

**СТРУКТУРНЫЙ (ПАЙЕРЛСОВСКИЙ) ПЕРЕХОД
В КВАЗИОДНОМЕРНЫХ КРИСТАЛЛАХ**

Л. Н. Булаевский

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	263
2. Структура и анизотропия физических свойств платиновых комплексов смешанной валентности	265
а) Кристаллическая, структура KCP (265). б) Оптические свойства KCP (267).	
в) Анизотропия проводимости и переход металл — диэлектрик (268).	
3. Теория пайерлсовского перехода в одномерной системе в статическом приближении	269
а) Приближение молекулярного поля (269). б) Учет флуктуаций в рамках статического приближения Гинзбурга—Ландау (272).	
4. Влияние трехмерных эффектов на пайерлсовский переход в квазиодномерных кристаллах	273
а) Кулоновское взаимодействие электронов (273). б) Переходы электронов между цепочками (274). в) Влияние взаимодействия нитей на вид перехода (275).	
5. Изменения в одномерной системе фононов и электронов при пайерлсовском переходе	277
а) Гамильтониан Фрёлиха (277). б) Температурные изменения фонового спектра выше точки перехода (278). в) Фононы в фазе пайерлсовского диэлектрика (280). г) Изменения в спектре электронов и точность приближения хаотических фаз (282).	
6. Экспериментальные подтверждения пайерлсовского перехода в кристаллах KCP	284
а) Изменение структуры и появление гигантской коновской аномалии (284).	
б) Изменение плотности электронных состояний (285). в) «Мягкая» оптическая мода Ω_- (287).	
7. Влияние неупорядоченности решетки на пайерлсовский переход	287
а) Влияние неупорядоченности на температуру пайерлсовского перехода в приближении молекулярного поля (288). б) Влияние неупорядоченности на электрические и магнитные свойства кристаллов при низких температурах (290).	
8. Вопрос о существовании пайерлсовского перехода в солях TCNQ	291
а) Хорошо проводящие соли TCNQ с асимметричными катионами (291).	
б) Соли TCNQ с симметричными катионами (292).	
9. Существует ли параллопроводимость при пайерлсовском переходе	294
10. Заключение	295
Цитированная литература	297

1. ВВЕДЕНИЕ

Толчок к широкому исследованию квазиодномерных систем дала работа Литтла 1964 г.¹, предложившего реализовать высокотемпературную сверхпроводимость в одномерных системах. По замыслу Литтла, для этого необходимо синтезировать длинную линейную проводящую молекулу (остов) с боковыми легко поляризующимися отростками (поляризаторами). Поляризация связанных электронов боковых отростков электронами проводимости остова при благоприятных условиях может

привести к притяжению между электронами проводимости и в итоге — к сверхпроводимости. Поскольку к сверхпроводимости в этом случае приводил бы обмен электронными возбуждениями поляризаторов с большой частотой (экситонный механизм), то температура сверхпроводящего перехода в этом случае могла бы быть выше, чем при обычном фононном механизме.

При попытках реализовать эту идею выяснилось, что очень трудно создать достаточно длинную молекулярную систему с металлической проводимостью — все полученные до сих пор полимеры являются полупроводниками с довольно большой щелью. Поэтому внимание экспериментаторов привлекли те трехмерные кристаллы, в которых из-за особенности кристаллической структуры движение электронов является почти одномерным. Такие кристаллы, получившие название квазиодномерных, содержат набор параллельных проводящих нитей, и в принципе между этими нитями можно расположить специально подобранные хорошо поляризующие группы атомов. Системы такого типа содержат в себе все необходимые элементы модели Литтла, и в то же время трехмерность кристаллов дает возможность исследовать их обычными экспериментальными методами.

Несомненно, квазиодномерные кристаллы, необходимые для реализации экситонного механизма сверхпроводимости, должны обладать достаточно высокой проводимостью металлического или почти металлического типа, и поиск новых кристаллов ведется в первую очередь по этому признаку. Однако все известные нам пока квазиодномерные кристаллы являются диэлектриками при низких температурах. Это обстоятельство не является случайным.

Действительно, теоретические исследования одномерных электронных систем, начатые задолго до того, как кристаллы квазиодномерного типа были получены экспериментально, показали, что свойства одномерных электронных систем существенно отличаются от свойств кристаллов с двумерным или трехмерным движением. Следующие три утверждения характеризуют в достаточной степени всю специфику одномерных систем.

а) Одномерная металлическая система без учета кулоновского взаимодействия электронов неустойчива относительно такого изменения периода кристаллической решетки, которое расщепляет частично заполненную зону на полностью заполненную подзону и пустые подзоны (Пайерлс²). Другими словами, при понижении температуры в одномерном металле должны появиться искажения решетки с волновым числом, равным удвоенному фермиевскому импульсу.

б) В одномерной системе электронов с наполовину заполненной зоной одноэлектронные возбужденные состояния отделены от основного состояния щелью при сколь угодно слабом отталкивании электронов³. Это утверждение доказано для случая, когда взаимодействие электронов описывается в рамках гамильтониана Хаббарда. Однако нет оснований считать это утверждение несправедливым для реального кулоновского взаимодействия электронов. Таким образом, и кулоновское взаимодействие электронов приводит к диэлектрическому (моттовскому) переходу при понижении температуры.

в) Одноэлектронные состояния в одномерной системе локализованы при сколь угодно слабом хаотическом потенциале. Поэтому при низких температурах проводимость одномерной системы электронов в решетке с дефектами не может быть металлической^{4, 5}.

Все эти утверждения показывают, что по крайней мере по трем причинам одномерная система электронов может быть неметаллической при низких температурах.

Возникает вопрос, в какой степени все эти утверждения применимы к квазиодномерным кристаллам, в которых движение электронов не является строго одномерным. Ясно, что при рассмотрении какого-либо эффекта в квазиодномерных кристаллах мы получим качественно новые результаты, присущие одномерным системам, лишь в том случае, если кинетическая энергия движения электрона между нитями E_{\perp} намного меньше энергии, характерной для рассматриваемого эффекта (так, в случае пайерлсовского или моттовского перехода величина E_{\perp} должна быть много меньше соответствующей щели — пайерлсовской или моттовской). Ниже под квазиодномерными системами мы будем понимать лишь кристаллы, удовлетворяющие этому условию, ибо в противном случае мы имеем дело с обычными анизотропными трехмерными системами, и к ним утверждения а) — в) неприменимы.

Сейчас широко исследуются два класса соединений с достаточно высокой (при комнатных температурах) и анизотропной проводимостью — соли с переносом заряда на основе тетрацианхинодиметана (TCNQ)⁶ и плоско-квадратные комплексы переходных металлов (Pt, Ir) смешанной валентности, типичным представителем которых является соль $K_2Pt(CN)_4Br_{0.30} \cdot 3H_2O$ (KCP)^{6, 7}. Экспериментальные данные показывают, что основные свойства платиновых комплексов при низких температурах связаны с пайерлсовским переходом металла — диэлектрик, в то время как в солях тетрацианхинодиметана (TCNQ) (за исключением солей TCNQ с тетратиофульваленом (TTF) и тетратиотетрацепоном (TTT)) определяющую роль при низких температурах играет локализация электронов из-за их кулоновского отталкивания и неупорядоченности решетки.

Как в солях типа KCP, так и в солях TCNQ условие квазиодномерности выполняется почти для всех физически интересных явлений. По существу, популярность этих систем в настоящее время связана с тем, что в них можно наблюдать те качественно новые эффекты, которые присущи системе с одномерным движением электронов. Одним из таких эффектов является пайерлсовская нестабильность металлической одномерной системы, приводящая к структурному переходу металла — диэлектрик при понижении температуры. Настоящий обзор посвящен теории этого перехода и обсуждению экспериментальных его проявлений в квазиодномерных кристаллах. В настоящее время пайерлсовский характер перехода в солях TCNQ с TTF установлен с гораздо меньшей определенностью, чем в KCP. Поэтому основное внимание в этой статье будет уделено экспериментальным свойствам комплексов переменной валентности.

В заключение мы вернемся к обсуждению вопроса о возможности реализации экситонного механизма сверхпроводимости в квазиодномерных кристаллах, поскольку этот вопрос тесно связан с представлениями о пайерлсовской неустойчивости одномерных металлических систем.

2. СТРУКТУРА И АНИЗОТРОПИЯ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛАТИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ СМЕШАННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

а) Кристаллическая структура KCP. В комплексах платины атом Pt и четыре группы CN образуют плоскую структуру, показанную на рис. 1, а. В кристаллах эти плоские группы атомов $Pt(CN)_4$ образуют цепочки или колонки, одна из которых показана на рис. 1, б. Взаимное расположение цепочек $Pt(CN)_4$, щелочных атомов (K, Na, Rb), галогенов (Br, Cl) и молекул воды показано на рис. 2. Полной элементарной ячейке соответствует формула $K_4Pt(CN)_4Br_{0.30} \cdot 3H_2O$. Таким образом, заполнены только 50% узлов, доступных для K, и 60% узлов, доступных для Br, и расположение тех и других ионов согласно рентгеноструктурным

данным является случайным. В кристаллах КСР ионы Pt оказываются в среднем эквивалентными, однако на электроны этих ионов действует

хаотический потенциал неупорядоченно расположенных ионов Br и K.

Из десяти электронов платины два участвуют в связи с CN-группами и из оставшихся восьми d -электронов часть электронов (0,30) переходит на галогены. Формально ионы платины имеют заряд Pt^{2+} и Pt^{4+} , поэтому комплексы типа КСР называют комплексами смешанной валентности. В кристаллическом поле орбитальное вырождение d -уровней платины снимается, и новые уровни соответствуют орбиталиям, которые являются суперпозициями пяти атомных волновых функций d -уровня

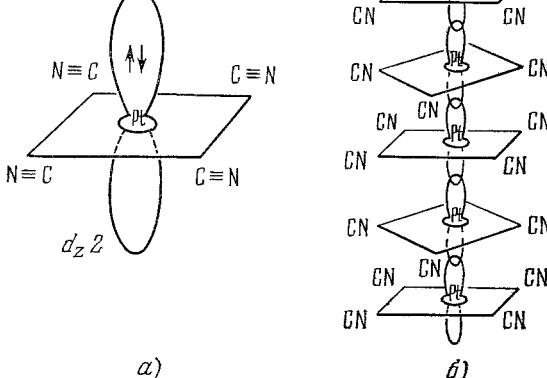


Рис. 1. Пространственное расположение атома Pt и групп CN в комплексе $K_2Pt(CN)_4$ и цепочка из этих комплексов в кристалле.

