

# Ключевая роль внутримолекулярных ян-теллеровских колебаний и многодолинности зонного спектра в механизме сверхпроводимости допированных фуллеритов $C_{60}$

В. М. Локтев

*Институт теоретической физики им. Н. Н. Боголюбова НАН Украины  
ул. Метрологическая, 14-б, Киев, 03143, Украина  
E-mail: vloktev@gluk.org*

Э. А. Пашицкий

*Институт физики НАН Украины, пр. Науки, 46, Киев, 03650, Украина  
E-mail: pashitsk@iop.kiev.ua*

Р. Шехтер, М. Йонсон

*Чалмерский технологический университет, Гетеборг, 412-96, Швеция  
E-mail: shekhter@fy.chalmers.se*

Статья поступила в редакцию 1 апреля 2002 г., после переработки 17 сентября 2002 г.

Проанализированы возможные механизмы возникновения сверхпроводимости и повышения критической температуры  $T_c$  фазового перехода в сверхпроводящее состояние допированных кубических и гексагональных кристаллов фуллерена  $C_{60}$ . Показано, что ключевую роль в механизме сверхпроводимости в таком молекулярном металле играют обусловленные высокой симметрией молекул  $C_{60}$  и кристаллов фуллерена внутримолекулярные ян-теллеровские колебания, возникающие вследствие изменения зарядового состояния фуллерена в процессе электрон-фононного взаимодействия, и эффекты вырождения (многодолинности) в структуре узких зон с высокой плотностью состояний, а также многочастичные кулоновские корреляции типа эффектов локального поля, которые способствуют увеличению константы связи при куперовском спаривании носителей тока.

Проаналізовано можливі механізми виникнення надпровідності і підвищення критичної температури  $T_c$  фазового переходу у надпровідний стан допованих кубічних та гексагональних кристалів фулерена  $C_{60}$ . Показано, що ключову роль у механізмі надпровідності у такому молекулярному металі грають обумовлені високою симетрією молекул  $C_{60}$  і кристалів фулерена внутрішньомолекулярні ян-теллерівські коливання, що виникають внаслідок зміни зарядового стану фулерена у процесі електрон-фононної взаємодії, і ефекти виродженості (багатодолінності) у структурі вузьких зон з високою густиною станів, а також багаточастинкові кулонівські кореляції типу ефектів локального поля, які сприяють збільшенню константи зв'язку при куперівському спарюванні.

PACS: 74.70.Wz

## 1. Введение

Открытие новой аллотропической формы углерода — фуллерена [1] и последующее открытие сверхпроводимости в допированных щелочными металлами (K, Rb, Cs) кристаллах

фуллерита  $C_{60}$  [2,3] положили начало новому направлению исследований в физике твердого тела и, в частности, в изучении нового класса молекулярных кристаллов (см. обзоры [4–6]).

Допированные электронами (или дырками) кристаллы фуллерита (фуллериды) представля-

ют собой принципиально новый тип проводников с аномально узкими зонами — молекулярный металл с высокой плотностью состояний (ПС) на уровне Ферми (УФ).

Особый интерес вызывает вопрос о механизме сверхпроводимости (СП) в фуллерите  $C_{60}$  и ее отсутствии в допированных кристаллах фуллерита  $C_{70}$  или смешанных кристаллах  $A_3(C_{60})_{1-x}(C_{70})_x$  [7].

Тот факт, что в электронно-допированных кубических гранцентрированных кристаллах  $A_3C_{60}$  критическая температура монотонно возрастает по мере увеличения радиуса иона допирующего металла, от  $T_c = 19,3$  К для  $K_3C_{60}$  до  $T_c \approx 31,3$  К для  $Rb_2CsC_{60}$  [3], вплоть до  $T_c \approx 40$  К для  $Cs_3C_{60}$  [8] и  $T_c = 48$  К для  $RbTl_2C_{60}$  [9], послужил основанием для высказанного в [10] предположения о том, что в основе наблюдаемого явления СП в  $A_3C_{60}$  лежит стандартный механизм куперовского спаривания электронов вследствие их взаимодействия с фононами (модель БКШ [11]). Действительно, поскольку фуллерит — молекулярный кристалл со слабо перекрывающимися  $\pi$ -орбиталями соседних молекул  $C_{60}$  (которые при этом образуют межмолекулярную связь  $\sigma$ -типа), допирование его атомами все большего радиуса приводит к увеличению растяжения (расширению) решетки и уменьшению степени перекрытия  $\pi$ -орбиталей, т.е. фактически к сужению зоны проводимости. Это, в свою очередь, приводит к повышению плотности состояний  $N(E_F)$  на УФ и к увеличению безразмерной константы электрон-фононного взаимодействия (ЭФВ)  $\lambda_{ph} = N(E_F)\tilde{g}_{ph}^2$  (где  $\tilde{g}_{ph}$  — усредненный по поверхности Ферми матричный элемент ЭФВ), что, в конечном счете, ведет к повышению  $T_c$ , в соответствии с экспоненциальной формулой БКШ [11]:

$$T_c = \tilde{\omega}_{ph} \exp(-1/\lambda_{ph}), \quad (1)$$

где  $\tilde{\omega}_{ph}$  — средняя (близкая к дебаевской) частота фононов. Следует подчеркнуть, что формула (1) справедлива только в приближении слабой связи, когда  $\lambda_{ph} \ll 1$ , и не учитывает кулоновского взаимодействия.

Согласно экспериментальным данным [3], повышение  $T_c$  в соединениях  $A_3C_{60}$  происходит почти по линейному закону по мере возрастания постоянной решетки  $a$ , так что  $T_c$  повышается на 12 К при увеличении  $a$  на 0,24 Å от значения  $a = 14,25$  Å для  $K_3C_{60}$  до  $a = 14,49$  Å для  $Rb_2CsC_{60}$ , что соответствует значению производной  $\partial T_c/\partial a \approx 50$  К/Å. С другой стороны, эксперимент по измерению зависимости  $T_c$  от давления  $P$  в кристаллах  $A_3C_{60}$  [12,13] показал, что

$T_c$  понижается при всестороннем сжатии и характеризуется аномально большой по абсолютной величине отрицательной производной  $\partial T_c/\partial P \approx -(6,3-7,8)$  К/ГПа, которая в три-четыре раза превышает соответствующие значения  $\partial T_c/\partial P_i$  при анизотропном (одноосном) сжатии или растяжении слоистых и слоисто-цепочечных ВТСП кристаллов с  $T_c \geq 100$  К на основе купратных металлооксидных соединений (МОС) типа  $Y-Ba-Cu-O$  и  $Bi-Sr-Ca-Cu-O$  [14-16], и в 6-8 раз больше, чем в  $Hg-Ba-Ca-Cu-O$  [17]. Заметим, что соответствующие значения  $\partial T_c/\partial P$  для обычных низкотемпературных сверхпроводников (металлов с  $T_c < 10$  К) на два-три порядка меньше.

В настоящей работе обсуждаются различные возможные эффекты, способствующие возникновению сверхпроводимости с повышенной  $T_c$  в кристаллах  $C_{60}$ , и возможные причины отсутствия или подавления сверхпроводимости в кристаллах  $C_{70}$ . В частности, рассмотрена роль симметрии и вырождения состояний, ян-теллеровских деформаций высокосимметричных молекул  $C_{60}$  (бакиболлов) в допированных кубических и гексагональных кристаллах фуллерида, а также влияние многодолинности зонного спектра, неадиабатичности ЭФВ и кулоновских эффектов «локального поля» на величину  $T_c$ . При этом будем исходить из рассмотренной впервые в [18,19] применительно к фуллериту модели «молекулярного металла» с аномально узкими вырожденными зонами и, что существенно, электрон-фононным (или электрон-колебательным) взаимодействием на узле с учетом динамического эффекта Яна-Теллера [20] при изменении зарядовых состояний молекул в фуллерите  $C_{60}$ .

## 2. Вырождение электронных состояний и многодолинность зонного спектра в кристаллах фуллерена

### 2.1 Электронно-допированные фуллериды $A_3C_{60}$

Согласно высказанной ранее в [18,19] точке зрения, существование СП в допированных щелочными металлами кристаллах  $A_3C_{60}$  [2,3] и ее отсутствие в кристаллах  $A_3C_{70}$  [7] обусловлено гораздо более высокой симметрией почти сферических молекул  $C_{60}$  и кубических гранцентрированных решеток  $A_3C_{60}$  по сравнению с аксиально-симметричными (эллипсоидальными) молекулами  $C_{70}$  и низкосимметричными кристаллами  $A_3C_{70}$ . Как было недавно показано в [21], решетка даже чистого фуллерита  $C_{70}$  имеет низкотемпературную фазу с моноклинной сингонии-

ей, в кристаллическом поле которой происходит полное расщепление (снятие вырождения) всех электронных состояний.

В то же время в кристаллическом поле чистого кубического гранцентрированного фуллерита  $C_{60}$  или обладающего такой же симметрией решетки стехиометрического соединения  $A_3C_{60}$ , когда допирующие атомы  $A$  заполняют все три энергетически выгодные положения в междоузлиях вблизи каждой молекулы  $C_{60}$ , происходит лишь частичное снятие вырождения возбужденных электронных термов молекул фуллерена, обладающих икосаэдрической симметрией (точечная группа  $Y_h$ ). Так, например, трехкратно вырожденное первое возбужденное состояние  $t_{1u}$  остается вырожденным в одно- и двукратно заряженном состояниях, тогда как основное (в соответствии с правилом Хунда) трехкратно заряженное состояние оказывается невырожденным. При этом «основной» пятикратно вырожденный и полностью заполненный 10 электронами терм  $h_u$  нейтральной молекулы  $C_{60}$  остается нерасщепленным.

