}{\lambda^2}$	3.68E-2 $\frac{R^2}{\mu^2}$ = 24.3 $\frac{eV^2}{\lambda^2}$
$\langle J^2 \rangle$	3.72E-2 $\frac{R^2}{\mu^2}$ = 24.6 $\frac{eV^2}{\lambda^2}$	6.43E-2 $\frac{R^2}{\mu^2}$ = 42.5 $\frac{eV^2}{\lambda^2}$
$\Delta$	-29%	-43%

נאסף יחד את ערכי  $J^2$  לכל יסודות המעבר העל-מוליכים בעלי מבנה  $bc_0$  לפי חישובנו והאלגברי, והערכים האמפיריים לפי McMillan. ראה טבלה 3.

ט ב ל ה 3

	$J^2_{BG}$		$\langle J^2 \rangle_{Mc}$	
	$10^{-2} \frac{R^2}{a.u.}$	$\frac{eV^2}{R^2}$	$10^{-2} \frac{R^2}{a.u.}$	$\frac{eV^2}{R^2}$
$^{23}V$	0.59	3.9	0.53	3.5
$^{41}Nb$	2.14	14.1	1.20	7.9
$^{73}Ta$	2.96	19.6	1.20	7.9
$^{42}Mo$	2.63	17.4	3.72	24.6
$^{74}W$	3.68	24.3	6.43	42.5

אנחנו רואים ש  $J^2$  שחושב לפי שיטתנו הממוקמת גנלה עם המספר האטומי  $Z$  לעומת ערכי McMillan הגדולים באופן משמעותי ל  $Mo$  ו  $Nb$  בהשוואה ל  $V$  ו  $Ta$ . כמו כן נעיר שאין אנו מצפים שחוצאותינו יזדהו עם אלו של McMillan משום שהוא קבל את  $\langle J^2 \rangle$  מתוך  $T_c$  נסיוני, עיני היפוך נוסתאותו השונה משלנו (לדיגמא בכך שמשחק חפקיד אצלו  $\langle \omega \rangle$  ולא  $\langle \omega^{-2} \rangle$ ), וכן הוא הניח  $\mu^* = 0.13$  לכל יסודות המעבר, למרות שהוא מצטט ערך קטן בהרבה למוליבדנים. הנחת  $\mu^*$  גדול מדי, גוררת אחריה בהכרח קבלת  $\langle J^2 \rangle$  גדול מדי!

חלק אחר ב  $\lambda = N(0)J^2 \bar{\omega}^{-2} / M$  הנראה לנו כגודל אלקטרוני טהור הוא  $N(0)$  המוגדר להיות צפיפות המצבים שהיינו מקבלים מתוך חישוב פסים מדוייק, אך מה ששקול לכך, זאת שהיינו מוצאים מתוך הקטר  $\Gamma_{bare} = \frac{2}{3} \pi^2 N(0)$  לו היינו מצליחים למדוד חם סגולי אלקטרוני ללא רנורמלזציה פונונית, במקום המדיד  $\Gamma = (\frac{m^*}{m}) \Gamma_{bare} = \frac{2}{3} \pi^2 N(0) (1 + \lambda)$ .

נפתח סימולטנית את שתי המשוואות בגור  $\Gamma$  ונקבל את  $\lambda = \frac{1}{2} \left\{ \left( 1 + \frac{\Gamma}{\frac{2}{3} \pi^2 N(0)} \right)^{1/2} - 1 \right\}$  ראה

$$N(0) = \frac{\Gamma}{\frac{2}{3} \pi^2 \left\{ \left( 1 + \frac{\Gamma}{\frac{2}{3} \pi^2 N(0)} \right)^{1/2} + 1 \right\}}$$

נשווה  $N(0)$  זה עם התוצאה הישירה של חישוב APW לאחר חישוב  $T_c$  אבל נעיר כבר עכשו שהסיבה לסמפרטורות קריטיות נמוכות ב  $Mo$  ו  $W$  למרות ממוצעים אלקטרוניים  $J^2$  גדולים היא צפיפות מצבים קטנה ליד אנרגיית Fermi. במונחים של מודל הפס הצפיד (פרק ג), ביסודות אלה  $E_f$  התקדמה אל המינימום בצפיפות המצבים, ואמנם השוואת ציורים a ו b למבנה הפסים של Nb (ציור e) מוכיחה שצורות הפסים דומות אבל מיקום  $E_f$  שונה. אנרגיית Fermi נמצאת באזור צפיפות גדולה גם ב  $V$  ו  $Ta$  (ציורים g ו f).