(d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$), являющихся собственными функциями оператора проекции орбитального момента. По данным для магнитного циркулярного дихроизма растворов $K_2Pt(CN)_4$ энергии орбиталей можно расположить в последовательности $b_{2g}(d_{xy}) < e_g(d_{xz}, d_{yz})$, $a_{1g}(d_{z^2}) < b_{1g}(d_{x^2-y^2})$ (координата z направлена перпендикулярно к плоскости комплекса, индексы b_{2g} , e_g и т. д. указывают, какие неприводимые представления группы симметрии кристалла реализуют волновые функции — орбитали данного уровня; в скобках после индексов указано, каким суперпозициям атомных функций соответствует орбитали). Уход части электронов из d_{z^2} -зоны на галогены приводит к появлению дырок в этой зоне. Выше зоны d_{z^2} расположена зона, соответствующая орбитали b_{2g} иона Pt и зона $b_{1g}(d_{x^2-y^2})$. Таким образом, в комплексах смешанной валентности частичное заполнение зоны d_{z^2} может привести к металлическим свойствам кристаллов. Измерения ЭПР, которые

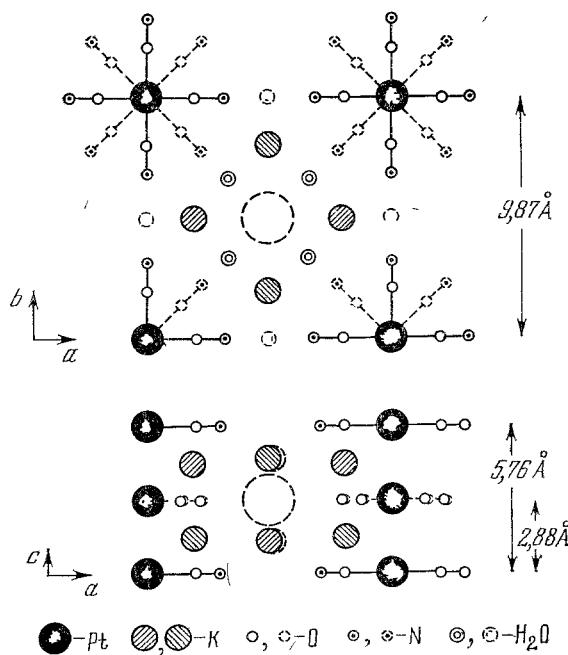


Рис. 2. Элементарная ячейка КСР спроектированная на c - и b -оси.

мы более подробно обсудим ниже (гл. 6), подтверждают представление о том, что электронные свойства КСР связаны с носителями в зоне d_{2z} .

Квазиодномерность движения дырок зоны d_{2z} определяется двумя факторами. Во-первых, орбитали d_{2z} , как это видно из рис. 1, направлены вдоль цепочки ионов Pt и они обеспечивают хорошее перекрытие соседних ионов в цепочке, но не ближайших ионов Pt соседних колонок. Во-вторых, расстояние между соседними ионами Pt в цепочке c ($c = 2,89 \text{ \AA}$) лишь ненамного превышает расстояние между ближайшими ионами в металлической пластине ($2,77 \text{ \AA}$). В то же время большое расстояние между соседними цепочками платины a ($a = 9,87 \text{ \AA}$) приводит к очень слабому перекрытию электронных волновых функций соседних проводящих цепочек.

Согласно этим простейшим зонным представлениям можно ожидать, что КСР будет проявлять все свойства квазиодномерного металла. Оптические измерения показывают, что при частотах $\hbar\omega > 0,4 \text{ эв}$ электроны КСР действительно ведут себя как одномерный электронный газ. Электропроводимость КСР при комнатной температуре также оказывается высокой (до $300 \text{ см}^{-1} \text{ом}^{-1}$) и сильно анизотропной. Однако при низких температурах и низких частотах КСР является диэлектриком.

б) Оптические свойства КСР. Измерения отражательной способности КСР в поляризованном свете при комнатной температуре проведены сейчас в диапазоне частот от $\hbar\omega = 0,001 \text{ эв}$ до 6 эв ⁹⁻¹². Результаты измерений показаны на рис. 3. Для света, поляризованного перпендикулярно к проводящей оси, коэффициент отражения R_{\perp} мал, постоянен

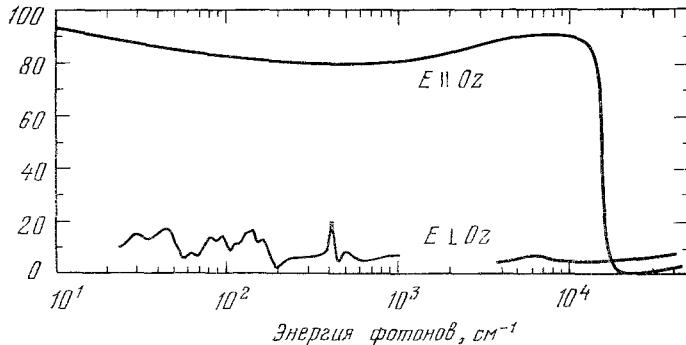


Рис. 3. Отражательная способность КСР для света, поляризованного параллельно и перпендикулярно к проводящей c -оси (при комнатной температуре¹²).

в диапазоне видимого света и отражает структуру фононного спектра в инфракрасном диапазоне. Такое поведение коэффициента отражения характерно для диэлектрика. Зависимость коэффициента R_{\parallel} от частоты для света, поляризованного вдоль проводящей оси, содержит характерный плазменный край в видимом свете. Зависимости $R_{\perp}(\omega)$ и $R_{\parallel}(\omega)$ дают возможность определить $\epsilon_{\perp}(\omega)$ и $\epsilon_{\parallel}(\omega)$. В диапазоне $\hbar\omega > 0,4 \text{ эв}$ получаем

$$\epsilon_{\parallel}(\omega) = \epsilon_{\infty} \left\{ 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega [\omega + (i/\tau)]} \right\}, \quad \epsilon_{\perp}(\omega) = 2,25, \quad \epsilon_{\infty} = 2,1, \quad \omega_p^2 = 4\pi e^2 N_e / m_e \epsilon_{\infty}, \quad (1)$$

где ω_p — плазменная частота ($2,88 \text{ эв}$), m_e — масса свободного электрона, N_e — концентрация электронов, τ — время соударений, равное примерно $3,2 \cdot 10^{-15} \text{ сек}$, и ϵ_{∞} — вклад в диэлектрическую постоянную электронов

внутренних оболочек. Величина N_e соответствует концентрации электронов в зоне d_{z2} , т. е. $N_e = 1,7N_a$, где N_a — концентрация атомов Pt. Таким образом, электроны d_{z2} дают вклад точно такой же, как и свободные электроны. В то же время движение электронов между цепочками не проявляется до частоты $\hbar\omega \approx 6$ эв.

Отметим, что столь резкая анизотропия частотной зависимости диэлектрической постоянной приводит к своеобразной частотной и угловой зависимости коэффициента отражения¹³⁻¹⁵. Так, в случае, когда проводящие нити перпендикулярны к поверхности кристалла и вектор электрического поля параллелен плоскости падения, в зависимости $R(\omega)$ имеется пик на плазменной частоте, если направление распространения света не совпадает с нормалью к поверхности кристалла.

При частотах $\hbar\omega < 0,4$ эв зависимость $R_{||}(\omega)$ показывает, что поведение электронов перестает быть металлическим. Действительно, используя дисперсионное соотношение Крамерса — Кронига, можно получить из $R_{||}(\omega)$ действительную и мнимую части диэлектрической постоянной $\epsilon_{||}^{(1)}(\omega)$ и $\epsilon_{||}^{(2)}(\omega)$. При $\omega \rightarrow 0$ реальная часть диэлектрической постоянной стремится к постоянной величине, а не к $(-\infty)$, как это должно быть по теории Друде для свободных электронов. Измерения, проведенные при $4,2^{\circ}\text{K}$ на частоте 10^{10} Гц, дали значение $\epsilon_{||}^{(1)} \approx 10^3$ при этой температуре¹⁶. В мнимой части есть пик на частоте около $\hbar\omega \approx 0,14$ эв, и затем $\epsilon_{||}^{(2)}(\omega)$ растет с уменьшением ω . По-видимому, этот пик связан с переходом из $5d_{z2}$ -зоны в зону $6p_z$. Если это предположение верно, то нижний край зоны $6p_z$ находится выше энергии Ферми примерно на $0,14$ эв, и при частотах выше $0,4$ эв вклад в ω_p^2 дают переходы внутри d_{z2} -зоны и межзонные переходы $5d_{z2}$ — $6p_z$. Если предположить также, что матричные элементы

переходов во все другие зоны малы, а энергии возбуждения внутренних электронов больше 6 эв, то такая зонная картина находится в соответствии с тем фактом, что для частот $\hbar\omega$ от $0,4$ эв до 6 эв оптические свойства связаны с электронами d_{z2} -зоны, и эти электроны ведут себя как свободные. Эта интерпретация пика при $0,14$ эв является лишь одной из возможных и подробное обсуждение других представлений об этом пике дано в обзорах^{8, 104}.

в) Анизотропия проводимости и переход металл — диэлектрик. В первых работах была получена зависимость от температуры электропроводности вдоль цепочек $\sigma_{||}^{8, 16}$. Позднее удалось измерить также зависимость σ_{\perp} и отношения $\sigma_{||}/\sigma_{\perp}$ от температуры на одном и том же кристалле¹⁷. Результаты измерений представлены на рис. 4. Анизотропия $\sigma_{||}/\sigma_{\perp}$ меняется от $5 \cdot 10^4$ при комнатной температуре до $2,5 \cdot 10^3$ при 30°K . Из температурной зависимости электропроводности хорошо

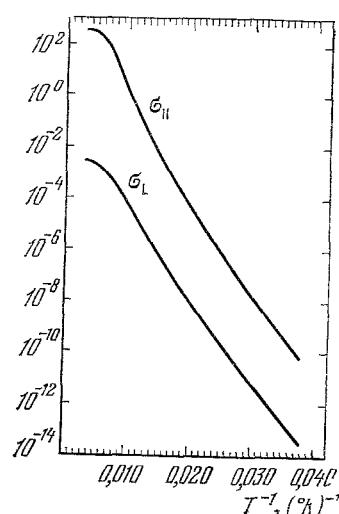


Рис. 4. Электропроводность ($\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$) КСР, параллельная и перпендикулярная c -оси¹⁷.

виден переход в диэлектрическое состояние при понижении температуры ниже 200°K . Выше 200°K электропроводность практически не зависит от температуры.