Простейший электронный гамильтониан, описывающий структуру пустой зоны проводимости с одним лишним электроном, в узельном приближении в представлении вторичного квантования имеет вид [19]

$$\mathcal{H}(t_{1u}) = \varepsilon \sum_{\mathbf{n}, \nu, \sigma} a_{\mathbf{n}\nu\sigma}^+ a_{\mathbf{n}\nu\sigma} \sum_{\mathbf{m}, \mu} \sum_{\nu, \mu} t_{\mathbf{nm}}^{\nu\mu} a_{\mathbf{n}\nu\sigma}^+ a_{\mathbf{m}\mu\sigma}. \quad (2)$$

Здесь  $\varepsilon = E(h_{1u}) - E(h_u)$  — энергия внутримолекулярного электронного перехода из основного состояния в первое возбужденное состояние  $t_{1u}$  отдельной молекулы  $C_{60}$ , которое формирует зону проводимости вследствие конечной вероятности туннелирования электронов между разными узлами кристаллической решетки  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{m}$  с матричным элементом (интегралом перекрытия)  $t_{\mathbf{nm}}^{\nu\mu}$ , где индексы  $\nu$  и  $\mu$  нумеруют уровни (зоны), а  $a_{\mathbf{n}\nu\sigma}^+$  и  $a_{\mathbf{m}\mu\sigma}$  — операторы рождения и уничтожения электрона со спином  $\sigma$  в соответствующем состоянии на соответствующем узле.

В приближении сильной связи с учетом только ближайших соседей, которое оправдано при слабом перекрытии  $\pi$ -орбиталей, так что  $t^{\nu\mu} \equiv t$ , зонный спектр вдоль диагоналей первой зоны Бриллюэна (ЗБ) принимает вид [19]

$$\varepsilon_{1,2}(\mathbf{k}) = \varepsilon - tz\gamma(\mathbf{k}); \quad \varepsilon_3(\mathbf{k}) = \varepsilon + 2tz\gamma(\mathbf{k}), \quad (3)$$

где  $z$  — координационное число, а  $\gamma(\mathbf{k})$  — решеточный структурный фактор. Отсюда следует, что при  $t > 0$  в  $L$ -точках на диагоналях ЗБ существуют восемь двукратно вырожденных эквива-

лентных минимумов энергии (долин) с высокой ПС, в полном соответствии с численными расчетами зонного спектра [22,23]. Необходимо также иметь в виду, что в кубическом кристалле  $C_{60}$  существуют еще шесть более глубоких невырожденных эквивалентных долин в  $X$ -точках ЗБ [23].

Высокая степень вырождения состояний (многодолинность) зонного спектра в фуллериде  $C_{60}$  фактически снимает обсуждавшуюся в [24] (см. также [6]) проблему мотт-халбардовского перехода металл — диэлектрик в  $A_xC_{60}$  при половинном заполнении зоны проводимости ( $x = 3$ ), поскольку, как было показано в [25], в случае  $N$ -кратного орбитального вырождения электронных состояний критерий мотт-халбардовского перехода принимает вид

$$U/W \geq (N + 1). \quad (4)$$

Здесь  $U$  — халбардовская константа, описывающая кулоновское отталкивание двух электронов на одном узле и в случае фуллерена равная  $U = e^2/2R_0 \approx 2$  эВ, где  $R_0$  — радиус молекулы  $C_{60}$  ( $R_0 \approx 3,5$  Å), а  $W$  — ширина зоны проводимости, которая по порядку величины равна 0,5 эВ (см. более подробно обзор [6]). Поэтому даже при учете числа невырожденных долин  $l = 6$  в  $X$ -точках ЗБ, когда  $N = 6$ , а тем более при учете числа  $l = 8$  двукратно вырожденных долин, когда  $N = 16$ , имеется большой «запас прочности» для металлического состояния, согласно критерию (4), даже если учесть сужение зон (3) при расщеплении уровня  $t_{1u}$ .

Более того, из-за наличия большого числа эквивалентных долин ( $l = 6$  или 8) происходит равномерное распределение электронов по всем долинам. В результате в каждую долину попадает лишь относительно малая часть всех электронов  $n = n_e/6$  или (с учетом двукратного вырождения)  $\tilde{n}_e = n_e/16$ , где  $n_e$  — полная концентрация электронов в допированном кристалле  $A_xC_{60}$ , равная  $3/a^3$  при  $x = 3$  (как и выше, здесь  $a$  — среднее расстояние между ближайшими молекулами  $C_{60}$ , равное  $\approx 10$  Å).

Следует заметить, что если зоны  $\varepsilon_{1,2}(\mathbf{k})$  и  $\varepsilon_3(\mathbf{k})$  не перекрываются, то в силу того, что ширина нижней двукратно вырожденной зоны  $\varepsilon_{1,2}(\mathbf{k})$  в два раза меньше (см. (3)) и, соответственно, ПС в два раза больше, чем в верхней невырожденной зоне  $\varepsilon_3(\mathbf{k})$ , почти все допированные электроны идут на заполнение именно нижней зоны. При этом после заполнения более глубоких и более легких долин в  $X$ -точках ЗБ ( $l = 6$ ) начинается заполнение двукратно вырожденных долин в  $L$ -точках ЗБ ( $l = 8$ ), в которых ПС гораздо больше.

Если считать, что именно эти «тяжелые» долины определяют, в основном, положение УФ в зоне проводимости, то, оценивая концентрацию электронов в каждой из таких долин как  $\tilde{n}_e \approx 3/16a^3 \approx 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , получаем следующее значение для ферми-импульса  $\tilde{k}_F = (3\pi^2\tilde{n}_e)^{1/3} \approx 1,8 \cdot 10^7 \text{ см}^{-1}$  и для энергии Ферми  $E_F \approx \tilde{k}_F^2/2m_e^* \leq 0,12 \text{ эВ}$  при эффективной массе электрона проводимости  $m_e^*$  порядка или больше массы свободного электрона  $m_e$ , что оправдано для зоны шириной  $W \leq 0,5 \text{ эВ}$ . Последнее означает, что даже при стехиометрическом составе  $A_3C_{60}$  зона проводимости  $\epsilon_{1,2}(\mathbf{k})$  наполовину не заполнена, что автоматически исключает возможность мотт-хаббардовского перехода металл—диэлектрик. Иными словами, многодолинность зонного спектра, в определенном смысле, эквивалентна отклонению от стехиометричности соединения  $A_xC_{60}$  [26].

В то же время резкий максимум  $T_c$ , наблюдаемый экспериментально в электронно-допированных кристаллах  $A_xC_{60}$  именно при  $x = 3$  [2,3], может быть обусловлен восстановлением высокой симметрии и упорядоченности кристалла  $A_3C_{60}$ . При этом упругое кулоновское рассеяние допированных электронов проводимости на регулярно расположенных примесных ионах щелочных металлов (допантах), образующих собственную правильную подрешетку, не приводит к перемешиванию состояний разных долин, в отличие от того, как это происходит в неупорядоченном кристалле  $A_xC_{60}$  при  $x \neq 3$ . Поэтому можно считать, что структура зонного спектра кристалла  $A_3C_{60}$  с хорошей точностью практически совпадает с зонным спектром чистого фуллерита  $C_{60}$ , тогда как их фонные спектры заметно отличаются [27] из-за вклада дополнительных оптических мод, связанных с колебаниями ионов  $A^+$  [6].

## 2.2. Тонкие пленки $C_{60}$

В отличие от кристаллов фуллерита  $C_{60}$  тонкие пленки  $C_{60}$ , выращенные методом испарения в потоке водорода и интеркалированные молекулами  $\text{NHCl}_3$  и  $\text{NHVr}_3$  в растворе [28], имеют не кубическую, а гексагональную кристаллическую структуру [29].

В случае гексагональной решетки с осью симметрии  $C_6 \parallel Z$  кристаллическое поле имеет одноосный характер [30], так что все электронные состояния молекул фуллерена сохраняют проекцию  $L_Z$  орбитального момента  $\mathbf{L}$  на эту ось и разбиваются на дублеты  $\pm L_Z$  (кроме состояния с  $L_Z = 0$ ).

В результате этого электронный гамильтониан молекулы фуллерена  $C_{60}$  в гексагональной решетке пленок фуллерита  $C_{60}$  может быть представлен в виде

$$\mathcal{H}_{\text{mol}} = B_2^0 \sum_{\mathbf{n}} (L_{\mathbf{n}}^Z)^2 + B_4^0 \sum_{\mathbf{n}} (L_{\mathbf{n}}^Z)^4, \quad (5)$$

где  $B_2^0$  и  $B_4^0$  — параметры кристаллического поля, а лигандами для каждой молекулы  $C_{60}$  служат окружающие ее одноименно заряженные (при допировании) молекулы  $C_{60}$  [31].

Первым возмущенным состоянием является дублет  $L_Z = \pm 1$ , который начинает заполняться при концентрации допированных дырок  $n_h$ , соответствующей двум дыркам на одну молекулу  $C_{60}$  ( $x_h = 2$ ).

Следует заметить, что гексагональная симметрия кристалла также приводит к дополнительному вырождению зонного спектра относительно оси  $C_6$  и к появлению как в зоне проводимости, так и в валентной зоне шести эквивалентных долин, расположенных на границе первой ЗБ. Это вырождение с кратностью  $N = 6$  обеспечивает устойчивость металлического состояния пленок фуллерена  $C_{60}$  в процессе допирования по отношению к мотт-хаббардовскому переходу металл—диэлектрик (см. [25] и критерий (4)).