## II חישוב החלק הפונדוני של $\lambda$

ספקטרה מקורבים נמצאים בספרות [Mahesh & Dayal] ומחושבים מיחסי דיספרסיה הנקבעים בניסויי פיזורי נוסדונים. שיטות החישוב מסובכות [Maradudin et al.]. הספקטרוסקופיה הנוטרונית נעשתה ע"י Woods (שני האחרונים קבעו שלצפיפות מצבי טונגסטן Chen ו Brockhouse) שני שיאים ב  $\nu = 4.6E12 \text{ sec}^{-1}$  ו  $\nu = 6.3E12 \text{ sec}^{-1}$  הנראים בעקומות). לשם השוואה נציג גם את הספקטרום של W לפי Gilat שבו רואים את הפרטים העדינים יותר (ושאינו בהתאמה שלמה עם הקודם בפרטי ההתנהגות הגלובלית). הממוצעים המחושבים על ידנו אינם רגישים מאד למבנה הדק, ולכן יש לקוות שהערכותינו המתבססות על שתיים עשרה נקודות אמינות די צרכנו. McMillan העריך את ממוצעו המסובך יותר ברוב המקרים מתוך שתי נקודות בלבד!

מבני פסי הפונדונים דומים ב Nb ו Ta, וכן ב Mo ו W, אבל אין דמיון בין העמודות כמו שאפשר לראות מתוך השוואת צפיפויות המצבים בציור h לאלה בציורים c ו d. "התמשכות" ספקטרום Mo מובנת כקשורה עם סמפרטורת Debye הגבוהה שלה.

מתוך העקומות אנחנו מוצאים את  $\omega = 2\pi\nu$  תדירות הקטעון (התדירות בה  $g(\omega)$  יורד לאפס) הדרושה לנו לחלק IV א דהלן, נאח  $\nu^{-2} = \frac{1}{\omega^2} = \frac{1}{(2\pi\nu)^2} = (2\pi)^{-2} (\nu)^{-2} \sum g(\nu)$  הממוצע הדרוש לחישוב  $\lambda$ , וכן ממוצעים אחרים, מתוכם החלטנו להציג אוו  $\nu$  (הגדול חמיד מ  $\nu^{-1}$ ) לשם השוואה. מעניין במיוחד שהחישובים שלנו נותנים  $\lambda$  המזדהות במידה רבה עם אלה של Foulkes & Connersall המחושבים מתוך קבועים אלסטיים, דבר המחזק את אמינות תוצאותינו, סבלה 4.

	$\sqrt{z} - \frac{z}{E_0}$	$\sqrt{z} - \frac{z}{E_0}$	$\Delta$
V	212 K	216 K	- 2%
Nb	162 K	148 K	9%
Ta	143 K	149 K	- 4%
Mo	240 K	252 K	- 5%
W	210 K	204 K	3%

הזכרנו את הדמיון הרב הקיים מחד גיסא בין Nb ו Ta, ומאידך גיסא בין Mo לבין W - בשני המקרים ליסוד בעל Z גדול יותר הספקטרום "דחוס" יותר ו"חד" יותר, וזה בא לידי ביטוי גם ב  $\sqrt{z} - \frac{z}{E_0}$  המחושבות כאן, הגדולות ליסוד הקל בכל זוג. בנוסף ההפרשים היחסיים (הפרש  $\sqrt{z} - \frac{z}{E_0}$  מחולק בממוצע) לזוגות כמעט שווים (ל Nb ו Ta - בערך 0.12, ל Mo ו W - בערך 0.13).

בניגוד לכך ספקטרום V שונה מאלה של כל האחרים, ולמרות ש  $\sqrt{z} - \frac{z}{E_0}$  שלו כמעט מזדהה עם זאת של Mo,  $\sqrt{z} - \frac{z}{E_0}$  שונה בהרבה.

### III חישוב ג

עכשו נמצאים בידינו כל מרכיבי קבוע הצימוד אלקטרון-פונון - הגדלים האלקטרוניים  $J$  ומקדם החם הסגולי האלקטרוני  $\chi$ , וכמו כן הגדלים הפונוניים (היוניים)  $\overline{\omega}$  והמסה היונית  $M$  ולכן נחשב כאן את הגודל הבסיסי בקביעת  $T_c$  לפי הנוסחה שהזכרנו לעיל בסעיף I. בטבלה 5 רשמנו ג המחושבים חוץ מימודט ב' לשכנים הקרובים בלבד (המכונה שם  $\lambda_1$ ), ומתוך שכנים קרובים ושניים (המכונה  $\lambda_2$ ). כמו כן מופיעים הערכים האמפריים לפי נוסחת McMillan עם  $\mu^* = 0.13$ .