Температурная зависимость термоэлектрических свойств КСР и соли $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Cl}_{0,3} \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$ исследована в работах^{5, 18, 19}. Федутин¹⁹ обнаруж-

жил в этих солях резкую анизотропию в температурной зависимости коэффициента Зеебека. В КСР в области выше 200 °К коэффициент Зеебека вдоль цепочек $\alpha_{||}$ примерно постоянен, мал по величине ($\approx 1 \text{ мкв/}^{\circ}\text{К}$) и положителен по знаку, что указывает на дырочную проводимость в соответствии с зонными представлениями. Ниже 200 °К коэффициент $\alpha_{||}$ меняет знак и быстро растет по абсолютной величине при понижении температуры. Такая температурная зависимость $\alpha_{||}$ подтверждает существование перехода металл — диэлектрик для движения электронов вдоль цепочек. В то же время коэффициент Зеебека в направлении, перпендикулярном к цепочкам, остается малым ($\approx 3 \text{ мкв/}^{\circ}\text{К}$) и положительным по знаку в области температуры от 300 до 85 °К. Такая зависимость α_{\perp} от температуры указывает на прыжковый характер движения электронов между цепочками.

Таким образом, электрические и оптические измерения показывают, что при высоких температурах и на больших частотах электроны в КСР действительно представляют собой квазиодномерную металлическую систему. В то же время согласно этим измерениям основное состояние кристалла, несомненно, является диэлектрическим, и при понижении температуры в КСР происходит переход металл — диэлектрик.

Исследования эффекта Мёссбауэра показали, что электроны проводимости при низких температурах делокализованы на ионах Pt так, что максимальные вариации электронной плотности на различных ионах Pt намного меньше, чем один электрон на центре⁷. Эти измерения исключают переход к диэлектрическому состоянию с сильно локализованными электронами (моттовский переход²⁰ или образование полярона малого радиуса). После экспериментов по диффузному рассеянию рентгеновских лучей стало ясно, что основные свойства КСР при низких температурах должны быть связаны с пайерлсовским переходом²¹. Эти эксперименты показали, что в цепочках Pt видна та сверхструктура, которая предсказывается теорией пайерлсовской неустойчивости. Так, в соли $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_{0,30} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ период сверхрешетки оказывается равным шести расстояниям Pt — Pt, а в соли $\text{Rb}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_{0,23} \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ — восьми расстояниям с. Эти периоды точно соответствуют величине $2k_F$ (k_F — фермиевский импульс электронов), так как электронная зона d_{z^2} заполнена примерно на $5/6$ в КСР и на $7/8$ в соли с Rb. Мы вернемся к подробному анализу этих экспериментальных данных после рассмотрения теории пайерлсовского перехода.

3. ТЕОРИЯ ПАЙЕРЛСОВСКОГО ПЕРЕХОДА В ОДНОМЕРНОЙ СИСТЕМЕ В СТАТИЧЕСКОМ ПРИБЛИЖЕНИИ

а) Приближение молекулярного поля. Как уже было отмечено во введении, одномерный металл без учета кулоновского отталкивания электронов при достаточно низких температурах неустойчив относительно такого искажения кристаллической решетки, которое переводит систему в диэлектрическое состояние, т. е. искажения с волновым числом, равным $2k_F$. Это искажение появляется при температуре T_p , которая является точкой фазового перехода второго рода. Покажем, что таким образом сформулированное утверждение справедливо в приближении молекулярного поля²²⁻²⁴. В рамках этого приближения рассматривается статическое искажение решетки только с одним волновым числом и игнорируется вся динамика решетки. Другими словами, свободная энергия системы минимизируется по координатам равновесного положения ионов, а колебания ионов около положения равновесия (т. е. фононы) не рассматриваются.

Для описания движения электронов в поле ионов используем модель сильной связи²⁵. Применимость этой модели к квазидномерным системам оправдана тем, что перекрытие неближайших соседей цепочки всегда мало. Отметим, что модель сильной связи автоматически учитывает процессы переброса (т. е. периодичность решетки). Гамильтониан электронов тогда имеет вид

$$\mathcal{H} = \sum_{n, \sigma} \varepsilon_n a_{n\sigma}^* a_{n\sigma} + b_{n, n+1} (a_{n\sigma}^* a_{n+1, \sigma} + a_{n+1, \sigma}^* a_{n\sigma}), \quad (2)$$

где первый член есть энергия электрона на узлах n , а второй член описывает переходы электрона на соседние узлы, и $b_{n, n+1}$ — резонансный интеграл для узлов n и $n+1$ (мы ограничиваемся приближением одной зоны). Если все узлы эквивалентны и все междуузельные расстояния одинаковы, то $b_{n, n+1} = b$, величины ε_n можно положить равными нулю (изменив отсчет энергии), и спектр электронов имеет вид

$$E(k) = 2b \cos k, \quad k = \frac{2\pi n}{N} \quad (n = 0, \pm 1, \dots, \pm \frac{N}{2}), \quad (3)$$

где N — число узлов в решетке.

Рассмотрим простейший случай, когда в решетке имеется один внешний электрон на атом. Тогда ниже температуры T_p период решетки должен удвоиться. При удвоении смещение атома с номером n определяется зависимостью

$$u_n = (-1)^n u. \quad (4)$$

Для резонансных интегралов в решетке со смещениями (4) получаем $b_{n, n-1} = b_1$ и $b_{n, n+1} = b_2$, а спектр электронов имеет вид

$$E_{1,2}(k) = \pm \sqrt{b_1^2 + b_2^2 + 2b_1 b_2 \cos k}, \quad k = \frac{2\pi n}{N} \quad (n = 0, \pm 1, \dots, \pm \frac{N}{4}). \quad (5)$$

При малом искажении ($\Delta = |b_1 - b_2| \ll b$, $2b = b_1 + b_2$) выражение (5) можно записать в виде

$$E_{1,2}(k) = \pm \sqrt{\Delta^2 + 4b^2 \cos^2 k}, \quad k = \frac{2\pi n}{N} \quad (n = 0, \pm 1, \dots, \pm \frac{N}{4}). \quad (6)$$

Для зоны, заполненной наполовину, химический потенциал равен нулю, так как подзоны (5), (6) симметричны относительно энергии $E = 0$, и половина состояний лежит в области $E < 0$. Тогда свободная энергия (на один атом) электронов и решетки выражается через параметр u с помощью соотношения

$$F(u, T) = -T \sum_{i=1, 2; k} \ln (1 + e^{-E_i(k)/T}) + \frac{1}{2} \kappa u^2, \quad (7)$$

где κ — коэффициент упругости решетки относительно смещения (4), найденный без учета переходов электронов с центра на центр (вклад переходов электронов в упругость решетки определяется первым членом (7)). Покажем, что ниже температуры пайерлсовского перехода T_p минимум свободной энергии достигается при $u \neq 0$. Ясно, что T_p есть температура, при которой впервые появляется нетривиальное решение $u \neq 0$ уравнения

$$\lim_{u \rightarrow 0} \frac{\partial F(u, T)}{\partial u} = 0. \quad (8)$$

Найдем зависимость $F(u, 0)$ при $T = 0$. Из (7) получаем

$$F(u, 0) = -\frac{1}{N} \sum_k \sqrt{\Delta^2 + 4b^2 \cos^2 k} + \frac{1}{2} \kappa u^2. \quad (9)$$

Считая N большим, перейдем в (9) к интегрированию по k . Введем безразмерную константу g для электрон-решеточного взаимодействия с помощью соотношения $\kappa u^2 = \Delta^2/2\pi b g^2$. Тогда, считая параметром перехода не u , а Δ , получим

$$\begin{aligned} F(\Delta, 0) &= -\frac{1}{2\pi} \int_0^\pi \sqrt{\Delta^2 + 4b^2 \cos^2 k} dk + \frac{\Delta^2}{4\pi b g^2} = \\ &= -\frac{\Delta^2}{4\pi b} \left(\ln \frac{8b}{\Delta} + \frac{1}{2} \right) + \frac{\Delta^2}{4\pi b g^2}. \end{aligned} \quad (10)$$

Из (10) видно, что при малых Δ имеем $F(\Delta, 0) < 0$, т. е. меньшую свободную энергию дает нетривиальное решение

$$\Delta(0) = 8b e^{-1/g^2}. \quad (11)$$

Для T_p получаем из (8) уравнение, сходное с уравнением БКШ для критической температуры сверхпроводника ²⁶:

$$g^2 \int_0^{2b} \frac{de}{\sqrt{1 - (e/2b)^2}} \cdot \frac{\text{th}(e/2T)}{e} = 1. \quad (12)$$

Уравнения (6) и (9) — (12) справедливы, если $T_p \ll b$, т. е. при $g^2 \ll 1$. Далее мы будем рассматривать лишь такие системы, в которых это условие выполнено. Уравнение (12) отличается от уравнения БКШ пределом интегрирования по энергии (полуширина зоны $2b$, а не дебаевская частота ω_D) и множителем $[1 - (e/2b)^2]^{-1/2}$. Этот множитель описывает плотность электронных состояний в приближении сильной связи, и его появление в (12) связано с тем, что вклад в пайерлсовскую неустойчивость дает вся электронная зона, в то время как в сверхпроводнике взаимодействие электронов с фононами отлично от нуля лишь в интервале энергий порядка ω_D около поверхности Ферми, и $\omega_D \ll 2b$. В этом узком интервале энергий плотность состояний можно считать постоянной. Поскольку $\omega_D \ll 2b$, а константы взаимодействия, определяющие пайерлсовскую неустойчивость и сверхпроводимость, совпадают (или примерно совпадают), то пайерлсовская неустойчивость, вообще говоря, оказывается эффектом более сильным, чем сверхпроводимость. Для T_p получаем из (12)

$$T_p = \frac{8\gamma b}{\pi} e^{-1/g^2}, \quad (13)$$

где $\ln \gamma = C$ — постоянная Эйлера. Отношение $\Delta(0)/T_p$ для пайерлсовского перехода оказывается таким же, как в теории БКШ. Аналогичные расчеты в рамках приближения молекулярного поля показывают, что при произвольном заполнении в точке пайерлсовской неустойчивости появляются статические искажения решетки с волновым числом, равным $2k_F$. Формулы для $\Delta(0)$ и T_p в случае произвольного числа электронов на центр p ($0 < p < 2$) получаются из формул (11) и (13) заменой в них величины b на $b \sin(\pi p/2)$ и величины g^2 на $g^2/2$, если p не близко к рациональной дроби n/m с малым знаменателем m , т. е. период пайерлсовского искажения несоизмерим с исходным периодом решетки. При малых отличиях p от единицы (при $|1 - p| \ll T_p/b$) более выгодным является удвоение периода (причина этого эффекта объяснена ниже в разделе б)

гл. 5; этот результат сообщил автору Ю. В. Копаев). При $m \geq 2$ эффекты соизмеримости играют меньшую роль, чем при удвоении периода, когда $m = 1$.