Особый интерес представляет вопрос о пространственном распределении носителей заряда (электронов, дырок) при их инжекции в пленки  $C_{60}$  с учетом дальнедействующего кулоновского взаимодействия и нелинейной экранировки электростатического потенциала допированными свободными носителями (см. [32] и цитированную там литературу).

В принципе, такая одномерная задача может быть решена методом Томаса—Ферми, который сводится к решению нелинейного уравнения Пуассона [33]:

$$\frac{d^2\varphi}{dz^2} = \frac{4e}{3\pi} \left[ \frac{2m^*e}{\hbar^2} (\varphi - \varphi_0) \right]^{3/2}. \quad (6)$$

Вводя безразмерные переменные  $\tilde{z} = z/a_0$  и  $y = e(\varphi - \varphi_0)/E_0$ , где  $a_0 = \hbar^2/m^*e^2$  — боровский радиус электрона (дырки) с эффективной массой  $m^*$ , а  $E_0 = (3\pi/8)^2 e^2/2a_0$  — характерная энергия задачи, приведем уравнение (6) к виду

$$\frac{d^2y(\tilde{z})}{d\tilde{z}^2} = y^{3/2}(\tilde{z}). \quad (7)$$

Уравнение (7) представляет собой частный случай нелинейного уравнения Эмдена—Фаулера

$$y'' + b\tilde{z}^\nu y^m = 0 \quad (8)$$

с  $b = -1, \nu = 0$  и  $m = 3/2$ . Как известно [34], это уравнение имеет точное частное решение:

$$y = \alpha \tilde{z}^\beta, \quad (9)$$

$$\text{где } \alpha^{m-1} = -\frac{(v+2)(v+m+1)}{b(m-1)^2}; \beta = \frac{2+v}{1-m}. \quad (10)$$

В данном случае  $\alpha = 400$ ,  $\beta = -4$ , т.е.

$$y = 400 / \tilde{z}^4. \quad (11)$$

Заметим, что в сферически симметричном случае соответствующее решение имеет вид  $y(\tilde{z}) = 144/\tilde{z}^3$  [33]. Обычно такого типа решения отбрасываются из физических соображений, поскольку они расходятся при  $\tilde{z} \rightarrow 0$ .

Однако допированный фуллерит  $C_{60}$  представляет собой необычный молекулярный металл с недоступными для носителей тока сферическими полостями радиусом  $R_0$ , равным радиусу молекулы  $C_{60}$  [35]. В силу этого частное решение (11) уравнения (7) фактически применимо в области  $\tilde{z} \geq 2R_0/a_0$ , где оно является конечным и поэтому может быть использовано для описания нелинейной экранировки электростатического потенциала допированными носителями в пленках  $C_{60}$ . При этом пространственное распределение концентрации свободных носителей заряда характеризуется следующим степенным законом:

$$n(z) = \frac{1}{3\pi^2} \left\{ \frac{2me}{\hbar^2} [\varphi(z) - \varphi_0] \right\}^{3/2} \sim (a_0/z)^6, \quad (12)$$

т.е.  $n(z)$  в области  $z > 2R_0 \approx 7 \text{ \AA}$  очень быстро убывает по мере удаления от первого мономолекулярного слоя  $C_{60}$  с характерным масштабом  $a_0 \sim 1 \text{ \AA}$ . Однако это еще не дает основания считать, что спектр электронов или дырок в этом слое является двумерным, поскольку движение носителей с учетом их рассеяния на почти сферических молекулах  $C_{60}$  весьма сложное. Более того, исключенный объем непроницаемых сферических полостей радиусом  $R_0$  приводит к тому, что в импульсном пространстве электроны (дырки) не могут заполнять состояния с импульсами  $p > p_0 = \pi/R_0 \approx 9 \cdot 10^7 \text{ см}^{-1}$ , т.е. ферми-импульс  $k_F = (\pi^2 n_e)^{1/3}$  не может превышать значения  $p_0$ , а электронная (дырочная) концентрация  $n_0$  не может быть больше, чем  $\pi/3R_0^3 \approx 2,4 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ .

### 3. Электрон-фононное и кулоновское взаимодействия в фуллеритах

#### 3.1. Критическая температура

Экспериментальные данные по зависимости  $T_c$  от параметра решетки  $a$  кристаллов фуллерита  $C_{60}$  при их допировании [2,3], а также от давления [12,13] в целом не противоречат предположению [10] о фононном механизме СП в этих кристаллах [6]. На это указывает также положи-

тельный изотопический эффект [36], наблюдаемый в  $A_3C_{60}$  при полном или частичном замещении в фуллерене атомов углерода  $^{12}C$  на  $^{13}C$  [36], хотя имеется целый ряд аномалий в измеренных значениях изотопического сдвига  $T_c$  [6].

Основная особенность фононного спектра в кристаллах фуллерита (как и в других молекулярных кристаллах) состоит в хорошо выраженном разделении колебательных фононных мод на межмолекулярные низкочастотные (НЧ) акустические и оптические (главным образом, либронные) моды, связанные с относительными  $C_{60}-C_{60}$  трансляционными и ориентационными колебаниями молекул, и на внутримолекулярные высокочастотные (ВЧ) оптические моды, вызванные относительными колебаниями атомов углерода непосредственно в молекулах  $C_{60}$  [37]. Первые имеют частоты  $(10-10^2) \text{ см}^{-1}$ , вторые —  $(10^2-10^3) \text{ см}^{-1}$ . В допированных кристаллах  $A_xC_{60}$  возникают также дополнительные моды, обусловленные относительными колебаниями ионов  $A^+$  и молекул  $C_{60}$ .

Именно «жесткие» внутримолекулярные колебания, к числу которых относятся наиболее интенсивные «дыхательные» моды с симметрией  $A_g$ , приводят к тому, что фононный спектр кристаллов фуллерита является весьма широким и, как и в молекуле  $C_{60}$ , простирается вплоть до энергий  $\omega_{ph} \approx 0,2 \text{ эВ}$  [27]. Имеется большое число работ по компьютерным расчетам, а также по экспериментальным измерениям частот фононного спектра и констант ЭФВ (см., например, [38-43]). Однако, как было отмечено в обзоре [6], существует значительное расхождение как между экспериментальными данными, полученными разными методами (например, с помощью нейтронного и рамановского рассеяния или фотоэмиссионной спектроскопии), так и между теоретическими результатами, полученными различными группами с помощью разных вычислительных методов.

Более того, использование стандартной теории СП за счет ЭФВ [44,45] с учетом всех фононных мод не может объяснить, почему СП переход существует в допированных кристаллах фуллерита  $C_{60}$  и отсутствует (или, во всяком случае, сильно подавлен) в кристаллах  $C_{70}$ , где фононный спектр даже еще более развит благодаря большему числу внутримолекулярных колебательных мод.

В связи с этим будем исходить из предложенной в [18,19] модели молекулярного металла, основанной на приближении сильной связи, с локальным взаимодействием допированных носителей тока (электронов, дырок) с внутримолекулярными колебаниями высокосимметричных

(почти сферических) молекул  $C_{60}$ , вырожденные зарядовые состояния которых неустойчивы по отношению к ян-теллеровской деформации.

В отличие от этого молекулы  $C_{70}$ , имеющие форму вытянутого эллипсоида, не испытывают ян-теллеровской неустойчивости в заряженном состоянии фуллерита  $C_{70}$ . Именно этим принципиальным различием в структуре и симметрии молекул  $C_{60}$  и  $C_{70}$  (а также других типов фуллеренов  $C_N$  с  $N > 70$  или  $N < 60$ ), по нашему мнению, обусловлено различие в СП свойствах допированных кристаллов  $C_{60}$  и  $C_N$  с  $N \neq 60$ .

Как показали проведенные в [46] квантово-химические расчеты электронных и электронно-колебательных (вибронных) состояний молекул  $C_{60}$  и ее отрицательно заряженных состояний — молекулярных катионов  $C_{60}^{n-}$  с  $n=1-6$ , максимальной относительной дисторсией порядка 12 %, которая определяется мерой сплющивания исходной сферической формы  $C_{60}$ , обладает катион  $C_{60}^{2-}$  в синглетном спиновом состоянии двух избыточных электронов. В то же время катион  $C_{60}^{3-}$  в энергетически выгодном (согласно правилу Хунда) состоянии спинового квартета со спином  $3/2$  [46] характеризуется нулевой дисторсией, так как оно отвечает орбитальному синглету и имеет ту же икосаэдрическую симметрию, что и нейтральная молекула  $C_{60}$ . Это обстоятельство служит еще одним подтверждением того, что допированный фуллеритовый кристалл стехиометрического состава  $A_3C_{60}$ , в котором все молекулы  $C_{60}$  (в среднем) находятся в зарядовом состоянии  $C_{60}^{3-}$  (со спином  $S=3/2$ ), обладает той же симметрией, что и недопированный фуллерит  $C_{60}$ .