	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_m$
V	0.94	—	0.60
Nb	1.83	—	0.82
Ta	1.47	—	0.65
Mo	0.50	0.52	0.41
W	0.30	0.32	0.28

$\lambda$  המחושב לפי שיטתנו שונה בהרבה מזה של **McMillan** ברוב המקרים הוא גדול יותר בכחמישים אחוז.  $\lambda$  Mo ו-  $\lambda$  W הערכים שלנו עדיין גדולים מטלו אבל בפחות. לדעתנו אין הסיבה לכך כרוכה בחישוב שלנו כלל אלא הסיבה בכך ש **McMillan** הניח  $\mu^* = 0.13$  גם ליסודות אלה למרות שהוא מודה שבאופן נסיוני  $\mu_{Mo}^* \approx 0.09$  וברור שקיים  $\mu_w^* < \mu_{Mo}^*$ . נראה בהמשך שאין פסוידו-פוטנציאלים כל כך קטנים, קונסיסטנטים עם  $T_c$  הנסיוני בחיאוריה שלנו.

למרות הסטיות המספריות, מסקנותינו בקשר ל  $\lambda$  Mo ו-  $\lambda$  W דומות לאלה המחייבות מדיהנו על **McMillan**, הלא הן שלמרות ממוצעי אינטרקציה אלקטרון-אלקטרון ( $J^2$ ) גדולים, ולמרות הפונדונים הרכים ( $\bar{\omega}^{-2}$  גדולות המגבירות את  $\lambda$ )  $\lambda$  קטן בגלל צפיפות מצבים באנרגיה **Fermi** קטנה.

IV חישוב  $T_c$

$\lambda$  הוא המרכיב העיקרי בכל נוסחה לקביעת הטמפרטורה הקריטית, החל מנוסחת **BCS** דרך נוסחת **McMillan**, ועד לנוסחה בצורת **Leavens** עם קבועים שנקבעו להתאים עם פתרונות נומרים של משוואות בירנבויים - גוטפרוינד ל  $\lambda$  Nb ו-  $\lambda$  Ta שבה נשחמש כאן:

$$T_c = 1.78 \omega_0 \exp \left\{ \frac{-1.13 (1 + \lambda + \bar{\lambda}(\omega))}{\lambda - 1.30 \mu^*} \right\}$$

אבל ג' אינו הפרמטר היחיד שלו צורך צריכים  $\omega$  בדיכ דורשים  $\mu^*$ , וסאן, כדי להרשות ספקטרה פונונים שונים בהרבה, נצטרך להמציא מהספקטרום ממוצע

$$\frac{\bar{\lambda}(\tau)}{\lambda} = \frac{\sum g(\nu) \nu^{-2} \ln \left( \frac{\nu_0' + \nu'}{\nu_0 + \nu} \right)}{(\sum g(\nu)) (\bar{\nu}^{-2})} \quad \alpha = 341.9$$

בגלל התלות החלשה ב  $T_c$  של ביטוי זה, אין אנחנו צריכים להניח אחת מלכתחילה, אלא אפשר לחשב  $\bar{\lambda}(\tau)$  עבור  $T = 0$  ולשמר רק את הספרות המשותפות לשניהם, וכך להזניח את התיקון הקטן והלא-משמעותי שהיה נובע מלקיחת סמפרטורה נכונה בביטוי. החוצאות הן:

$$\left(\frac{\bar{\lambda}}{\lambda}\right)_w = 1.17 \quad \left(\frac{\bar{\lambda}}{\lambda}\right)_{M_0} = 1.07$$

$Z_v = 5$  והן קטנות מאלה של היסודות בעלי  $Z_v = 5$

$\mu^*$  מהוה מכשול בחישוב  $T_c$  במתכות המעבר. בעיות נסיוניות בביצוע ניסויי מינהור שהיו מאפשרים חילו, גודל מסובך זה, מונעים בעדנו קביעות חד-ערכיות של  $T_c$  ומלדון באפקט האיזוטופי השונה מ  $\alpha = \frac{1}{2}$  בחומרים אלה, הודות לתלות  $\mu^*$  במסה.