В приближении молекулярного поля ниже температуры T_p в спектре электронов появляется щель в соответствии с уравнением (6). Точка T_p является при этом рассмотрении точкой фазового перехода второго рода. Ясно, однако, что поскольку мы имеем дело с одномерной системой, то результаты приближения молекулярного поля существенно изменятся, если выйти за рамки этого приближения и учесть флуктуации в системе. Отметим, что в случае пайерлсовского перехода флуктуации параметра порядка есть смещение атомов из равновесных положений, т. е., по существу, учет флуктуаций есть учет фононов или, другими словами, учет динамики решетки.

б) Учет флуктуаций в рамках статического приближения Гинзбурга — Ландау. Влияние флуктуаций (или фононов) на пайерлсовский переход можно учесть, если использовать для расчета энергии электронов адиабатическое приближение. В этом приближении частота фононов принимается равной нулю, так как энергии большей части электронов намного превышают фононные энергии. Таким образом, в рамках адиабатического приближения можно считать, что смещения атомов не зависят от времени, а зависят только от координат, т. е.

$$u_n = \sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{n}} u_{\mathbf{q}}. \quad (14)$$

Определив одноэлектронные энергии в решетке со смещениями (14), можно выразить свободную энергию через величины $u_{\mathbf{q}}$. Ограничивааясь, как обычно, членами второго и четвертого порядка по $u_{\mathbf{q}}$ и вторыми производными по координатам, получим выражение типа функционала Гинзбурга — Ландау. Если ввести параметры с размерностью энергии $\Delta_{\mathbf{q}} = g u_{\mathbf{q}} (2\pi b \kappa)^{1/2}$, то свободная энергия, связанная с искажением $u_{\mathbf{q}}$, при $2k_F \neq \pi$ имеет вид

$$F(\Delta_{\mathbf{q}}) = \alpha(T) |\Delta_{\mathbf{q}}|^2 + \beta |\Delta_{\mathbf{q}}|^4 + \tilde{\gamma} (q - 2k_F)^2 |\Delta_{\mathbf{q}}|^2, \quad (15)$$

где коэффициенты α , β , $\tilde{\gamma}$ вычислены в приближении молекулярного поля, и $\alpha(T)$ обращается в нуль при $T = T_p$ в соответствии с теорией Гинзбурга — Ландау. Коэффициенты разложения свободной энергии по $\Delta_{\mathbf{q}}$ найдены в²⁷, и с точностью до численных множителей $\alpha(T) \sim (T - T_p)/b T_p^2$, $\beta \sim 1/b T_p^2$, $\tilde{\gamma} \sim b/T_p^2$.

В рамках функционала Гинзбурга — Ландау в одномерном случае все термодинамические функции вычисляются точно²⁸. Такая процедура для пайерлсовского перехода была проделана Ли, Райсом и Андерсоном²⁷ в модели исходной электронной зоны с постоянной плотностью состояний. Их расчеты показали, что, строго говоря, дальний порядок в системе отсутствует при любой конечной температуре, так как корреляционная функция спадает с расстоянием x экспоненциально:

$$\langle \Delta(x) \Delta(0) \rangle = \langle \Delta^2 \rangle \exp[-x \xi^{-1}(T)] \cos 2k_F x. \quad (16)$$

Результат (16) связан с тем, что дальний порядок в одномерной системе, описываемой действительным параметром порядка, нарушается, если хотя бы в одной точке амплитуда параметра порядка из-за флуктуаций может обратиться в нуль. Обращение в нуль в одной точке амплитуды действительного параметра порядка требует конечной энергии, и при

$T \neq 0$ для преодоления соответствующего потенциального барьера достаточно тепловых флуктуаций. Но при $T < T_p/4$ корреляционная длина становится очень большой и экспоненциально растет с понижением температуры, поэтому можно считать, что в области температур ниже $T_p/4$ в системе появляется пайерлсовская сверхрешетка. С помощью корреляционной функции (16) можно рассчитать электронный спектр системы, используя приближенное выражение, связывающее однозадачную гриновскую функцию с фурье-образом $D(q)$ корреляционной функции $\langle \Delta(x) \Delta(0) \rangle$:

$$G^{-1}(k, \omega) = \omega - E(k) - \sum_q D(q) [\omega - E(k+q) + i\delta]^{-1}. \quad (17)$$

Результаты расчетов показывают, что в системе есть не щель, а провал в плотности состояний. Лишь при температурах $T < T_p/4$ плотность состояний приближается к той, которая получается в приближении молекулярного поля (рис. 5). В количественном отношении статическое приближение Гинзбурга — Ландау является точным при $\omega_D \ll T_p$ и, как мы увидим ниже, для КСР это условие выполнено, так как $\omega_D/T_p \ll 0,25$. Однако точность вычисления однозадачных функций Грина с помощью приближения (17) оценить труднее. Можно показать лишь, что выражение (17) становится точным в пределе $\xi^{-1}(T) \rightarrow 0$, т. е. при $T < T_p/4$.

4. ВЛИЯНИЕ ТРЕХМЕРНЫХ ЭФФЕКТОВ НА ПАЙЕРЛСОВСКИЙ ПЕРЕХОД В КВАЗИОДНОМЕРНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Выше при рассмотрении пайерлсовского перехода мы не учитывали взаимодействие между смещениями атомов разных цепочек. Ясно, что с учетом этого взаимодействия параметр порядка пайерлсовского перехода приобретает трехмерный характер. К взаимодействию смещений атомов разных цепочек приводят кулоновские силы и перекрытие электронных волновых функций разных цепочек (переходы электронов между цепочками); мы рассмотрим эти два эффекта отдельно.

а) Кулоновское взаимодействие электронов. Поскольку мы считаем, что в исходной решетке (решетка без искажений) все узлы эквивалентны, то все они являются и нейтральными, так как электронная плотность на них одинакова. Кулоновские силы появляются, если искажение решетки приводит к неэквивалентности узлов и к соответствующему перераспределению зарядов вдоль цепочки. Как было отмечено Барисичем²⁵, такое перераспределение происходит, если смещение атомов не соответствует точному удвоению периода решетки. (см. дополнение при корректуре 1 на стр. 305). Действительно, кинетическая энергия межатомного движения электрона будет

8 УФН, т. 115, вып. 2

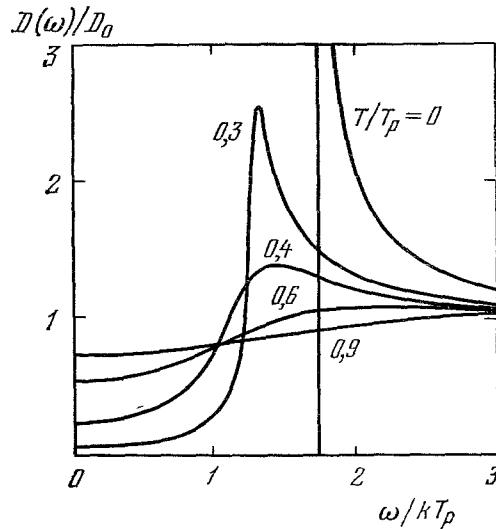


Рис. 5. Плотность электронных состояний $D(\omega)$ в статическом приближении Гинзбурга — Ландау, нормированная на металлическую плотность состояний D_0 . Величина ω — отклонение энергии от фермиевской. Кривая $T/T_p = 0$ соответствует приближению молекулярного поля²⁷.

понижена, если электроны частично перейдут на те узлы, которые расположены ближе друг к другу, так как для таких узлов резонансные интегралы больше. На ионах, расположенных близко друг к другу, появляется избыточная электронная плотность, и область сгущения ионов оказывается заряженной отрицательно, а область разрежения — положительно. По порядку величины вариация зарядовой плотности $\delta\bar{\rho} \sim \Delta/b$. Таким образом, пайерлсовское смещение ионов решетки с $2k_F \neq \pi$ приводит к появлению в основном состоянии волны зарядовой плотности. Ниже мы увидим, что с этим эффектом связаны все те особенности поведения пайерлсовского диэлектрика в электрическом поле, которые отличают его от обычных диэлектриков. Поскольку характерное время перераспределения электронов определяется плазменной частотой $\omega_p \gg \omega_D$, то можно считать, что смещения $u_{m,n}$ узлов n на цепочках m (решетка цепочек является двумерной, координата цепочки определяется целыми числами $m = m_x, m_y$) приводят к мгновенному появлению зарядов $\rho_{m,n}$ на узлах (m, n) .

При рассмотрении этого эффекта в металлическом состоянии квазиодномерных кристаллов существенно, что в них, как и в квазиодномерных кристаллах (см. ^{28, 29}), есть экранирование кулоновского потенциала, даже если не принимать во внимание переходы электронов между цепочками. Действительно, в квазиодномерных кристаллах перераспределение заряда на цепочке и связанное с ним электрическое поле вызывают поляризацию соседних цепочек, и эта поляризация приводит к экранированию электрического поля на больших расстояниях и уменьшению энергии электрического поля, вызванного пайерлсовской деформацией.¹

Последовательные расчеты влияния кулоновского взаимодействия на пайерлсовский переход в квазиодномерной системе пока не проведены. Однако можно указать на один качественный эффект, к которому приводит кулоновское взаимодействие ^{25, 31}. Ясно, что энергия электрического поля, связанного с пайерлсовской деформацией, минимальна, если смещения ионов соседних цепочек происходят в противофазе. Следовательно, взаимодействие электронов должно приводить к соответствующим корреляциям в смещениях ионов соседних цепочек, и такие корреляции действительно были обнаружены при исследованиях диффузного рентгеновского рассеяния и рассеяния нейтронов в КСР ^{31, 32} в области ниже 120 °К (гл. 6).

В рамках статического приближения Гинзбурга — Ландау учет кулоновского взаимодействия (как и всех других трехмерных эффектов) сводится к тому, что смещения и характеризуются трехмерным импульсом $(k, q) = (k_x, k_y, q)$, а в выражении для свободной энергии необходимо добавить слагаемое, учитывающее взаимодействие волн заряженной плотности на разных цепочках. Энергия взаимодействия волн зарядовой плотности на соседних нитях m и m' равна $Q_1 \Delta_m \Delta_{m'}/b^2$, где Q_1 — кулоновское взаимодействие (на один атом) волн зарядовой плотности $e \cos(2k_F n)$ соседних нитей. По порядку величины $Q_1 = C_1 e^2/r_\perp$, где r_\perp — расстояние между нитями, и параметр C_1 зависит от $2k_F$, r_\perp и ϵ_\perp ($C_1 \rightarrow 0$ для $2k_F \rightarrow \pi$). Ограничивааясь учетом взаимодействия только ближайших нитей, получим для свободной энергии выражение

$$F(\Delta_{k,q}) = \alpha (T) |\Delta_{k,q}|^2 + \beta |\Delta_{k,q}|^4 + \\ + [\tilde{\gamma}(q - 2k_F)^2 + \delta(2 + \cos k_x + \cos k_y)] |\Delta_{k,q}|^2, \quad (18)$$

где $\delta = \delta_0 \sim Q_1/b^2$.