Однако следует иметь в виду, что в проводящей металлической фазе молекулы  $C_{60}$ , образующие узкозонный молекулярный кристалл с частично заполненной зоной проводимости (или валентной зоной) и погруженные в «море» вырожденных электронов (дырок), в результате миграции носителей заряда находятся в неопределенном (промежуточном) валентном и спиновом состояниях. Более того, как известно [46], зарядовые состояния  $C_{60}^-$  и синглета  $C_{60}^{2-}$  (с  $S=0$ ) имеют почти одинаковые выигрыши в энергии  $\Delta E \approx -2,7$  эВ, связанные с ян-теллеровской деформацией. Поэтому не исключено, что молекулы  $C_{60}$  находятся в электронно-допированных кристаллах  $A_3C_{60}$  не только в состоянии  $C_{60}^{3-}$ , но и в состояниях  $C_{60}^-$  или  $C_{60}^{2-}$ . При этом переходы из одного зарядового (анионного) состояния в другое с изменением (или без изменения) полного спина молекулы  $C_{60}$  вызывают изменение ян-теллеров-

ской деформации (дисторсии), а также соответствующей деформационной и кулоновской энергий молекулы фуллерена.

Гамильтониан взаимодействия электронов (дырок) в узкозонном молекулярном металле с внутримолекулярными колебаниями молекулы  $C_{60}$ , находящейся в  $n$ -м узле решетки, имеет вид [18,19]

$$\mathcal{H}_{\text{el-vib}} = \sum_{n,\sigma} \sum_{\nu,\mu} \chi_n^{\nu\mu} a_{n\nu\sigma}^+ a_{n\mu\sigma} Q_n^{\nu\mu}, \quad (13)$$

где  $\chi_n^{\nu\mu}$  — матричный элемент электрон-колебательного (точнее, электрон-вибронного) взаимодействия, а  $Q_n^{\nu\mu}$  — нормальная координата (оператор) соответствующего перехода электрона (дырки) из  $\nu$ -го в  $\mu$ -е состояние (в том числе, из одной долины зоны проводимости или валентной зоны в другую долину).

В электронно-допированных кубических фуллеридах  $A_3C_{60}$  [2,3] ян-теллеровские деформации катионов  $C_{60}^{n-}$  определяются в основном внутримолекулярными квадрупольными колебаниями с симметрией  $H_g$ . Действительно, как было показано в [46], дисторсия всех зарядовых состояний  $C_{60}^{n-}$  с  $n=1-5$  почти на 100% определяется смещениями атомов углерода, которые соответствуют пяти модам  $H_g$ . Причем существенная (от 60 до 80 %) часть дисторсии определяется двумя самыми НЧ модами с частотами  $\omega_1 = 214 \text{ см}^{-1}$  ( $\approx 308 \text{ К}$ ) и  $\omega_2 = 387 \text{ см}^{-1}$  ( $\approx 557 \text{ К}$ ). Заметим, что в [6] для этих частот приводятся несколько более высокие значения:  $\omega_1 = 273 \text{ см}^{-1}$  ( $\approx 393 \text{ К}$ ) и  $\omega_2 = 437 \text{ см}^{-1}$  ( $\approx 629 \text{ К}$ ).

В тонких пленках  $C_{60}$  с гексагональной симметрией решетки переходы между электронными дублетами  $\pm L_Z$  с сохраняющейся проекцией орбитального момента  $L$  на ось  $C_6 \parallel Z$  (в частности, переход в состояние с  $L_Z = \pm 1$ ) непосредственно связаны с квадрупольным молекулярным колебанием, которое вызывает ромбическую ян-теллеровскую деформацию молекулы  $C_{60}$  и, соответственно, снимает вырождение дублета. В этом случае гамильтониан электрон-фононного взаимодействия имеет вид (ср. с (13))

$$\mathcal{H}_{\text{el-vib}} = B_2^2 \sum_n [(L_n^X)^2 - (L_n^Y)^2] Q_n^{\text{rh}}, \quad (14)$$

где  $B_2^2$  — один из параметров кристаллического поля (ср. (5)), задающих в данном случае константу ЭФВ,  $L_n^X$  и  $L_n^Y$  — проекции орбитального момента  $L$  на оси  $X$  и  $Y$ , а  $Q_n^{\text{rh}}$  — нормальная координата «сдвигового» ромбического колебания с симметрией  $D_{2h}$ . Гамильтониан кристалла в приближении ближайших соседей перехода в (13)

или (14) к коллективным колебаниям решетки (фононам) может быть представлен в виде [47]

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{mol}} + \mathcal{H}_{\text{tun}} + \mathcal{H}_{\text{el-vib}}, \quad (15)$$

где

$$\mathcal{H}_{\text{mol}} = \sum_{\mathbf{n}, \nu} \varepsilon_{\nu} a_{\mathbf{n}\nu\sigma}^+ a_{\mathbf{n}\nu\sigma} + \sum_{\mathbf{n}} \omega_{JT} b_{\mathbf{n}}^+ b_{\mathbf{n}}; \quad (16)$$

$$\mathcal{H}_{\text{tun}} = \sum_{\mathbf{n}, \rho, \sigma} \sum_{\nu, \mu=1,2} t^{\nu\mu} a_{\mathbf{n}\nu\sigma}^+ a_{\mathbf{n}+\rho, \mu\sigma}; \quad (17)$$

$$\mathcal{H}_{\text{el-vib}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{q}, \sigma} \sum_{\nu, \mu} \chi_{\mathbf{n}}^{\nu\mu}(\mathbf{q}) a_{\mathbf{n}\nu\sigma}^+ a_{\mathbf{n}\mu\sigma} [b(\mathbf{q}) + b^+(\mathbf{q})], \quad (18)$$

где  $\varepsilon_{\nu}$  – энергии молекулярных термов;  $\rho$  – радиус-вектор ближайших к данному узлу  $\mathbf{n}$  соседних молекул  $C_{60}$ ;  $\chi_{\mathbf{n}}^{\nu\mu}(\mathbf{q})$  – матричный элемент ЭФВ с ян-теллеровскими внутримолекулярными модами;  $\omega_{JT}$  – средняя частота деформационных колебаний молекул  $C_{60}$  при переходе в разные зарядовые состояния;  $b_{\mathbf{n}}^+$  и  $b_{\mathbf{n}}$  – бозе-операторы рождения и уничтожения квантов таких колебаний;  $N$  – число молекул  $C_{60}$  в кристалле;  $b^+(\mathbf{q})$  и  $b(\mathbf{q})$  – операторы рождения и уничтожения фононов, соответствующих этим ян-теллеровским колебаниям.

Как известно [47], гамильтониан (15) с учетом ЭФВ в виде (18) допускает точную диагонализацию с помощью унитарного преобразования  $\exp \hat{S}$ , в котором антиэрмитов оператор  $\hat{S}$  определяется из условия отсутствия в перестроенном гамильтониане  $\tilde{\mathcal{H}}$  членов, линейных по бозе-операторам фононов, т.е. фактически оператора (18). С помощью стандартных вычислений (см. [47,48]) получаем следующий перенормированный гамильтониан фуллерита:

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{H}} = & \sum_{\mathbf{n}, \nu, \sigma} \varepsilon_{\nu} a_{\mathbf{n}\nu\sigma}^+ a_{\mathbf{n}\nu\sigma} + \sum_{\mathbf{q}} \omega_{JT}(\mathbf{q}) b^+(\mathbf{q}) b(\mathbf{q}) + \\ & + \sum_{\mathbf{n}, \rho, \sigma} \sum_{\nu, \mu} \tilde{t}^{\nu\mu} a_{\mathbf{n}\nu\sigma}^+ a_{\mathbf{n}+\rho, \mu\sigma} - \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{m}} \tilde{V}_{\mathbf{nm}}^{\nu\mu} a_{\mathbf{n}\nu\uparrow}^+ a_{\mathbf{n}\nu\uparrow} a_{\mathbf{m}\mu\downarrow}^+ a_{\mathbf{m}\mu\downarrow}, \end{aligned} \quad (19)$$

где  $\omega_{JT}(\mathbf{q})$  – фононная частота, соответствующая внутримолекулярным ян-теллеровским модам;  $\tilde{t}^{\nu\mu}$  – перенормированная за счет поляронных эффектов амплитуда вероятности перескоков электронов (дырок) между соседними молекулами  $C_{60}$ :

$$\tilde{t}^{\nu\mu} = t^{\nu\mu} \exp \left\{ -\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} |\chi_{\mathbf{n}}^{\nu\mu}(\mathbf{q})|^2 / \omega_{JT}^2(\mathbf{q}) \right\}, \quad (20)$$

а  $\tilde{V}_{\mathbf{nm}}^{\nu\mu}$  – матричный элемент эффективного взаимодействия электронов на узлах  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{m}$ , включающий как эффективное многозонное межэлектронное притяжение за счет обмена виртуальными фононами с частотой  $\omega_{JT}(\mathbf{q})$ :

$$V_{\mathbf{nm}}^{\nu\mu} = -\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \chi_{\mathbf{n}}^{\nu\mu}(\mathbf{q}) \chi_{\mathbf{m}}^{\nu\mu}(\mathbf{q}) / \omega_{JT}(\mathbf{q}), \quad (21)$$

так и экранированное кулоновское отталкивание  $\tilde{V}_C(|\mathbf{n} - \mathbf{m}|) > 0$ , которое максимально для электронов, находящихся на одной молекуле ( $\mathbf{n} = \mathbf{m}$ ), и по порядку величины в этом случае равно  $\tilde{V}_C = e^2 / 2R_0 \approx 2$  эВ (без учета поляризации молекулы). При относительно слабой дисперсии вибронных ян-теллеровских мод  $\omega_{JT}(\mathbf{q})$  взаимодействии  $V_{\mathbf{nm}}^{\nu\mu}$  также отлично от нуля лишь для  $\mathbf{n} = \mathbf{m}$ , что свидетельствует о тенденции к образованию куперовских пар с размером, равным (по порядку величины) диаметру молекулы  $C_{60}$ \*