בעבר, המחברים השונים בחרו באחת משתי שיטות אלה:

א לקחת  $\mu^*$  קבוע לכל מתכות המעבר, בדיכ [BGII, McMillan]  $\mu^* = 0.1, 0.13, 0.15$

ב לבנות נוסחה סמי-אמפרית המבוססת על תלות  $\mu^*$  ב  $N(0)$  לדגמא:  $\mu^* = N(0) \bar{U}$  כאשר  $\bar{U}$  קבוע הנקבע כך ש  $T_c$  המחושב מזדהה עם הנסיוני ליסוד מסוים [BI] או [Bennemann & Garland]

$$\mu^* = \frac{0.7 N_{\text{dop}}(0)}{1 + 1.8 N_{\text{dop}}(0)} - 0.1$$

משום שכמו שהזכרנו בהתחלת הפרק, יש חשיבות רבה יותר לגודל  $\mu^*$  כאשר  $\lambda$  קטן יחסית, נחשב את סמפרטורת המעבר לפזה העל-מוליכה כפונקציה של הפסוידו-פוסטניאל, ונקבע את ערכו האופטימלי כלומר הערך המשחזר את הטמפ-רטורה הקריטית הנסיונית. בסבלה 6 הצגנו את הטמפרטורה הקריטית המחושבת מחוץ ל לשכנים קרובים, ולשכנים קרובים ושניים, לערכים שונים של  $\mu^*$ , וכן את  $\mu^*$  האופטימלי.

ט ב ל ה 6

$\mu^* =$		0	0.088	0.09	0.10	0.11	0.12	0.13	0.14	0.149	$\mu_{\text{opt}}^*$
$M_0$	$\lambda_1$	7.31	1.87	1.79	1.45	1.16	0.91	0.70	0.53	0.40	0.12
$M_0$	$\lambda_2$	7.97	2.23	2.15	1.77	1.44	1.15	0.91	0.70	0.55	0.13
$W$	$\lambda_1$	1.24	0.027	0.023	0.011	0.004	0.001	0.0004	0.0001	0.00001	0.10
$W$	$\lambda_2$	1.57	0.06	0.05	0.026	0.012	0.005	0.002	0.001	0.0002	0.11

מאד משמח להירוכח ש  $\mu_{opt}^*$  (שבו מחקבל  $T_c$  הנסיוני) הוא בין 0.09 לבין 0.13 ויש  $\mu^*$  ל  $W$  קטן יותר מאשר ל  $Mo$ , מסקנות חוקרים אחרים [Bennemann & Garland, McMillan] בכל זאת נראה לי שערכים אלה גדולים במקצת מהמצופה. בטונגסטן אפשר ליחס זאת ל  $\lambda$  הגדול מהמצופה שמצאנו, אבל לא ברור לשם מה דרוש  $\mu^*$  כה גדול במוליבדנים.

עכשו נסתכל מנקודת מבט אחרת על תוצאותינו ועל אלה של בירנבוים וגוטפרוינד (לשם עקביות) משום שמחברים אלה התחשבו בשכנים קרובים בלבד, גם אנחנו נשתמש ב  $\lambda_1$ ). כדי לראות את השפעת הגורמים השונים על החישוב, חישבנו את: הא הדרוש לתת  $T_c$  הנסיוני בהינתן  $\mu^* = 0.1, 0.13$  המחושב תוך רנורמלוציות שונות, המתקבל ישירות ממבנה הפסים, והמחושב תוך התעלמות מרנורמלוציה; וכן  $\lambda$  כקבוע רנורמלוציה של  $N(0)$  ו  $T_c$  המתקבל ממנו בהנחת  $\mu^* = 0.13$ . טבלה 7.

ט ב ל ה 7

	$\lambda_{calc}$	$\lambda_{\mu^*=.1}$	$\lambda_{\mu^*=.13}$	$N(0)_{\lambda_{calc}}$	$N(0)_{\mu^*=.1}$	$N(0)_{\mu^*=.13}$	$N(0)_{bs}$	$N_{bare}$	$\lambda \frac{N_{bare}}{N_{bs}}$	$T_c(\lambda, .13)$ ( $\mu^*$ )	$T_c_{exp}(\mu^*)$
V	0.94	0.74	0.82	0.99	1.10	1.05	1.11	1.92	0.73	3.6	5.3
Nb	1.83	1.06	1.16	0.57	0.79	0.75	0.73	1.62	1.22	10	9.22
Ta	1.47	0.80	0.88	0.50	0.69	0.66	0.7	1.24	0.80	3.4	4.48
Mo	0.50	0.46	0.52	0.29	0.31	0.29	0.33	0.45	0.36	0.02	0.92
W	0.30	0.30	0.47	0.20	0.20	0.18	0.25	0.26	0.04	---	0.012