б) Переходы электронов между цепочками. Если мы учтем перекрытие электронных волновых функций разных цепочек и зависимость этого перекрытия от смещений атомов, то получим, по

существу, анизотропную трехмерную систему. Структурный переход пайерлсовского типа должен наблюдаться и в трехмерном кристалле, если выполняется условие симметрии электронного спектра

$$E(\mathbf{k}) - \varepsilon_F = -E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) + \varepsilon_F, \quad (19)$$

где \mathbf{q} — некоторый выделенный вектор. В системе с электронным спектром (19) при понижении температуры появляется пайерлсовская деформация с волновым вектором \mathbf{q} ^{25, 33-35}, и в кристалле появляется волна зарядовой плотности. Однако, в отличие от чисто одномерной системы, в трехмерном кристалле такая деформация приводит к появлению энергетической щели на поверхности Ферми лишь для направлений, перпендикулярных к вектору \mathbf{q} . Поэтому ниже точки структурного перехода трехмерный металл остается металлом или становится полуметаллом *). В квазиодномерном кристалле энергетическая щель на поверхности Ферми для движения электронов между цепочками также может отсутствовать, однако из-за малого перекрытия волновых функций соседних цепочек проводимость между цепочками будет ничтожной (по-видимому, в большинстве известных сейчас квазиодномерных кристаллах она является прыжковой). Поэтому ниже точки пайерлсовского перехода квазиодномерный кристалл становится диэлектриком. С учетом переходов электронов между ближайшими ионами платины соседних цепочек спектр электронов в КСР имеет вид

$$E(\mathbf{k}) = 2b \cos q + 2b_1 (\cos k_x + \cos k_y), \quad (20)$$

где b_1 — резонансный интеграл перехода между ближайшими ионами соседних цепочек (см. структуру КСР на рис. 2). Спектр (20) обладает свойствами симметрии (19), если $\mathbf{q} = (\pi, \pi, 2k_F)$. Таким образом, переходы электронов между цепочками, как и кулоновское взаимодействие электронов, приводят к трехмерным корреляциям пайерлсовских искажений цепочек, и в случае КСР эти корреляции таковы, что смещения соседних цепочек сдвинуты по фазе на π .

Учет переходов электронов между неближайшими ионами соседних цепочек (по диагонали) приводит к нарушению условия (19) и такие переходы подавляют пайерлсовскую нестабильность³⁴. Если обозначить через b_2 резонансный интеграл межцепочечных переходов, нарушающих условие (19), то температура пайерлсовской нестабильности понижается в меру малости отношения b_2/T_p (в приближении молекулярного поля). Однако в квазиодномерных кристаллах этим эффектом всегда можно пренебречь, так как в них $b_1 \ll T_p$ (по определению квазиодномерности), и $b_2 \ll b_1$.

Ясно, что в случае спектра (20) взаимодействие нитей в функционале Гинзбурга — Ландау будет иметь точно такой же вид (18), как и для кулоновского взаимодействия ближайших нитей, но с $\delta = \delta_b \sim b_1/T_p^2$. Поэтому оба эти эффекта можно учесть в рамках функционала (18) с $\delta = \delta_Q + \delta_b$.

в) Влияние взаимодействия нитей на вид перехода. Мы рассмотрим теперь вопрос о том, при какой величине взаимодействия нитей флуктуации в системе перестают носить одномерный характер. В рамках статического приближения Гинзбурга — Ландау этот вопрос можно решить, вычислив корреляционную функцию $\langle \Delta_{m, n} \Delta_{0, 0} \rangle$ для параметра порядка $\Delta_{m, n}$. Взяв для свободной энергии Гинзбурга —

*) Отметим, что структурные переходы такого типа обнаружены в слоистых соединениях дихалькогенидов³⁶.

Ландау выражение (18), ограничиваясь квадратичными членами по $\Delta_{m,n}$ и проводя вычисления, аналогичные проделанным Райсом³⁷, получаем для $T < T_p$

$$\begin{aligned} \Delta_{m,n} &= \Psi_{m,n} e^{i\pi(m_x+m_y)} \cos(2k_F n), \\ \langle \Psi_{m,n}^2 \rangle &= \Psi_0^2 + \frac{T}{2N} \sum_{k,q} \frac{1}{-2\alpha(T) + \tilde{\gamma}q^2 + \delta(2 + \cos k_x + \cos k_y)}, \end{aligned} \quad (24)$$

где $\Psi_0^2 = a/\beta$ — среднее значение амплитуды параметра порядка $\Delta_{m,n}$, в приближении молекулярного поля, N — полное число узлов в системе и $\alpha(T_p) = 0$. Флуктуации малы, если

$$\langle \Psi_{m,n}^2 \rangle - \Psi_0^2 \ll \Psi_0^2, \quad (22)$$

и в этом случае можно пользоваться приближением самосогласованного поля. Из (21) получаем

$$\langle \Psi_{m,n}^2 \rangle / \Psi_0^2 - 1 = \begin{cases} T\beta/\alpha \sqrt{\alpha\gamma} \sim \tau^{-3/2}, & \delta \ll \alpha, \\ T\beta/\alpha \sqrt{\delta\gamma} \sim 1/\tau \sqrt{\delta b}, & \delta \gg \alpha, \end{cases} \quad (23)$$

где $\tau = (T_p - T)/T_p$ и T_p — температура перехода с учетом взаимодействия нитей в приближении молекулярного поля. Поскольку $\delta = \delta_Q + \delta_b$, то параметр δ/α , определяющий роль флуктуаций, по порядку величины равен $Q_1/b + b_1 b/T_p^2$. При пайерлсовском переходе кулоновское взаимодействие зарядов внутри нити $Q_0 < b$ (в противном случае происходит не пайерлсовский, а моттовский переход). Поскольку $Q_1 < Q_0$, то степень подавления флуктуаций определяет в основном параметр перехода электронов между нитями b_1 *).

В квазидиодномерных кристаллах ($b_1 \ll T_p$) при $b_1 \gg T_p^2/b$ флуктуации существенны лишь в очень малой окрестности точки перехода, приближение молекулярного поля применимо почти во всей области температур, и термодинамика пайерлсовского перехода носит, по существу, трехмерный характер. Отметим, что физическая интерпретация условия малости флуктуаций довольно проста. Действительно, условие $b_1 \gg T_p^2/b$ сводится к требованию, чтобы на характерной корреляционной длине вдоль нити $\xi_0 = b/T_p$ (ξ_0 выражено в единицах межатомного рассеяния) полное взаимодействие нитей $b_1 \xi_0$ было бы много больше температуры.

При $b_1 \ll T_p^2/b$ флуктуации существенны уже во всей области температур выше и ниже T_p . Естественно ожидать, что в этой ситуации результаты Ли, Райса и Андерсона²⁷, полученные для чисто одномерной системы, будут применимы также для описания тех физических величин квазидиодномерных кристаллов, которые относятся к одной нити, и требуются лишь дополнительные исследования для решения вопроса о корреляциях смещений на разных нитях. Это представление оказывается в основном верным, хотя некоторые уточнения к нему необходимы.

Дело в том, что дальний порядок в трехмерной системе с действительным параметром порядка устанавливается, по-видимому, при любой сколь угодно малой величине δ (в одномерной системе его нет ни при какой температуре). Зависимость температуры перехода T_3 , при которой появляется дальний порядок, от δ в этом случае можно получить в рамках статического функционала Гинзбурга — Ландау с помощью метода самосогласованного поля для учета взаимодействия цепочек (аналогичный

*) В случае прыжкового характера движения электрона между нитями b_1 нужно заменить на \hbar/τ_{\perp} , где τ_{\perp} — время перескока электрона между соседними нитями.

метод был использован Ефетовым и Ларкиным³⁸ при рассмотрении температуры сверхпроводящего перехода в квазиодномерных системах при малом взаимодействии нитей). Возьмем функционал Гинзбурга—Ландау

$$F(\Delta_m, n) = \sum_m [F_m + \sum_{m'} \delta_{m, m'} \Delta_{m, n} \Delta_{m', n}], \quad (24)$$

где свободная энергия F_m нити m определяется выражением (18) с $\delta = 0$. Вычислим среднее значение параметра порядка

$$\langle \Delta_{m, n} \rangle = \int \Delta_{m, n} e^{-F/T} D\Delta_{m, n} / \int e^{-F/T} D\Delta_{m, n}, \quad (25)$$

используя приближение самосогласованного поля по взаимодействию нитей

$$F(\Delta_m, n) = \sum_m [F_m + \sum_{m'} \delta_{m, m'} \Delta_{m, n} \langle \Delta_{m', n} \rangle]. \quad (26)$$

Тогда из (26) получим для T_3

$$\langle \Delta_{0, 0} \rangle = \frac{\delta}{T} \sum_n \langle \Delta_{0, 0} \Delta_{0, n} \rangle \langle \Delta_{0, n} \rangle, \quad \delta = \sum_{m'} \delta_{m, m'}. \quad (27)$$

Подставляя корреляционную функцию смещений вдоль цепочки (16), получим при $2k_F \neq \pi$ (см. дополи. при корр. 2 на стр. 305)

$$\langle \delta/2T_3 \rangle \langle \Delta^2 \rangle \xi(T_3) = 1. \quad (28)$$

Поскольку $\xi(T)$ экспоненциально растет с приближением температуры T к $T_p/4$, то температура появления дальнего порядка T_3 близка к $T_p/4$. Но при $b\delta \ll 1$ флуктуации смещений атомов остаются большими во всей области температур $T \lesssim T_p$. Это означает, что в корреляционной функции

$$\langle \Psi_{m, n} \Psi_{0, 0} \rangle = \Psi_0^2 + K(m, n) \quad (29)$$

отношение $\Psi_0^2/K(0, 0) \sim 1$ при $b\delta \sim 1$ и $\Psi_0^2/K(0, 0) \ll 1$ при $b\delta \ll 1$. Спад $K(m, n)$ при $m = 0$ и росте n происходит не быстрее, чем в чисто одномерном случае, и корреляционная длина для функции $K(m, n)$ вдоль цепочек $\xi_{\parallel} \geq \xi(T)$. Корреляции между цепочками, определяемые функцией $K(m, n)$ с $m \neq 0$, появляются, как и дальний порядок, при температуре $\sim T_3$. Действительно, именно в этой области температур взаимодействие цепочек на корреляционной длине вдоль нити $\delta \langle \Delta^2 \rangle \xi(T)$ становится сравнимым с температурой T . Однако при $b\delta \ll 1$ корреляционная длина ξ_{\perp} функции $K(m, n)$, по-видимому, не становится большой ни при какой температуре (при $T \rightarrow 0$ необходимо учитывать квантовые флуктуации).