Гамильтониан межэлектронного взаимодействия в (19), аналогичный гамильтониану взаимодействия в многозонной теории БКШ [11] в узельном представлении, может быть записан в виде

$$\tilde{\mathcal{H}}_{ee} = - \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{m}} \left[ \sum_{\nu, \mu} |V_{\mathbf{nm}}^{\nu\mu}| - \tilde{V}_C(|\mathbf{n} - \mathbf{m}|) \right] B_{\mathbf{nm}}^{+\nu\mu} B_{\mathbf{mn}}^{\mu\nu}, \quad (22)$$

где

$$B_{\mathbf{nm}}^{+\nu\mu} = a_{\mathbf{n}\nu\uparrow}^+ a_{\mathbf{m}\mu\downarrow}^+; \quad B_{\mathbf{mn}}^{\mu\nu} = (B_{\mathbf{nm}}^{+\nu\mu})^+. \quad (23)$$

Операторы  $B_{\mathbf{nm}}^{+\nu\mu}$  и  $B_{\mathbf{mn}}^{\mu\nu}$  – аналоги операторов рождения и уничтожения синглетных по спину куперовских пар [11]. Из (22) следует, что эффективное притяжение и связанное с ним куперовское спаривание электронов, находящихся на узлах  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{m}$ , возможно только при условии

$$\sum_{\nu, \mu} |V_{\mathbf{nm}}^{\nu\mu}| > \tilde{V}_C(\mathbf{n} - \mathbf{m}). \quad (24)$$

Как следует из (20) и (21), основной вклад в поляронное сужение зоны и в межэлектронное притяжение за счет ЭФВ вносят наиболее низкочастотные («мягкие») ян-теллеровские моды  $\omega_{JT}(\mathbf{q})$ . С другой стороны, из (22)–(24) видно, что с точки зрения кулоновской энергии выгод-

\* Напомним, что двухзарядовый катион  $C_{60}^{2-}$  является стабильным с достаточно большой энергией связи, обусловленной ян-теллеровской деформацией.

ным является куперовское спаривание электронов (дырок) на разных и достаточно удаленных друг от друга узлах кристаллической решетки ( $\mathbf{n} \neq \mathbf{m}$ ), когда отталкивание ослаблено эффектами экранировки. Поэтому при рассмотрении явления СП в кристаллах фуллерита удобно перейти к зонному (квазиимпульсному) представлению и воспользоваться стандартными уравнениями теории БКШ [11,44], согласно которым критическая температура СП перехода в так называемом приближении сильной связи [49] с хорошей точностью определяется следующим выражением [50–52]:

$$T_c = \tilde{\omega}_{ph} \exp \left[ -\frac{1 + \lambda_{ph}}{\lambda_{ph} - \mu_C^* (1 + \beta \lambda_{ph})} \right]. \quad (25)$$

Здесь  $\tilde{\omega}_{ph}$  – усредненная по фононному спектру частота (энергия) фононов, которая в данном случае соответствует среднему значению НЧ ян-теллеровских мод  $\tilde{\omega}_{JT}$ ;  $\beta$  – некоторый перенормировочный безразмерный коэффициент, зависящий от вида фононного спектра [51,52];

$$\lambda_{ph} = \frac{1}{E_F} \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{m}} \sum_{\nu, \mu} |V_{\mathbf{n}\mathbf{m}}^{\nu\mu}| \quad (26)$$

– константа ЭФВ в расчете на одну молекулу, а  $\mu_C^*$  – кулоновский псевдопотенциал [11,53]), который при условии  $\tilde{\omega}_{JT} < E_F$  равен

$$\mu_C^* = \mu_C [1 + \mu_C \ln (E_F / \tilde{\omega}_{JT})]^{-1},$$

где  $\mu_C = \tilde{V}_C / E_F$  – безразмерная кулоновская константа в расчете на одну молекулу, которая в узкозонном металле может быть достаточно велика.

### 3.2. Изотопический эффект

Хорошо известно [53], что именно дополнительная зависимость  $\mu_C^*$  от фононной частоты  $\tilde{\omega}_{ph} \cong \omega_{JT} \sim M^{-1/2}$  (где  $M$  – масса атома) приводит к подавлению (ослаблению) изотопического эффекта, который, согласно (25), определяется показателем

$$\alpha_{isot} \equiv \frac{\partial \ln T_c}{\partial \ln M} = \frac{1}{2} \left\{ 1 - (1 + \lambda_{ph})(1 + \beta \lambda_{ph}) \times \left[ \frac{\mu_C^*}{\lambda_{ph} - \mu_C^* (1 + \beta \lambda_{ph})} \right]^2 \right\}. \quad (28)$$

Учитывая anomalно малую энергию Ферми в многодолинном узкозонном «молекулярном» металле  $A_3C_{60}$  ( $E_F \leq 2$  эВ) и характерное значение

$\tilde{\omega}_{JT} \approx 500 \text{ см}^{-1} (\approx 720 \text{ К})$  для НЧ ян-теллеровских мод при переходе из высокосимметричного состояния  $C_{60}^{3-}$  (орбитальный синглет со спином  $S = 3/2$ ) в состояние  $C_{60}^{2-}$  (орбитальный триплет со спином  $S = 0$ ) с максимальной дисторсией [46], получаем  $E_F / \tilde{\omega}_{JT} \approx 3$ ,  $\mu_C^* \geq \mu_C (1 + \mu_C)^{-1} \approx 1$ , поскольку  $\mu_C \gg 1$ . Это, в свою очередь, означает, что при столь большой величине кулоновского отталкивания для получения достаточно высоких  $T_c$  необходимы весьма большие значения констант ЭФВ  $\lambda_{ph} \gg 1$ .

Одним из факторов, способствующих существенному увеличению  $\lambda_{ph}$  в кристаллах  $A_3C_{60}$  стехиометрического состава  $x = 3$ , служит отмеченная выше многодолинность зонного спектра [22,23], которая обеспечивает устойчивость металлического состояния (см. критерий (4)) и должна учитываться в (19) и (22) при суммировании по разным электронным состояниям  $\nu$  и  $\mu$ . Последнее приводит к тому, что в высокосимметричном кубическом кристалле  $A_3C_{60}$  или в гексагональной решетке тонких пленок  $C_{60}$  константа ЭФВ (26) должна умножаться на достаточно большой фактор  $l(l-1)$ , где  $l$  – число эквивалентных долин (см. [19]).

С другой стороны, большой кулоновский псевдопотенциал, согласно (28), должен обеспечивать сильное подавление изотопического эффекта. В соответствии с полученными в [36] экспериментальными данными для кристаллов  $K_3C_{60}$  и  $Rb_3C_{60}$  с практически полным замещением (99%) атомов  $^{12}C$  в молекуле фуллерена  $C_{60}$  на тяжелый изотоп  $^{13}C$ , показатель изотопического сдвига  $T_c$  лежит в пределах  $\alpha_{isot} = 0,30 \pm 0,06$ , что действительно указывает на значительное подавление изотопического эффекта кулоновским взаимодействием в согласии с (28). Несколько большее значение  $\alpha_{isot} = 0,37 \pm 0,05$  было получено в [42] для частичного замещения  $^{12}C$  на  $^{13}C$ : кристалл содержал 15% молекул  $^{12}C_{60}$  и 85% частично замещенных молекул ( $^{12}C_{0,9}^{13}C_{0,1}$ ) $_{60}$ .

Однако в [36] был также получен неожиданный и интригующий результат: для смешанного кристалла  $Rb_3C_{60}$ , в котором содержалось по 50 % молекул  $^{12}C_{60}$  и  $^{13}C_{60}$ , показатель изотопического сдвига  $\alpha_{isot}$  оказался anomalно большим,  $\alpha_{isot} \approx 0,8$ , т.е. значительно превосходящим максимально возможное (в рамках гармонического приближения для фононов, когда  $\lambda_{ph}$  не зависит от  $M$ ) значение  $\alpha_{isot} = 0,5$ . Еще большие значения  $\alpha_{isot}$  (в пределах  $\alpha_{isot} \approx 1,0-2,5$ ) были получены в работах [54–56] для разных типов смешанных кристаллов, состоящих из молекул  $^{12}C_{60}$  и  $^{13}C_{60}$  или из частично замещенных мо-



лекул фуллерена ( $^{12}\text{C}_{1-x}^{13}\text{C}_x$ )<sub>60</sub> при разных процентных содержаниях изотопа  $^{13}\text{C}$  (33; 60; 82 %).

Эти аномалии изотопического эффекта пока не нашли своего объяснения (см. обзор [6]). Однако в рамках изложенной выше (разд. 2) концепции о ключевой роли, которую играет высокая симметрия молекул  $\text{C}_{60}$  и стехиометрических кристаллов  $\text{A}_3\text{C}_{60}$ , причина аномально сильного сдвига (понижения) критической температуры  $|\Delta T_c| \geq 0,05T_c$  в смешанных кристаллах  $\text{A}_3(^{12}\text{C}_{60})_{1-x}(^{13}\text{C}_{60})_x$  либо  $\text{A}_3(^{12}\text{C}_{1-x}^{13}\text{C}_x)_{60}$  [57] становится понятной.

В твердом растворе  $\text{A}_3(^{12}\text{C}_{60})_{1-x}(^{13}\text{C}_{60})_x$  со случайно распределенными по узлам решетки «легкими»  $^{12}\text{C}_{60}$  и «тяжелыми»  $^{13}\text{C}_{60}$  молекулами фуллерена происходит некогерентное упругое рассеяние электронов проводимости на «примесях» с частичным (или полным) перемешиванием состояний на УФ из разных эквивалентных долин в ЗБ (так же, как в кристаллах с нестехиометрическим составом  $\text{A}_x\text{C}_{60}$  при  $x \neq 3$  [19]). В результате этого в константе ЭФВ многодолинного кристалла  $\tilde{\lambda} = l(l-1)\lambda_{\text{ph}}$  происходит частичное подавление фактора  $l(l-1)$ , что приводит к понижению  $T_c$ .