נשים לב ש  $N(0)_{\lambda_{calc}} < N(0)_{\mu^*=.13} \approx N(0)_{\mu^*=.1} \approx N(0)_{bs} < N(0)_{bare}$  ובמיוחד לעובדה שהערכת  $\lambda$  מתוך שני האחרונים מוצלח לשלושת היסודות הראשונים. כך בדיעבד אנחנו רואים שאפשר היה ביסודות אלה לקחת  $N(0)_{bs}$  עם אנרגיות AFW, ולמצוא  $\lambda$  מתוך  $N_{bs}^{(0)} \approx \frac{2}{\mu} \sqrt{\omega^2 - \mu^2}$ . ב  $Mo$  ההערכה המתקבלת ל  $\lambda$  קטנה מ  $\mu^* = .13$  בשלושים אחוזים, והיה קטן יותר ל  $W$  היינו משתמשים בערכים נסיוניים אחרים ל  $\lambda$ . במקרה של  $W$  השיטה הזאת נשברת לגמרי ( $N(0)_{bare} \approx N(0)_{bs}$ ) ולכן  $\mu^* < \lambda$  וקבלנו ש  $W$  לא צריך להיות על-מוליך בכלל, כנראה בגלל אפקטים יחסותיים. Loucks בצע חישובן RPAFV ומצא  $N(0)_{\lambda} = 0.14$  השונה מתוצאת AFW בגלל א) שינוי באנרגיית Fermi, ב) שינוי בצפיפות המצבים כפונקציה של אנרגיה. ערך זה מתאים ל  $\lambda = 0.86$  הגדולה מדי!



לאחר הטיפול הממצה ביסודות המעבר בעלי מבנה  $bcc$ , לא נזכר לדלג על כמה הערות בקשר ליישום המסקנות בנתיבם. מטבע הדברים הגדלים שמהם מורכב  $\lambda$  תלויים בעיקר בשורה ובמקום בשורה, כלומר  $Z$  וכן  $Z_V$ . בירנבוים [BI] לאחר סדרת קירובים הראה שהתיאוריה הממוקמת מנבאת התנהגות הדומה לחיפוי Matthias באזור  $4 < Z_V < 6.5$  (מתכות המעבר המרכזיות) כאשר לחיפוי שלו דרוש — המרחק עד לשכן הקרוב  $\rho$ , טמפרטורת  $\theta_D$ -Debye, מקדם החום הסגולי  $\gamma$  והמסה היונית הממוצעת לכל נתן, בנוסף לשני פרמטרים המשתנים משורה לשורה הנקבעים להיות שווים לערכיהם ב  $Nb$ ,  $V$   $[Ta]$  בהתאם, וקבוע חפשי אחד הנקבע לתח שוויון בין ה  $T_c$  המחושב לבין הנסיוני ליסודות אלה. אנחנו מצאנו שאפשר להתאים את  $J^2$  לביטוי בצורה  $J^2 = a - b/z$  וכן את  $\gamma$  לביטוי התלוי בשורה ובעמוד, ואת המסה לביטוי בצורה  $M = aZ - b$ . מתוך הנחותים  $McMillan$  ניתן למצוא את צורת  $N(0)$  בשורה  $4d$  באזור המתכות המרכזיות, ובקירוב טוב הצורה נשמרת במעבר לשורות האחרות, רק צריכים לחבר קבוע לשם הזזתו למעלה בשורה  $3d$  ולמטה בשורה  $5d$ .

גם את העקומה הזאת אפשר להתאים לפונקציה אלמנטרית, והכפלת הביטוי בקבוע מפצה על הרנורמליזציה השונה הקיימת בתיאוריה שלנו. בסה"כ אפשר לכתוב ביטוי ל  $\lambda$  המכיל מספר קטן של פרמטרים והמשחזר את תוצאות החישובים הנפרדים שלנו עד כדי כשבעה אחוזים. ביטוי זה עובר ברציפות מיסוד ליסוד על ידי שינוי  $Z$  בצורה דומה לזאת הדרושה לתח את חוקי Matthias. משום שאין לנו הצדקה תיאורטית לצורת כל הפונקציות בהן השתמשנו בתהליך האינטר-פולציה, לא נרחיב את הדיבור על דברים אלה כאן.

לסיכום פרק זה: ראינו שהתיאוריה בצורתה הפשוטה, נותנת תוצאות קרובות לנסיונות לכל יסודות המעבר הממורכזים בגוף, ליד המקסימום וליד המינימום של עקומת Matthias. השווינו את כל שלבי החיפוי עם חישובים אחרים, כגון אלה של  $McMillan$  ואלה המתקבלים מהיפוך משוואת  $BG$ , וניסינו לעמוד על ההבדלים הקיימים. לבסוף נעיר שראינו המשך החופעה, אליה שמו לב בירנבוים וגוטפרינד, שהתיאוריה נותנת גודל מהדרוש לתח את הטמפרטורה הקריטית הנסיונית, עם פסוידו-פוטנציאל ריאליסטי.