Таким образом, в зависимости от величины параметра $b_1 b/T_p^2$ в квазиодномерных кристаллах мы имеем дело либо с почти трехмерным либо с почти одномерным пайерлсовским переходом. Во втором случае энергетическая щель, далекие корреляции смещений вдоль нити и корреляции между нитями практически незаметны выше точки $T_3 \approx T_p/4$, и затем резко возрастают ниже этой температуры. В первом случае мы имеем обычное постепенное нарастание этих характеристик при понижении температуры ниже T_p .

5. ИЗМЕНЕНИЯ В ОДНОМЕРНОЙ СИСТЕМЕ ФОНОНОВ И ЭЛЕКТРОНОВ ПРИ ПАЙЕРЛСОВСКОМ ПЕРЕХОДЕ

а) Г а м и л ь т о н и а н Ф р ё л и х а. Даже оставаясь в рамках статического приближения молекулярного поля, можно прийти к выводу, что при пайерлсовском переходе происходит существенная перестройка фононного спектра в области квазимпульсов порядка $2k_F$, т. е. в области

$q \approx \pi$ для наполовину заполненной зоны. Действительно, появляющееся ниже T_p макроскопическое смещение атомов из положения равновесия эквивалентно конденсации фононов с волновым числом $2k_F$. Однако такая конденсация возможна только в том случае, если при приближении температуры T к T_p частота фононов с волновым числом $2k_F$ стремится к нулю. Таким образом, при пайерлсовском переходе из-за электрон-фононного взаимодействия перестраивается не только электронная, но и фононная система. Поэтому для последовательного рассмотрения пайерлсовского перехода необходимо ввести гамильтониан, описывающий электроны, фононы и их взаимодействие, т. е. гамильтониан Фрёлиха.

В модели сильной связи можно считать, что при смещении ионов из положений равновесия меняются только резонансные интегралы b_n, b_{n+1} . Тогда гамильтониан электронов с учетом движения ионов имеет вид

$$\mathcal{H} = \sum_{n, \sigma} \left\{ [b + b' (u_{n+1} - u_n)] (a_{n+1, \sigma}^+ a_{n\sigma} + a_{n\sigma}^+ a_{n+1, \sigma}) + \right. \\ \left. + \frac{1}{8} \kappa (u_{n+1} - u_n)^2 + \frac{1}{2} M (\dot{u}_n)^2 \right\}, \quad (30)$$

где b' — производная от резонансного интеграла по межатомному расстоянию, и M — масса ионов. Переходя, как обычно, к фононному представлению

$$u_n = \sum_q \sqrt{\frac{\hbar}{2NM\omega_q}} (b_q e^{iqn} + b_q^* e^{-iqn}), \quad (31)$$

получим гамильтониан Фрёлиха в модели сильной связи²⁵

$$\mathcal{H} = \sum_{k\sigma} E(k) a_{k, \sigma}^+ a_{k, \sigma} + \sum_q \hbar\omega_q b_q^* b_q + \\ + N^{-1/2} \sum_{k, q, \sigma} g(k, q) a_{k+q, \sigma}^+ a_{k, \sigma} (b_q - b_{-q}^*), \quad (32)$$

$$g(k, q) = i b' [\sin(k+q) - \sin k] \sqrt{\frac{2\hbar}{M\omega_q}}, \quad E(k) = 2b \cos k.$$

В гамильтониане (32) частоты ω_q найдены без учета переходов, электронов между центрами решетки, и они соответствуют колебаниям решетки, когда каждый ион колеблется вместе со своим внешним электроном. Поскольку такая исходная решетка состоит из нейтральных центров, то ω_q при $q \rightarrow 0$ дает спектр звукового типа. По существу, взаимодействие электронов и фононов в рассматриваемом нами случае сходно с взаимодействием электронов и фононов в модели деформационного потенциала, применяемой для полупроводников.

б) Температурные изменения фононного спектра выше точки перехода. Перенормировка фононного спектра в рассматриваемой нами модели подразумевает учет влияния межатомного движения электронов на колебания решетки. Покажем, что выше T_p такая перенормировка приводит к появлению мягкой моды с квазимпульсом $2k_F$. Для учета электрон-фононного взаимодействия воспользуемся приближением хаотических фаз. Введем функции Грина фононов $D(\omega, q)$ и электронов $G(\omega, k)$ так, как это сделано в²⁶. Приближение хаотических фаз соответствует учету в уравнении для $D(\omega, q)$

лишь поляризационных петель, т. е.

$$\begin{aligned}
 D(\omega, q) &= D_0(\omega, q) - D_0(\omega, q) \Pi(\omega, q) D(\omega, q), \\
 \Pi(\omega, q) &= 2i \int_0^{2\pi} dk \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\varepsilon}{(2\pi)^2} |g(k-q)|^2 G_0(\varepsilon, k) G_0(\varepsilon - \omega, k - q), \quad (33) \\
 D_0(\omega, q) &= \frac{\omega_q}{2} \left(\frac{1}{\omega - \omega_q + i\delta} - \frac{1}{\omega + \omega_q - i\delta} \right), \\
 G_0(\omega, k) &= \frac{n_k}{\omega - E(k) + i\delta} + \frac{1 - n_k}{\omega - E(k) - i\delta}, \quad n_k = \frac{1}{1 + \exp[(E(k) - \varepsilon_F)/T]}.
 \end{aligned}$$

Из (21) получаем для поляризационного оператора

$$\begin{aligned}
 \operatorname{Re} \Pi(\omega, q) &= \frac{\sin^2(q/2)}{2\pi b M \omega_q} \int_0^{2\pi} \frac{n_k - n_{k+q}}{E(k) - E(k+q) + \omega} dk, \\
 \operatorname{Im} \Pi(\omega, q) &= \frac{\sin^2(q/2)}{2b M \omega_q} \int_0^{2\pi} dk n_k (1 - n_{k+q}) [\delta(E_k - E_{k+q} + \omega) + \delta(E_k - E_{k+q} - \omega)]. \quad (34)
 \end{aligned}$$

Поляризационный оператор определяет перенормированные частоты $\Omega(q)$ согласно соотношению

$$\Omega^2 = \omega_q^2 [1 - \Pi(\Omega, q)]. \quad (35)$$

Легко видеть, что действительная часть поляризационного оператора становится бесконечно большой при $\omega \rightarrow 0$, $T \rightarrow 0$ и $q \rightarrow 2k_F$. Действительно, в одномерном случае для импульсов k , близких к k_F , выполняется условие $E(k \pm 2k_F) - \varepsilon_F = -E(k) + \varepsilon_F$, и при $T = 0$, $\omega = 0$ в интеграле по k для $\operatorname{Re} \Pi$ возникает логарифмическая особенность. В изотропном трехмерном случае поляризационный оператор также имеет особенность при $q = 2k_F$ (известная коновская аномалия в диэлектрической постоянной и фононном спектре³⁹), но эта особенность является слабой (логарифмически расходится лишь производная $\partial \Pi(0, q)/\partial q$ при $q \rightarrow 2k_F$). В одномерном случае та же коновская аномалия приводит к логарифмическому росту $\Pi(0, q)$ при $T = 0$, $q \rightarrow 2k_F$ и, согласно соотношению (35), к неустойчивости исходной системы, так как при понижении температуры появляются фононы с мнимой частотой. Таким образом, пайерлсовский переход тесно связан с гигантской коновской аномалией в поляризационном операторе одномерной системы электронов.

При $\omega = 0$ имеем из (34)

$$\begin{aligned}
 \operatorname{Im} \Pi(0, q) &= 0, \quad \operatorname{Re} \Pi(0, q) = \\
 &= \frac{T \sin(q/2)}{4b^2} \int_0^{2b/T} \frac{d\varepsilon \operatorname{sh}(\varepsilon \sin(q/2))}{\varepsilon \sqrt{1 - (\varepsilon T/2b)^2}} \left\{ \left[\operatorname{ch} \left(\varepsilon \sin \frac{q}{2} \right) + \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + \operatorname{ch} \left(\frac{2b}{T} \left(\cos \frac{q}{2} \sqrt{1 - \left(\frac{\varepsilon T}{2b} \right)^2} + \cos k_F \right) \right) \right]^{-1} + \right. \\
 &\quad \left. \left. + \left[\operatorname{ch} \left(\varepsilon \sin \frac{q}{2} \right) + \operatorname{ch} \left(\frac{2b}{T} \left(\cos \frac{q}{2} \sqrt{1 - \left(\frac{\varepsilon T}{2b} \right)^2} - \cos k_F \right) \right) \right]^{-1} \right\}. \quad (36)
 \end{aligned}$$

Из (36) следует, что в случае слабой связи ($T_p \ll b$) при $\cos k_F \neq 0$ вклад в $\operatorname{Re} \Pi(0, q)$ дает одно из двух слагаемых в фигурной скобке, и этот вклад максимальен, когда $q = 2k_F$. Для наполовиной заполненной зоны

$(\cos k_F = 0)$ одинаковый вклад дают оба слагаемых и с этим связано различие в два раза показателя экспоненты в формуле для T_p при $p = 1$ (наполовину заполненная зона) и для $|1 - p| \sim 1$ (степень заполнения зоны сильно отличается от половины).

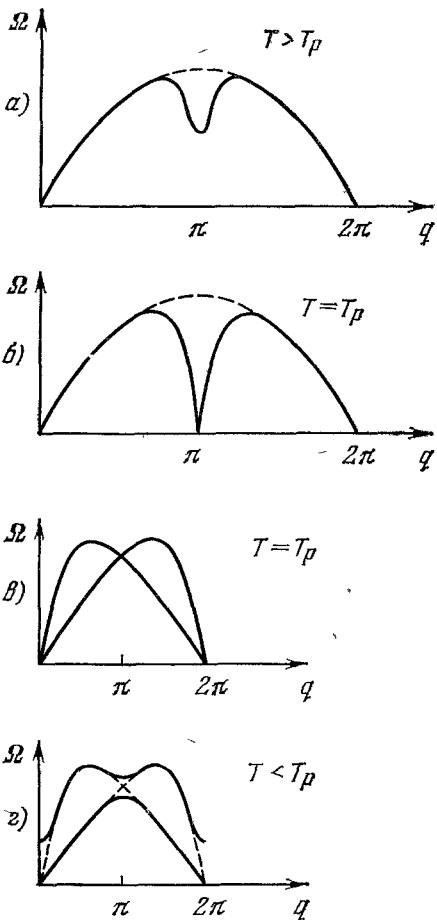


Рис. 6. Качественная зависимость фонового спектра от температуры при пайерлсовском переходе.