В кристаллах  $\text{A}_3(^{12}\text{C}_{1-x}^{13}\text{C}_x)_{60}$  с частично замещенными изотопами углерода в молекулах фуллерена для не очень близких к 0 или 1 значений  $x$  происходит статическое искажение идеальной формы молекул  $\text{C}_{60}$ , что приводит к снятию вырождения (дополнительному расщеплению) электронных термов и исключению из ЭФВ относительно «мягких» вибронных ян-теллеровских мод, которые способствуют повышению  $T_c$  [18, 19].

Таким образом, можно предположить, что аномальное понижение  $T_c$  в кристаллах  $\text{A}_3(^{12}\text{C}_{60})_{1-x}(^{13}\text{C}_{60})_x$  и  $\text{A}_3(^{12}\text{C}_{1-x}^{13}\text{C}_x)_{60}$  не связано непосредственно с подавлением изотопического эффекта (28) при большом ЭФВ, а обусловлено беспорядком или потерей икосаэдрической симметрии смешанных молекул фуллерена.

#### 4. Роль эффектов локального поля

Достижению более высоких значений  $T_c$  способствует не только более высокая ПС в дополнительно суженной за счет поляронных эффектов (см. (20)) валентной зоне, но и важная роль так называемых «эффектов локального поля», которые описываются фононной  $\Gamma_{\text{ph}}$  и кулоновской  $\Gamma_C$  вершинными частями (трехполюсниками).

Согласно теории Мигдала [58], неадиабатическая поправка к нулевой фононной вершине  $\Gamma_{\text{ph}}^0 = 1$  в металлах мала в меру малости отноше-

ния  $\tilde{\omega}/E_F \sim \sqrt{m_e/M}$ . Однако в электронно-допированном узкозонном молекулярном металле  $\text{A}_3\text{C}_{60}$  энергия Ферми  $E_F$  электронов сравнима с максимальной энергией фононов  $\omega_{\text{ph}}^{\text{max}} \approx 0,2$  эВ.

В связи с этим в серии работ [59–63] была вычислена неадиабатическая поправка первого порядка по параметру  $\lambda_{\text{ph}}\tilde{\omega}_{\text{ph}}/E_F$  к уравнению для СП щели в зависимости от передаваемых импульса  $\mathbf{q}$  и энергии  $\omega$  для простой модели эйнштейновского фононного спектра с одной бездисперсионной модой с энергией  $\omega_0 = E_F$ . Как было показано в [60], главная поправка первого порядка, фактически соответствующая учету первой поправки к вершинной функции  $\Gamma_{\text{ph}}$ , определяется некоторой функцией  $P(\mathbf{q}, \omega)$ , которая в зависимости от  $\omega$  и  $\mathbf{q}$  может быть как положительной, так и отрицательной. Это означает, что неадиабатические эффекты в ЭФВ при  $\tilde{\omega}_{\text{ph}} \sim E_F$  могут как повышать, так и понижать  $T_c$ , а также усиливать ( $\alpha_{\text{isot}} > 0,5$ ) или ослаблять ( $\alpha_{\text{isot}} < 0,5$ ) изотопический эффект (см. [61]).

Следует заметить, однако, что вычисленная в [60] функция  $P(\mathbf{q}, \omega)$  при  $\omega \rightarrow 0$  достигает достаточно больших по абсолютной величине значений ( $2P = 1$  при  $q = 0$  и  $2P = -1$  при  $q > 0,5k_F$ ). Это указывает на необходимость учета членов более высокого порядка, что не было сделано в работах [59–62].

Между тем ранее в [63] было проведено полное суммирование всех диаграмм, которые вносят основной вклад в аномальную собственно-энергетическую часть  $\Sigma_2(\mathbf{k}, \omega)$  в сверхпроводнике вблизи  $T_c$  с учетом как нормальных фононных или кулоновских вершин, так и аномальных вершин, содержащих аномальные электронные функции Грина [64]. Оказалось, что уравнение для  $\Sigma_2(\mathbf{k}, \omega)$  при  $T \rightarrow T_c$  в отличие от уравнения для нормальной собственно-энергетической части  $\Sigma_1(\mathbf{k}, \omega)$  содержит не одну вершину  $\Gamma$ , а произведение двух нормальных вершин (см. рис. 1). Из этого непосредственно следует, что константа ЭФВ изменяется (увеличивается или уменьшается) на фактор  $\Gamma_{\text{ph}}^2$ . В случае малого значения параметра  $\lambda_{\text{ph}}\tilde{\omega}_{\text{ph}}/E_F$  с точностью до членов первого порядка это соответствует полученному в [59–62] фактору  $(1+2P)$ . Однако при  $|P| \sim 1$  такое приближение не годится и приводит к большим количественным (а, возможно, и качественным) ошибкам. Поэтому если определить фононную вершину как  $\Gamma_{\text{ph}} = 1 + P$ , то, в соответствии с [63], перенормирующий константу ЭФВ фактор, обусловленный эффектами локального поля, равен  $\Gamma_{\text{ph}}^2 = (1 + P)^2$ , что заметно отличается от использованной в [59–62] неадиабатической по-

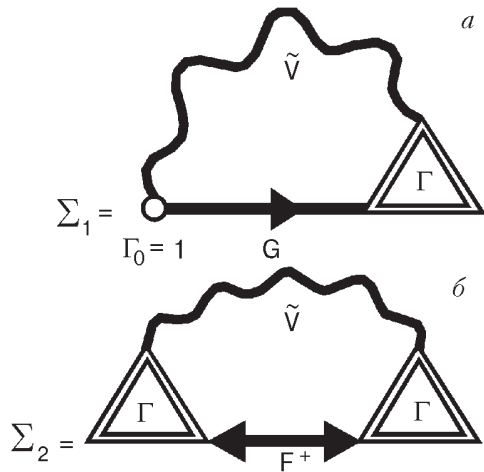


Рис. 1. Диаграммные представления интегральных уравнений для нормальной (а) и аномальной (б) собственно-энергетических частей.  $G$  и  $F^+$  — нормальная и аномальная одноэлектронные функции Грина.

правки  $(1+2P)$ . При более строгом подходе необходимо использовать более точные методы вычисления  $\Gamma_{ph}$ , например с помощью аппроксимации Намбу [65], которая удовлетворяет тождествам Уорда [66] и является хорошей интерполяцией для  $\Gamma_{ph}$  в области значений параметра  $\lambda_{ph}\tilde{\omega}_{ph}/E_F \sim 1$  [67] между двумя предельными случаями  $\lambda_{ph}\tilde{\omega}_{ph}/E_F \ll 1$  [58] и  $\lambda_{ph}\tilde{\omega}_{ph}/E_F \gg 1$ , когда теорема Мигдала снова становится применимой [67].

В рамках этой аппроксимации вершинная часть  $\Gamma$  для любого нелокального (запаздывающего) взаимодействия при  $T \rightarrow T_c$  определяется выражением (см. [65,67])

$$\Gamma(\mathbf{k}, \omega; \mathbf{k}', \omega') = \frac{1}{2} [Z(\mathbf{k} + \mathbf{k}', \omega + \omega') + Z(\mathbf{k}, \omega)], \quad (29)$$

где  $Z(\mathbf{k}, \omega)$  — ренормализационный фактор, связанный с антисимметричной (нечетной по  $\mathbf{k}$  и  $\omega$ ) частью нормальной собственной энергии электронов  $\Sigma_1^a(\mathbf{k}, \omega) \equiv \frac{1}{2} [\Sigma_1(\mathbf{k}, \omega) - \Sigma_1(-\mathbf{k}, -\omega)]$  следующим соотношением [49,58]:

$$Z(\mathbf{k}, \omega) = 1 - \frac{\Sigma_1^a(\mathbf{k}, \omega)}{\omega}. \quad (30)$$

С другой стороны, оценка  $\Gamma$  с учетом только первой перенормированной поправки  $\Gamma_1$ , содержащей полные фермионные (электронные) и бозонную (в частности, фононную) линии (рис. 2), также служит вполне удовлетворительным приближением по двум причинам. Во-первых, такое «укороченное» выражение для  $\Gamma$  удовлетворяет с хорошей точностью тождествам Уорда [66] как в статическом ( $\omega/q \rightarrow 0$ ,  $q \rightarrow 0$ ), так и в динамиче-

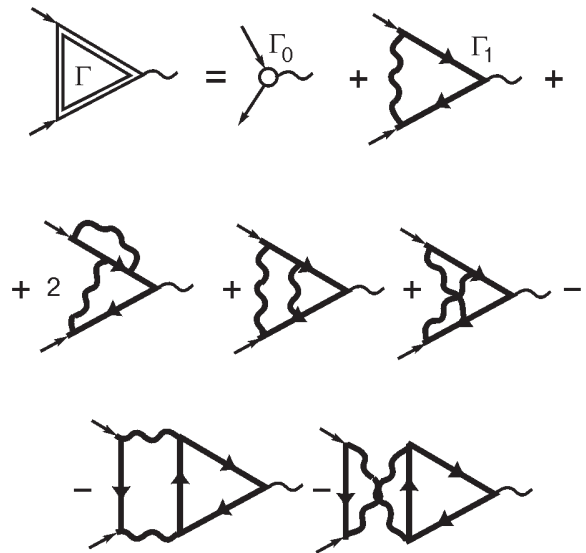


Рис. 2. Диаграммы первого и второго порядков в перенормированной теории возмущений для нормальной вершины  $\Gamma$ . Диаграммы, содержащие одну фермионную петлю, имеют противоположный (отрицательный) знак по отношению к диаграммам без таких петель.