לעבודה שכזה אנחנו גומרים, שני חלקים. בשלושת הפרקים הראשונים סקרנו את הרקע הדרוש לשם הבנת העל-מוליכות במתכות המעבר, ובשלושת הפרקים האחרונים, הרחבנו ויישמו תיאוריה ספציפית, זאת של Appel, Kohn, בירנבוים וגוטפרוינד העוסקת בעיקר בהערכת הטמפרטורה הקריטית מנקודת מוצא של אלקטרונים הממוקמים ליד אתרי האטומים.

בתיאוריה בירנבוים וגוטפרוינד המרכיב העיקרי בקביעת  $T_c$ -דהיינו קבוע הצימוד אלקטרון-פוןון, מתפרק באפן טבעי למכפלת חלק פוןוני וחלק אלקטרוני. בקשר לחלק הפוןוני, אין ספקות שאפשר לקבוע בדיוק סביר, בתנאי שנמצא בידנו ספקטרום הפוןונים, ואשר שהממוצע המסויים בו משתמשים, מתאים לנסיון. החלק האלקטרוני בעייתי שבעתיים, הוא מורכב משני חלקים: צפיפות המצבים ליד אנרגיית Fermi, וממוצע מסויים של האינטרקציה האפקטיבית בין האלקטרונים  $J^2$ . מקביל לחלק האחרון בתיאוריות אחרות, גודל מסובר שניתן לחשבו רק ע"י אנטגרציות נומריות, תיאורית BG עוקפת בעיה זאת בתהליך אלגברי המגזן בנתונים הנובעים מחישובי פסים (בהם נעשו כבר האנטגרציות). החלק הראשון  $N(\epsilon)$ , שהוא הקובע יותר, אינו בשליטתנו כאן, וצריכים לחפשו במקומות אחרים.

בעבודה הנוכחית, דחפנו את התיאוריה לגבולותיה, הערכנו  $T_c$  בכל יסודות המעבר בעלי מבנה גבישי bcc, ניסינו להתמודד עם סימטריות אחרות ובמקרים בהם חשיבות ביותר מפס אחד. מצאנו שפשוט התיאוריה אינה נשמרת, ושהנתונים הדרושים ליישומה, ברוב המקרים אינם בהישג יד. לדוגמא, לכאורה התיאוריה הממוקמת היא הדרך הנכונה להסבר הפרש הטמפרטורות הקריטיות במבנים השונים של La, אבל בהנחה שהיינו מצליחים להתחשב בכל פסי האלקטרונים החשובים בשתי הסימטריות, היינו צריכים לקבוע צפיפויות חלקיות (במידה ויש משמעות בכך), כל אלמנטי המטריצה וכיו. כמו כן היינו רוצים לחקר את המבנה  $A_{15}$  בשיטתנו, אבל מבט במבנה הפסים [Matheiss] ממחיש את הקושי הכרוך במחקר זה.

הרחבה מסוג אחר, שלא עסקנו בה, היא שימוש בתוצאות חישובי  $\chi^2$  בהסבר תכונות אחרות של החמרים, כולל אלה שאינן קשורות כלל בעל-מוליכות. ג' משחק תפקיד בקביעת כל תכונות שיווי המשקל של הגביש, אפילו בקביעת קבוע הסריג והמבנה הגבישי (אחד המכניזמים בהם גבישים נמנעים מלהיות על-מוליכים בטמפרטורות גבוהות, הוא ריכוך הפונונים  $\chi$  ג' גדול ומעבר פזה למבנה אחר הפחות נח לעל-מוליכות). גדול חשוב, הראוי לנסיון להערכה בצורה הזאת היא אנרגית הקוהזיה.

רשימת המקורות המצוטטים

בגוף החיבור הפניה לספרות נעשה כך : [Reference]  
להלן רשימה מאובגדת של המקורות בהם השתמשנו, תכן המקור מסומל

לפי המפתח הבא

תאור מבנה פסי אלקטרונים	[B]
מאמר נסיוני ו/או מקור ממנה לקחנו נתונים בלבד	[D]
מאמר או ספר הדן במתכות המעבר או קרוב קייה	[M]
מאמר הדן בעיקר בחכוונות הסריג או פולונים	[P]
מאמר על על-מוליכות	[S]
מאמר עיוני	[T]