а — б) Схема расширенных зон (один атом в элементарной ячейке); в — г) схема приведенных зон (два атома в элементарной ячейке).

в) Фононы в фазе пайерлсовского диэлектрика. Ниже точки перехода в решетке появляются статические искажения (38), период решетки меняется, и картина фонового спектра становится более сложной, так как в элементарной ячейке новой структуры находится уже несколько атомов. В соответствии с этим в зоне Бриллюэна, кроме звуковой ветви, появляется одна (при удвоении периода) или несколько оптических ветвей (при $2k_F \neq \pi$)⁴⁰⁻⁴³. Для наполовину заполненной зоны ниже T_p есть звуковая и оптическая ветви, причем при $T = 0$ частота оптической моды при $g \ll 1$ равна $g\omega(\pi)$ в модели с постоянной плотностью состояний (см. рис. 6, г).

При $p \neq 1$ (точнее, при $2k_F \neq \pi$) ниже T_p появляется несколько оптических ветвей. В этом случае в схеме приведенных зон при $T = T_p$

зона сильно отличается от половины). При малом отличии степени заполнения зоны от половины, т. е. малых значениях $\cos k_F$ (при $\cos k_F \leq T_p/b$) величина $\text{Re } \Pi(0, q)$ достигает максимума при $q = \pi$ (удвоение периода), а не при $q = 2k_F$ (см. дополн. при корр. 3 на стр. 305).

Из (36) для наполовину заполненной зоны получаем

$$\text{Re } \Pi(0, \pi) = g^2 \int_0^{2b} \frac{d\varepsilon \operatorname{th}(\varepsilon/2T)}{\varepsilon \sqrt{1 - (\varepsilon/2b)^2}}. \quad (37)$$

Согласно (35) частота перенормированных фононов с квазимпульсом $2k_F$ обращается в нуль при $\Pi(0, \pi) = -1$, и мы опять приходим к уравнению (12) для температуры пайерлсовского перехода. Таким образом, приближение хаотических фаз показывает, что при приближении температуры к T_p сверху появляются мягкие фононные моды с квазимпульсами около π , при $T = T_p$ частота фононов с $q = \pi$ обращается в нуль, и ниже T_p должны появиться макроскопические смещения ионов из положения равновесия, соответствующие конденсации фононов с $q = \pi$ согласно соотношению

$$\langle u_n \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{MN\omega(\pi)}} (\langle b_\pi \rangle + \langle b_\pi^\dagger \rangle) e^{i\pi n}. \quad (38)$$

Качественная картина зависимости спектра фононов от температуры выше T_p показана на рис. 6. (см. дополн. при корр. 4 на стр. 305).

частоты двух оптических мод равны нулю. Существенно, что одна из них, соответствующая при $q \rightarrow 0$ движению волны зарядовой плотности вдоль нитей, остается низкочастотной в длинноволновом пределе всюду ниже температуры перехода T_p . Частота второй моды (она соответствует колебаниям амплитуды волны зарядовой плотности) при понижении температуры растет и приближается к величине $g\omega/(2k_F)$. Эти выводы следуют из расчетов Ли, Райса и Андерсона⁴³. Рассмотрев коллективные моды в модели «желе» ниже T_p (в приближении молекулярного поля для гамильтониана Фрёлиха с постоянной плотностью состояний), они нашли частоты двух мод $\Omega_{\pm}(q)$, соответствующих колебаниям амплитуды и фазы волны зарядовой плотности. Мода $\Omega_{-}(q)$ в пределе $q \rightarrow 0$ соответствует скольжению волны зарядовой плотности вдоль нитей. Поскольку фаза этой волны в модели «желе» не закреплена в пространстве, то $\Omega_{-}(0) \rightarrow 0$ при всех температурах ниже T_p , и при $T = 0$

$$\Omega_{-}^2(q) = \frac{m}{m^*} v_F^2 q^2, \quad \Omega_{+}^2 = g^2 \omega^2 (2k_F) + \frac{4}{3} \frac{m}{m^*} v_F^2 q^2, \quad \frac{m^*}{m} = 1 + \frac{4\Delta^2}{g^2 \omega^2 (2k_F)}, \quad (39)$$

где v_F — фермиевская скорость и g — безразмерная константа электрон-фононного взаимодействия в гамильтониане Фрёлиха. В модели «желе» мода $\Omega_{-}(q)$ является голдстоуновской, т. е. появление ее является следствием нарушения симметрии исходной системы относительно непрерывной группы трансляций на произвольное расстояние (выше T_p система является однородной, ниже T_p появляется волна зарядовой плотности с периодом $2k_F$). Естественно, что частота этой волны при $q \neq 0$ в (39) определяется характеристиками как ионной, так и электронной системы, так как при распространении этой волны смещаются ионы и перераспределяется электронная плотность.

В реальной решетке в том случае, когда p есть рациональное число n/m , частота соответствующей коллективной моды отлична от нуля ниже T_p при $q \neq 0$, так как нарушения симметрии непрерывной группы уже не происходит (другими словами, волна зарядовой плотности зацепляется за узлы исходной решетки). Однако величина $\omega_T = \Omega_{-}(0)$ тем меньше, чем больше показатель несоизмеримости m между $2k_F$ и периодом исходной решетки 2π , и $\omega_T \approx gm(\Delta/b)^{m/2-1}\omega/(2k_F)$. Для пояснения происхождения мод $\Omega_{\pm}(q)$ на рис. 7 показана температурная зависимость фононного спектра в случае учета периода.

К конечной величине ω_T приводят также кулоновское взаимодействие волн зарядовой плотности соседних нитей и примеси или дефекты структуры. В обоих случаях есть препятствие для свободного скольжения вдоль нитей пайерлсовской волны смещений ионов, и они приводят к закреплению волны зарядовой плотности в пространстве (пиннингу).

Существенно, что низкочастотная оптическая мода Ω_{-} является электрически активной, и она может возбуждаться электромагнитным полем даже при $q \rightarrow 0$. Это связано с тем, что осцилляции волны зарядовой плотности сводятся к перераспределению заряда в пределах элементарной ячейки низкотемпературной фазы. Поэтому взаимодействие моды Ω_{-} с электромагнитным полем имеет дипольный характер, и соответствующий дипольный момент определяется характеристиками электронной и ионной систем. При $\omega \ll \Delta$ и $T = 0$ диэлектрическая постоянная $\epsilon_{||}(\omega)$ с учетом моды Ω_{-} и переходов электронов через щель имеет вид⁴³:

$$\epsilon_{||}(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{6\Delta^2} + \frac{\omega_p^2 m/m^*}{\omega_T^2 - \omega^2}, \quad \omega_p^2 = \frac{4\pi e^2 N_e}{m_e}. \quad (40)$$

Выражение (40) приводит к большим значениям статической диэлектрической постоянной за счет моды Ω_{-} и к пику в поглощении на частоте около ω_T .

Поскольку все выводы относительно моды Ω_- получены в приближении молекулярного поля, то для чисто одномерной системы и квазиодномерных кристаллов с $b_1 \ll T_p^2/b$ они справедливы только в области температур ниже T_p .

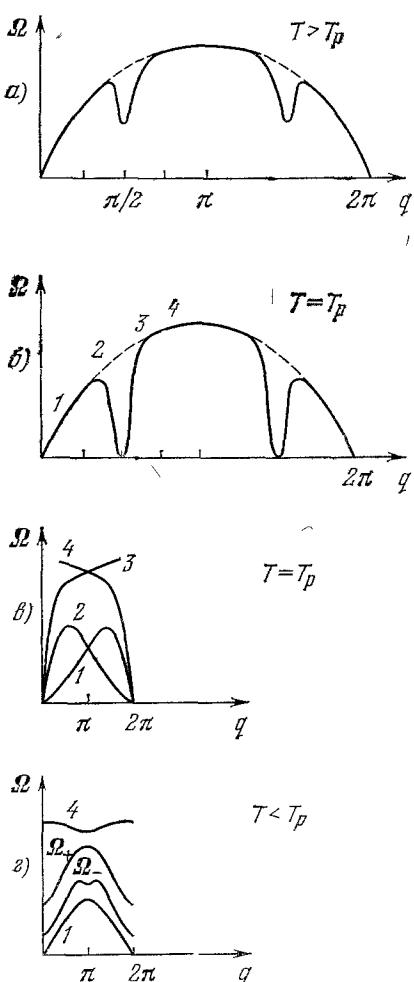


Рис. 7. Качественная зависимость фонопного спектра от температуры при пайерлсовском переходе с учетом периодичности.

а — б) Схема расширенных зон (один атом в элементарной ячейке); в — г) схема приведенных зон (четыре атома в элементарной ячейке). Мода 1 — звуковая; Ω_- (2), Ω_+ (3) и 4 — оптические моды.

к выводу, что в точке перехода T_p появляется псевдощель, мягкая оптическая мода с $q = 2k_F$ и волна зарядовой плотности при $2k_F \neq \pi$. С понижением температуры амплитуда волны зарядовой плотности растет, появляется энергетическая щель, и в системе даже при $T \rightarrow 0$ остается оптически активная мода с низкой частотой при $q \rightarrow 0$ (если $2k_F \neq \pi$). При удвоении периода волна зарядовой плотности и оптически активная мода с низкой частотой отсутствуют (см. дополн. при корр. 5 на стр. 305).

Все эти результаты для системы электронов и фононов получены в приближении хаотических фаз по электрон-фононному взаимодействию.

Отметим еще раз, что появление моды Ω_- связано с волной зарядовой плотности ниже T_p . Оба эти эффекта являются специфическими для пайерлсовского структурного перехода металлов — диэлектрика. По существу низкотемпературная фаза пайерлсовского диэлектрика при $2k_F \neq \pi$ во многих отношениях сходна с сегнетоэлектрической, однако, в отличие от обычных сегнетоэлектриков, в образовании дипольного момента здесь участвуют ионы и коллективизированные электроны.