ском ( $q/\omega \rightarrow 0$ ,  $\omega \rightarrow 0$ ) пределах. Во-вторых, его использование имеет определенное оправдание на том основании, что диаграммы более высоких порядков, начиная со второго (по числу бозонных линий), либо численно малы из-за малого объема интегрирования в импульсно-энергетическом пространстве, как, например, диаграммы с пересекающимися бозонными линиями (см. рис. 2), либо в значительной степени взаимно компенсируют друг друга в каждом порядке перенормированной теории возмущений за счет противоположных знаков, как, например, диаграммы «лестничного» типа, содержащие нечетное число фермионных петель (теорема Фарри [68]).

Этот вывод был недавно подтвержден в [69] с помощью самосогласованных численных расчетов кулоновского взаимодействия в квазидвумерных (слоистых) купратных МОС с сильно анизотропным электронным спектром. Оказалось, что статическая кулоновская вершина  $\Gamma_C(\mathbf{k}_{\parallel}, 0; \mathbf{q}_{\parallel}, 0)$  как функция передаваемого  $2D$  импульса  $\mathbf{q}_{\parallel}$  при электронном  $2D$  импульсе, лежащем на цилиндрической поверхности Ферми ( $\mathbf{k}_{\parallel} = \mathbf{k}_F$ ), очень слабо отличается в пределах первой ЗБ как по абсолютным значениям, так и по тонкой структуре и симметрии импульсной зависимости при вычислениях на основе аппроксимации Намбу [65] или с учетом первой перенормированной поправки.

Заметим, что вопрос о влиянии первой поправки к кулоновской вершине  $\Gamma_C$  на константу связи и  $T_C$  для «плазмонного» механизма сверхпроводимости [70,71] в рамках так называемой модели «желе» [44] был рассмотрен ранее в [72]. В этом случае экранированное кулоновское отталкивание и запаздывающее электрон-плазмонное взаимодействие (или ЭФВ) описываются, как известно, единым кулоновским четырехполюсником, зависящим от  $\mathbf{q}$  и  $\omega$ :

$$\tilde{V}_C(\mathbf{q}, \omega) = \frac{4\pi e^2}{q^2 \varepsilon(\mathbf{q}, \omega)}, \quad (31)$$

где  $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$  – продольная диэлектрическая проницаемость (ДП) двухкомпонентной электронно-дырочной (или электрон-ионной) системы:

$$\varepsilon(\mathbf{q}, \omega) = 1 + \frac{\kappa^2}{q^2} - \frac{\Omega^2}{\omega^2}.$$

Здесь  $\kappa$  – обратный радиус экранирования «легкими» вырожденными носителями тока ( $s$ - и  $p$ -электронами проводимости), а  $\Omega$  – плазменная частота «тяжелых» носителей заряда ( $d$ - или  $f$ -электронов, дырок, ионов). При этом всем перенормированным («одетым») бозонным линиям в диаграммах Фейнмана (рис. 1 и 2) соответствует суммарное взаимодействие (31). Таким образом, даже в том случае, когда плазмонный (или фоновый) вклад в вершинную часть  $\Gamma$  мал (в соответствии с теоремой Мигдала [58]), всегда сохраняется «неадиабатический» кулоновский вклад, ибо кулоновское взаимодействие существует при всех энергиях и импульсах, так что  $\Gamma \approx \Gamma_C \approx 1 + \mu_C$  (см. [73,74]).

Если кроме того в кристалле существует выделенная фононная мода с частотой  $\omega(\mathbf{q})$ , которая вносит основной вклад в ЭФВ (как, например, обсуждавшаяся выше наиболее мягкая ян-теллеровская мода в допированных кристаллах фуллерита  $C_{60}$  или кислородная оптическая мода в кристаллах купратных МОС, связанная с колебаниями ионов  $O^{2-}$  в слоях  $CuO_2$ , либо ВЧ оптическая мода колебаний легких атомов бора в СП соединении  $MgB_2$  с  $T_C \approx 40$  К [75]), то для совместного описания сильного ЭФВ и кулоновского взаимодействия (без учета слабого ЭФВ с другими фононными модами) может быть использована так называемая «плазменная» модель металла [11] или обобщенная модель «желе» [44] с эффективным четырехполюсником:

$$\tilde{V}_{eff}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{4\pi e^2}{q^2 \varepsilon_{eff}(\mathbf{q}, \omega)}, \quad (33)$$

где

$$\varepsilon_{eff}(\mathbf{q}, \omega) = \varepsilon_e(\mathbf{q}, \omega) - \frac{g_{ph}^2(\mathbf{q})}{V_C(\mathbf{q})} \frac{\omega^2(\mathbf{q})}{[1 - g_{ph}^2(\mathbf{q}) / V_C(\mathbf{q})]}. \quad (34)$$

Здесь  $\varepsilon_e$  – продольная электронная ДП, а  $g_{ph}(\mathbf{q})$  и  $V_C(\mathbf{q})$  – матричные элементы ЭФВ и неэкранированного кулоновского отталкивания.

В этом случае так же, как и для простой модели «желе» (31), даже при условии  $\omega(\mathbf{q}) \ll E_F$ , когда применима теорема Мигдала [58], происходит существенное усиление ЭФВ вследствие кулоновских эффектов локального поля, которые определяются фактором  $\Gamma_C^2 \approx (1 + \mu_C)^2$ .

В результате для допированного фуллерита  $C_{60}$  с учетом многодолинности зонного спектра критическая температура СП перехода при условии  $\tilde{\omega}_{JT} \ll E_F$  может быть оценена по следующей формуле (ср. с (25)):

$$T_C \approx \tilde{\omega}_{JT} \exp\left\{-\frac{1 + \tilde{\lambda}_{JT}(1 + \mu_C)}{\tilde{\lambda}(1 + \mu_C)^2}\right\}; \quad (35)$$

$$\tilde{\Lambda} = \tilde{\lambda}_{ph} - \tilde{\mu}_C^*[1 + \beta \tilde{\lambda}_{ph}(1 + \mu_C)]; \quad (36)$$

$$\tilde{\lambda}_{ph} = \lambda_{ph} l(l-1);$$

$$\tilde{\mu}_C^* = \frac{\mu_C}{1 + \mu_C(1 + \mu_C)^2 \ln(E_F / \tilde{\omega}_{JT})}. \quad (37)$$

В (35) учтено, что нормальная собственнo-энергетическая часть  $\Sigma_1(\mathbf{k}, \omega)$ , определяющая неадиабатическую перенормировку констант связи в приближении сильной связи [49], содержит только одну вершину  $\Gamma \approx 1 + \mu_C$ .

Из (35), (36) следует, что многодолинность электронного спектра при  $l > 1$  значительно усиливает (почти в  $l^2$  раз!) константу ЭФВ, тогда как кулоновские эффекты локального поля ослабляют кулоновское отталкивание (уменьшают  $\tilde{\mu}_C^*$ ), но увеличивают общую перенормированную константу связи в показателе экспоненты.

### Заключение

Таким образом, высокая исходная симметрия молекул фуллерена  $C_{60}$  и кубических гранецентрированных кристаллов  $A_3C_{60}$ , а также гексагональной решетки интеркалированных пленок  $C_{60}/CHG_3$  приводит, с одной стороны, к динамическому эффекту Яна – Теллера, который проявляется в существовании сравнительно мягких электронно-колебательных (вибронных) мод

в фононном спектре фуллерита  $C_{60}$ , а с другой стороны — к многодолинной структуре вырожденного зонного спектра в молекулярном узкозонном металле. Кулоновские и, возможно, фононные эффекты локального поля, которые описываются вершинными частями  $\Gamma_C > 1$  и  $\Gamma_{ph} > 1$ , наряду с высокой ПС, способны обеспечить достаточно высокие значения  $T_C$ . Заметим, наконец, что кулоновские эффекты локального поля совместно с сильной анизотропией квазидвумерного зонного спектра, могут играть важную роль в механизме ВТСП в купратах [74].

Работа В. М. Л. частично поддержана грантом SCOPES (Project 7UKP062150.00(1)) Швейцарского научного фонда, а Э. А. П. — грантом Королевской Академии наук Швеции.

1. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, *Nature* **318**, 162 (1985).
2. A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, and A. R. Kortan, *Nature* **350**, 600 (1991).
3. R. M. Fleming, A. P. Ramirez, M. J. Rosseinsky, D. W. Murphy, R. C. Haddon, S. M. Zahyrak, and A. Y. Makhija, *Nature* **352**, 787 (1991).
4. В. М. Локтев, *ФНТ* **18**, 217 (1992).
5. A. P. Ramirez, *Supercond. Rev.* **7**, 1 (1994).
6. O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.* **69**, 575 (1997).
7. A. A. Zakhidov, A. Ugawa, K. Imaeda, K. Yakushi, and H. Inokochi, *Solid State Commun.* **79**, 939 (1991).
8. T. T. M. Palstra, O. Zhou, Y. Iwasa, P. E. Sulewski, R. M. Fleming, and B. R. Zagarshi, *Solid State Commun.* **93**, 327 (1995).
9. Z. Iqbal, R. H. Baughman, B. L. Ramakrishna, S. Khare, N. S. Murthy, H. J. Bornemann, and D. E. Morris, *Science* **254**, 826 (1991).
10. M. J. Rosseinsky, A. P. Ramirez, S. H. Glarum, D. W. Murphy, B. C. Haddon, A. F. Habard, T. T. M. Palstra, A. R. Kortan, S. M. Zahurah, and A. V. Makhija, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2830 (1991).
11. Дж. Шриффер, *Теория сверхпроводимости*, Наука, Москва (1970).
12. S. J. Duclos, K. Brister, R. C. Haddon, A. R. Kortan, and F. A. Thiel, *Nature* **351**, 380 (1991).
13. G. Sparn, J. D. Thompson, S.-M. Huang, R. B. Kaner, F. Diederich, B. J. Wetten, G. Grüner, and K. Holczer, *Science* **252**, 1829 (1991).
14. C. Meigast, O. Kraut, T. Wolf, H. Wühl, A. Erb, and G. Müller-Volf, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1634 (1991).
15. U. Welp, M. Grimsditch, S. Fisher, W. Nessler, B. Veal, and G. W. Crabtree, *J. Supercond.* **7**, 159 (1994).
16. G. Meingast, A. Junod, and E. Walker, *Physica* **C272**, 106 (1996).
17. C. W. Chu, L. Gao, F. Chen, Z. J. Huang, R. L. Meng, and Y. Y. Xue, *Nature* **365**, 323 (1993).
18. В. М. Локтев, Э. А. Пашицкий, *Письма в ЖЭТФ* **55**, 465 (1992).
19. В. М. Локтев, Э. А. Пашицкий, *ЖЭТФ* **103**, 594 (1993).
20. H. A. Jahn and E. Teller, *Proc. Roy. Soc.* **A161**, 220 (1937).
21. А. П. Исакина, А. И. Прохвятилов, М. А. Стржеменный, К. А. Яготинцев, *ФНТ* **27**, 1406 (2001).
22. Y. Huang, D. F. R. Gilson, and I. S. Butler, *J. Phys. Chem.* **95**, 5723 (1991).
23. S. Saito and A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2637 (1991).
24. A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, and M. J. Rozenberg, *Rev. Mod. Phys.* **68**, 13 (1996).
25. J. P. Lu, *Phys. Rev.* **B49**, 5687 (1994).
26. C. L. Lof, M. A. van Veenendaal, B. Koopmans, H. T. Jonkman, and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3924 (1992).
27. K. Prassides, J. Tomkinson, Ch. Christides, M. J. Rosseinsky, D. W. Murphy, and R. C. Haddon, *Nature* **354**, 462 (1991).
28. Ch. Kloc, P. G. Simpkins, T. Siegrist, and R. A. Landise, *J. Cryst. Growth* **182**, 416 (1997).
29. J. G. Hou, J. Yang, H. Wang, Q. Li, C. Zeng, I. Yuan, B. Wang, D. Chen, and Q. Zhu, *Nature* **409**, 304 (2001).
30. С. А. Альтшулер, Б. Н. Козырев, *Электронный парамагнитный резонанс*, Наука, Москва (1972).
31. В. М. Локтев, *ФНТ* **27**, 561 (2001).
32. V. A. Kuprievich, O. L. Kapitanchuk, and O. V. Shramko, *Preprint cond-mat/0206290* (2002).
33. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика*, Наука, Москва (1963).
34. Э. Камке, *Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям*, Наука, Москва, (1976).
35. P. E. Lammert, D. S. Rokhsar, S. Chakravarty, S. Kivelson, and M. I. Salkola, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 996 (1995).
36. C.-C. Chen and C. M. Lieber, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 3141 (1992); *Science* **259**, 655 (1993).
37. A. F. Hebbard, *Phys. Today* **45**, No 11, p. 26 (1992).
38. C. M. Vaa, J. Zaanen, and K. Raghavachari, *Science* **254**, 989 (1991).
39. M. Schluter, M. Lannoo, M. Needels, G. A. Baraff, and D. Tomanek, *J. Phys. Chem. Solids* **53**, 1473 (1992).
40. J. C. R. Faulhaber, D. Y. K. Ko, and P. R. Briddon, *Phys. Rev.* **B48**, 661 (1993).
41. V. P. Antropov, O. Gunnarsson, and A. I. Liechtenstein, *Phys. Rev.* **B48**, 7651 (1993).
42. A. P. Ramirez, A. R. Kortan, M. J. Rosseinsky, S. J. Duclos, A. M. Mujisce, R. C. Haddon, D. W. Murphy, A. V. Makhija, S. M. Zahurak, and K. B. Lyons, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1058 (1992).

43. A. P. Ramirez, M. J. Rosseinsky, D. W. Murphy, and R. C. Haddon, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1687 (1992).
44. *Проблема высокотемпературной сверхпроводимости*, В. Л. Гинзбург, Д. А. Киржниц (ред.), Наука, Москва, (1977).
45. D. Rainer, *Progr. Low Temp. Phys.* **10**, 371 (1986).
46. W. H. Green (Jr.), S. M. Gorin, G. Fitzgerald, P. W. Fowler, A. Ceulemans, and B. C. Titeca, *J. Phys. Chem.* **100**, 14892 (1996).
47. А. С. Давыдов, *Теория молекулярных экситонов*, Наука, Москва (1968).
48. В. М. Локтев, Ю. Г. Погорелов, *ФНТ* **26**, 271 (2000).
49. Г. М. Элиашберг, *ЖЭТФ* **38**, 966 (1960); *там же* **39**, 1437 (1960).
50. W. L. McMillan, *Phys. Rev.* **167**, 331 (1968).
51. М. В. Медведев, Э. А. Пашицкий, Ю. С. Пятилетов, *ЖЭТФ* **65**, 1186 (1973).
52. А. Е. Каракозов, Е. Г. Максимов, С. А. Машков, *ЖЭТФ* **68**, 1937 (1975).
53. P. Morel and P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **125**, 1263 (1963).
54. T. W. Ebbesen, J. S. Tsai, K. Tanigaki, J. Tabuchi, Y. Shimakawa, Y. Kubo, I. Hirotsawa, and J. Mizuki, *Nature* **355**, 620 (1992).
55. А. А. Zakhidov, K. Imaeda, D. M. Petty, K. Yakushi, H. Inokuchi, K. Kikuchi, I. Ikemoto, S. Suzuki, and Y. Achida, *Phys. Lett.* **A164**, 355 (1992).
56. P. Auban-Senzier, G. Ouirion, D. Jerome, P. Bernier, S. Della-Negra, C. Fabre, and A. Rassat, *Synth. Met.* **56**, 3027 (1993).
57. D. M. Deaven and D. S. Rokhsar, *Phys. Rev.* **B48**, 4114 (1993).
58. А. В. Мигдал, *ЖЭТФ* **34**, 1438 (1958).
59. L. Pietronero, *Europhys. Lett.* **17**, 365 (1992).
60. L. Pietronero and S. Strasslen, *Europhys. Lett.* **18**, 627 (1992).
61. C. Grimaldi, L. Pietronero, and S. Strasslen, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1158 (1995); *Phys. Rev.* **B52**, 10530 (1995).
62. L. Cappeluti, C. Grimaldi, L. Pietronero, and S. Strasslen, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4771 (2000).
63. О. В. Dolgov, D. A. Kirzhnits, and E. G. Maksimov, *Rev. Mod. Phys.* **53**, 81 (1981).
64. А. А. Абрикосов, Л. П. Горьков, И. Е. Дзялошинский, *Методы квантовой теории поля в статистической физике*, Физматгиз, Москва (1962).
65. Y. Nambu, *Phys. Rev.* **117**, 648 (1960).
66. J. M. Luttinger and J. C. Ward, *Phys. Rev.* **118**, 1417 (1960).
67. Y. Takada, *J. Phys. Chem. Solids* **54**, 1779 (1993).
68. А. И. Ахиезер, В. Я. Берестецкий, *Квантовая электродинамика*, Наука, Москва (1969).
69. Э. А. Пашицкий, В. И. Пенегов, *ФНТ* **27**, 140 (2001).
70. H. Frolich, *Proc. Phys. Soc.* **C1**, 544 (1968).
71. Э. А. Пашицкий, *ЖЭТФ* **55**, 2387 (1968).
72. Э. А. Пашицкий, В. М. Черноусенко, *ЖЭТФ* **60**, 1483 (1971).
73. Э. А. Пашицкий, *Письма в ЖЭТФ* **57**, 629 (1993).
74. Э. А. Пашицкий, *ФНТ* **21**, 995 (1995).
75. J. Nagamatsi, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, and J. Akimitsu, *Nature* **410**, 63 (2001).

The key role of intramolecular Jahn–Teller vibrations and many-valley band spectrum effects in mechanism of superconductivity of doped fullerite C<sub>60</sub>

V. M. Loktev, E. A. Pashitskii, R. Shehter, and M. Jonson

Some conceivable reasons for superconductivity and enhancement of the critical temperature  $T_c$  of the superconducting phase transition in doped cubic and hexagonal fullerene C<sub>60</sub> crystals are analyzed. It is shown that of primary importance in the mechanism of superconductivity in such a molecular metal are the Jahn–Teller intramolecular vibrations which appear due to change of the charge state of the high symmetrical C<sub>60</sub> molecules during the electron–phonon interaction; the effect of degeneration (many-valleyiness) of narrow, bands with high density of states and many-particle Coulomb correlations (the local field effects) which result in increase of the coupling constant at the Cooper pairing of current carriers.