- \* Abrikosov AA, Gorkov LP, Dzyaloshunski IE :  
Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics,  
Prentice Hall (1963) , [T]
- \* AKI Appel J, Kohn W : Phys Rev B<sub>4</sub> 2162 (1971) [ST]
- \* AKII Appel J, Kohn W : Phys Rev B<sub>5</sub> 1823 (1972) [ST]
- \* Allen PB, Cohen ML : Phys Rev 187 525 (1964) ; B<sub>1</sub> 1329 (1970) [ST]
- \* Allen PB, Dynes RC : Phys Rev B<sub>12</sub> 905 (1975) [ST]
- \* Ambegaokor V : The Green's Function Method Ch 5 in "Parks" [T]
- \* Anderson FW : Phys Rev 110 827 (1958) ; 112 1900 (1958) [ST]
- \* Appel J : Phys Rev B<sub>8</sub> 1079 (1973) [ST]
- \* Ashkenazi J, Dacorogna M, Peter M :  
SS Comm 29 181 (1979) [M]
- \* AW Ashkenazi J, Weger M : J Phys Chem Solids 33 631 (1972) [M]
- \* BI Birnboim A : Phys Rev B<sub>14</sub> 2857 (1976) [ST]
- \* BII עבודה גמר : ע בירנבוים (1976) [ST]
- \* BIII עבודה מסמך : ע בירנבוים (1973) [ST]
- \* BIV Birnboim A : unpublished, referenced in BGII (19) [ST]

- \* BCS Bardeen J, Cooper LN, Schrieffer JR : Phys Rev 108 1175 (1957);  
\* Phys Rev (Letters) 106 162 (1957) [ST]
- \* Bennemann KH, Garland JW : AIP Conf Proc 4 pp 103,255 [S]
- \* BGI Birnboim A, Gutfreund H : Phys Rev B9 139 (1974) [ST]
- \* BGII Birnboim A, Gutfreund H : Phys Rev B12 2682 (1975) [ST]
- \* BGIII Birnboim A, Gutfreund H : J Phys F (Metals Phys) 6 2341 (1976)  
[ST]
- \* Bogoliubov NN : Nuovo Cimento 7 794 (1958) [ST]
- \* Butler WH : Phys Rev B15 5267 (1977) [ST]
- \* Chen SH, Brockhouse BN : SS Comm 2 73 (1964) [DP]
- \* Cooper LN : Phys Rev 104 1189 (1956) [ST]
- \* Dynes RC : SS Comm 10 615 (1972) [S]
- \* Eliashberg GM : JETP 11 696 (1960); 12 1000 (1961) [ST]
- \* Evans R, Gaspari GD, Gyorffy BL : J Phys F (Metal Phys) 3 39 (1973)  
[ST]
- \* Foulkes IF, Gommersall IR : J Phys F (Metal Phys) 5 153 (1975) [PTD]
- \* Fröhlich H : Phys Rev 79 845 (1950) [T]
- \* Gilat G : Phys Rev 157 540 (1974) [DP]
- \* Gladstone G, Jensen MA, Schrieffer JR :  
Superconductivity in the Transition Metals: Theory & Experiment  
Chapter 13 in "Parks" [STD]
- \* Gorkov LP : JETP 7 505 (1958) [ST]
- \* Hopfield JJ : Phys Rev 186 443 (1969) [ST]
- \* Jepsen O, Krogh Anderson O, Mackintosh AR :  
Phys Rev B12 2988 (1975) [MB]
- \* Johnson WH, Nier AO : Nuclear Masses in Handbook of Physics  
ed Condon EU, Odishaw H 2nd edition McGraw Hill (1967)
- \* Kittel C :  
Quantum Theory of Solids John Wiley (1963) Chapter 8 [ST]  
Introduction to Solid State Physics 4th Edition John Wiley (1971) [D]

- \* Leavens CR : SS Comm 14 37 (1974) [S]
- \* London F, London H :  
Proc Roy Soc (London) A 149 71 (1935), A 152 29 (1935);  
Phys Rev 74 562 (1948) [S]
- \* Loucks T : Phys Rev 143 506 (1966) [BD]
- \* Lowdin PO : Adv Phys 5 1 (1956) [BT]
- \* Mahesh PS, Dayal B : Phys Rev 143 447 (1966) [PD]
- \* Maradudin AA, Montroll EW, Weiss GH  
Theory of Lattice Vibrations in the Harmonic Approximation  
Suppl. 3 in SS Phys ed Seitz & Turnbull
- \* Mattheiss LF : Phys Rev B1 373 (1970) [BMD]  
Phys Rev B12 2161 (1975)
- \* Matthais BT : Phys Rev 97 74 (1955) [SM]
- \* McMillan WL : Phys Rev 167 331 (1968) [ST]
- \* Meissner W, Ochsenfeld R : Naturwiss 21 787 (1933) [S]
- \* Migdal AB : JETP 7 996 (1958) [T]
- \* Morel P, Anderson PW : Phys Rev 125 1263 (1962) [ST]
- \* Moriarty JA : J Phys F : Metal Phys 5 873 (1975) [T]
- \* Mott NF : Adv Phys 13 325 (1964) [M]
- \* Nambu Y : Phys Rev 117 648 (1960) [ST]
- \* Papaconstantopoulos DA, Anderson JR, McCaffrey JW :  
Phys Rev B5 1214 (1972) [BD]
- \* Parks RD : ed of Superconductivity  
Marcel Dekker NY (1969) 2 vols [S]
- \* Pearson WB : Handbook of Lattice Spacings  
Vol 2 Pergamon Press (1967) [PD]
- \* Pippard AB : Proc Roy Soc (London) A216 547 (1953) [S]
- \* Scalapino DJ : The Electron Phonon Interaction & Strong Coupling Superconductivity Chapter 10 in "Parks"

\* Scalapino DJ, Schrieffer JR, Wilkins JW : Phys Rev 148 263 (1966) [ST]

\* Slater JC, Koster GF : Phys Rev 94 1498 (1954) [MB]

\* Werthamer NR : Ginsburg-Landau Equations & Their Extensions

Chapter 6 in "Parks

\* Gutfreund H, Little WA : The Prospects of Excitonic Superconductivity  
in Highly Conducting One-Dimensional Solids Chapter 7

Plenum Publishing 1979

CRITICAL TEMPERATURE  
for the Onset of SUPERCONDUCTIVITY  
in the TRANSITION METALS

Ya'akov J Stein

The Hebrew University of Jerusalem

Tammuz 5739 - June 1979



Critical Temperature for the Onset of Superconductivity  
in the Transition Metals

Ya'akov J. Stein

Abstract\*

This work deals with the determination of the critical temperature " $T_c$ " for the onset of electrical superconductivity in the transition metals. In these metals with partially filled "d" bands this task is complicated by the localized nature of the electrons and by the strong electron-phonon coupling, and thus the simplest BCS theory so successful for the simple metals is rendered inapplicable.

The extension of BCS theory to strong coupling superconductors, in which the phonon induced, electron mass enhancement is non-negligible with respect to unity, was performed by Eliashberg who extended techniques developed by Migdal, to provide a formal treatment of the electron-phonon interaction taking the self energy into account. Notable additions, especially relating to handling the repulsive Coulomb interaction, were provided by Morel & Anderson and by Scalapino, Schrieffer & Wilkins. McMillan developed within this framework a closed-form equation for  $T_c$ , and reviewed the experimental situation.

Prescinded from these considerations, Appel and Kohn (referred to herein as [AK I]) studied the ramifications of Cooper-pairing due to virtual phonon exchange in metals with narrow d bands, emphasizing the atomic aspect of the itinerant electrons. After transforming to a Wannier or "site" representation, they find an equation for the vertex part of the irreducible self energy appearing in the full propagator (Green function), in an approximation known as the "contact" approximation, in which the electrons of a pair scatter together from one atomic site to another.

In a further paper (known here as [AK II]) they extend this treatment using group theoretical methods to cases where more than one energy band is involved.

The melding of the two techniques to form a localized strong-coupling theory was accomplished by Birnboim and Gutfreund (here [BG II]) who find equations similar to Eliashberg's, and actually simpler to handle in calculation and in qualitative discussion of  $T_c$  behavior throughout the transition metals (Matthias rules). An algebraic method of calculation developed by the aforementioned was rigorously applied to three elements and approximately to elements and alloys throughout the three transition rows with good experimental verification.

This work was limited to bcc metals, and to those in which there are few electrons, so that a single energy band treatment was sufficient. Here we extend various aspects of the theory — from the calculatory end taking into account second nearest neighbors, formally treating other cubic symmetries, and treating two new elements; and from the theoretical point of view observing the structure of the coupled vertex equations in the weak-coupling limit in both cubic and hexagonal symmetries. We further obtain a closed form equation for  $T_c$ , applicable in  $\Gamma_{2_2'} + \Gamma_{1_1}$  bcc elements, and attempt solution in special cases.

The initial part of this work comprises a review of the relevant elements of the theory and of experimental results; treating classical superconductivity,  $T_c$  formulae, the transition elements, AK theory, and BG theory. We then develop "multi-band" theory and the theoretical part of the work, and finally proceed to the calculations, ending up with calculated  $\lambda$  and  $T_c$  for Molybdenum and Tungsten. This last calculation completes the study of the bcc transition elements within the BG theory, and so we review the salient features of electronic and phononic band structure in these elements, and their effect on  $T_c$ .