г) Изменения в спектре электронов и точность приближения хаотических фаз. Взаимодействие электронов с фононами низкой частоты и квазимпульсами около $2k_F$ приводит почти к такому же эффекту, как и рассеяние электронов на стационарных искажениях решетки с волновыми числами $\approx 2k_F$. Таким образом, уже выше T_p в спектре электронов должен появиться провал в плотности состояний около поверхности Ферми (псевдощель)⁴¹. Ниже точки перехода изменения в электронном спектре связаны с рассеянием электронов как на статических смещениях ионов (38), так и на фонах низкой частоты. Поэтому и ниже T_p в спектре электронов есть псевдощель, приближающаяся к истинной щели при понижении температуры. Качественно мы получаем ту же картину электронного спектра, которая была получена Ли, Райсом и Андерсоном в статическом приближении Гинзбурга — Ландау.

Таким образом, в рамках приближения хаотических фаз мы приходим к выводу, что в точке перехода T_p появляется псевдощель, мягкая оптическая мода с $q = 2k_F$ и волна зарядовой плотности при $2k_F \neq \pi$. С понижением температуры амплитуда волны зарядовой плотности растет, появляется энергетическая щель, и в системе даже при $T \rightarrow 0$ остается оптически активная мода с низкой частотой при $q \rightarrow 0$ (если $2k_F \neq \pi$). При удвоении периода волна зарядовой плотности и оптически активная мода с низкой частотой отсутствуют (см. дополн. при корр. 5 на стр. 305).

Все эти результаты для системы электронов и фононов получены в приближении хаотических фаз по электрон-фононному взаимодействию.

Диаграммы ряда теории возмущений, соответствующие этому приближению, не малы при $g^2 \ll 1$, так как они логарифмически расходятся при $T \rightarrow 0$. Однако в одномерном случае (в отличие от трехмерного²⁴) логарифмически расходящимся являются не только поляризационные петли, учитываемые в приближении хаотических фаз, но и поправки к вершинной части электрон-фононного взаимодействия²³. Так, поправка первого порядка по g^2 , определяемая графиком на рис. 8, логарифмически расходится, если отличие импульса фонана q от $2k_F$, т. е. $q' = q - 2k_F$, приближается к ω/v_F . Однако эта поправка мала при $\omega \ll v_F q'$. Поскольку область импульсов $q' \lesssim \omega/v_F$ является очень узкой, то учет поправок к вершинной части, по-видимому, не очень существен при рассмотрении пайерлсовской неустойчивости.

Расходящимся являются также диаграммы, приводящие к сверхпроводящей неустойчивости. Если температура пайерлсовской нестабильности оказывается ниже ω_D , то необходим одновременный учет диаграмм, содержащих как пайерлсовскую, так и сверхпроводящую неустойчивость⁴⁴⁻⁴⁶. В системе с $\omega_D \gtrsim T_p$ могут возникнуть состояния, в которых присутствуют как пайерлсовские деформации, так и сверхпроводящее спаривание. Уравнения в этом случае являются очень сложными и они могут быть исследованы только в паркетном приближении, соответствующем самосогласованному методу. Пока ситуация при $\omega_D \gtrsim T_p$ далека от ясности, хотя, несомненно, именно этот случай представляет наибольший интерес с точки зрения сверхпроводимости.

При $\omega_D \ll T_p$ ситуация является более простой (в КСР $\omega_D/T_p \approx 0,25$, так как по данным⁴⁷ для смещений вдоль цепочки $\omega_D = 90$ °К, и как будет показано ниже, $T_p \approx 400-500$ °К). В этом случае термодинамические функции (в том числе и температура перехода T_p), электронные характеристики и смещения ионов могут быть найдены в статическом приближении, рассмотренном выше. Однако температура, при которой появляется сильная коновская аномалия, может быть получена только при рассмотрении системы электронов и фононов. При $\omega_D \ll T_p$ диаграммы сверхпроводящего типа несущественны⁴⁶, и для описания пайерлсовского перехода достаточно учесть лишь те члены ряда теории возмущений по g^2 , которые соответствуют поляризационным петлям для фононной функции Грина $D(\omega, q)$. Для количественного описания перехода необходимо, однако, самосогласованное решение уравнений для электронной и фононной функции Грина. Необходимость самосогласованного решения видна из расчетов Райса и Штесслера⁴¹. Вычислив электронную функцию Грина с учетом мягкой моды, они рассчитали с этой электронной функцией Грина поляризационный оператор и определили температуру неустойчивости из условия $\Pi(0, 2k_F) = 1$. Полученная таким образом температура оказалась равной $0,28T_p$. Этот результат показывает, что для вычисления поляризационного оператора в логарифмическом приближении можно воспользоваться нулевыми функциями Грина, но учет нелогарифмических поправок требует самосогласованного решения уравнений для G и D .

Насколько нам известно, такие расчеты не проведены. Поэтому пока температура появления сильной коновской аномалии T_k не может быть найдена с большой точностью даже в случае $\omega_D \ll T_p$ (по порядку величины T_k , конечно, совпадает с T_p).

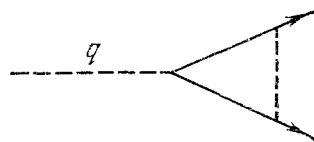


Рис. 8. График, соответствующий поправке первого порядка по g^2 к вершинной части электрон-фононного взаимодействия.

6. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ПОДТВЕРЖДЕНИЯ ПАЙЕРЛСОВСКОГО ПЕРЕХОДА В КРИСТАЛЛАХ КСР

а) Изменение структуры и появление гигантской коновской аномалии. Исследование диффузного рентгеновского рассеяния было проведено при комнатной температуре в кристаллах КСР и $Rb_2Pt(CN)_4Br_{0.23} \cdot 1.3H_2O$ ²¹. На этих кристаллах видно упругое или почти упругое рассеяние рентгеновских лучей с изменением импульсов, соответствующих величине $2k_F$ для этих кристаллов (в размерных единицах $2k_F$ равно pr/c), где p — число электронов на атом платины в цепочке). Рассеяние показывает синусоидальный характер смещений атомов, приводящих к появлению сверхрешетки (с периодом $6c$ в КСР и $8c$ в соли Rb). Синусоидальная зависимость смещений подтверждает пайерловский характер искажений и исключает структуры с чередованием зарядов типа $5/6Pt^{2+}$ и $1/6Pt^{4+}$. Диффузность рассеяния свидетельствует об отсутствии корреляции в смещениях ионов разных цепочек. В то же время из малой ширины диффузного слоя следует, что величина корреляционной длины для смещений вдоль цепочки довольно велика — примерно 400 \AA . Диффузное рентгеновское рассеяние не может отличить упругое рассеяние от почти упругого, поэтому на основании этого эксперимента нельзя сделать вывод о том, является ли волна смещений с импульсом $2k_F$ статической волной, соответствующей дальнему порядку внутри цепочки, или она соответствует фононам с малыми частотами и импульсами около $2k_F$.

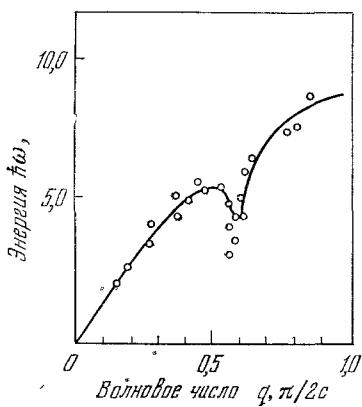


Рис. 9. Зависимость частоты фононов от квазимпульса в КСР при комнатной температуре по данным неупругого рассеяния нейтронов⁴⁷. (Энергия — в мэв).

Эксперименты по неупругому рассеянию нейтронов⁴⁷ однозначно свидетельствуют о том, что при комнатной температуре наблюдается гигантская коновская аномалия в спектре фононов. Результаты измерений зависимости частоты фононов от квазимпульса показаны на рис. 9, на котором четко видно смягчение фононов с импульсами около $2k_F$. В то же время при этой температуре виден пик в почти упругом рассеянии нейтронов с изменением импульса вдоль нити на $2k_F$ ³² в согласии с результатами диффузного рентгеновского рассеяния.

По существу, уже эти эксперименты, проведенные при комнатной температуре, показывают, что в КСР происходит «одномерный» пайерловский переход (т. е. $b_1 \ll T_p^2/b$) и температура перехода в приближении молекулярного поля $T_p > 300 \text{ }^{\circ}\text{K}$. Действительно, согласно результатам § 3 при $b_1 \gg T_p^2/b$ переход является практически трехмерным, и существование большой корреляционной длины вдоль цепочек несогласимо с полным отсутствием корреляций между цепочками. В случае $b_1 \ll T_p^2/b$ такая ситуация возможна в области температур между T_3 и T_p .

Рентгеновские и нейтронные измерения при температурах ниже комнатной подтверждают правильность этого предположения. При температурах ниже $120 \text{ }^{\circ}\text{K}$ (измерения проведены до $77 \text{ }^{\circ}\text{K}$) диффузность рентгеновского рассеяния уменьшается, и характер этого изменения показывает появление таких трехмерных корреляций, при которых смещения ионов в соседних цепочках находятся в противофазе³¹. Из этих измерений не

была получена температурная зависимость корреляционной длины поперек цепочек, и такую информацию дало исследование почти упругого рассеяния нейтронов, проведенное в³² при температурах от 300 до 6 °К. На рис. 10 показаны экспериментальные результаты³² для интенсивности упругого (или почти упругого) рассеяния нейтронов с передачей импульса Q . При комнатной температуре максимальным является рассеяние с передачей импульса $2k_F$ вдоль цепочки. При понижении температуры это рассеяние ослабевает, но появляется пик при $Q = (\pi/a, \pi/a, 2k_F)$, соответствующий такой трехмерной корреляции смещений атомов, при которой смещения атомов в соседних цепочках происходят в противофазе. Однако даже при 6 °К остается достаточно сильным рассеяние с $Q = (0, 0, 2k_F)$, т. е. дальний трехмерный порядок не устанавливается вплоть до 6 °К. Сравнение интенсивности при $(0, 0, 2k_F)$ и $(\pi/a, \pi/a, 2k_F)$ показывает, что корреляционная длина смещений разных цепочек резко возрастает при 120 °К до $3a$ (a — расстояние между цепочками Pt) и остается затем практически постоянной при понижении температуры вплоть до 6 °К. Нейтронные измерения дают для корреляционной длины вдоль нити при комнатной температуре оценку снизу, равную 20с.

Таким образом, низкотемпературные структурные измерения однозначно показывают, что в КСР реализуется случай «одномерного» пайерлсовского перехода с $b_1 \ll T_p^2/b$, и появление трехмерных корреляций около 120 °К соответствует величинам $T_3 \approx 120$ °К, $T_p \approx 4T_3 \approx 400 - 500$ °К. Согласно теоретическим оценкам²⁷ в этом случае при $T = 300$ °К корреляционная длина вдоль нити ξ_{\parallel} для статических исследований должна составлять около 7с. Согласно рентгеновским данным $\xi_{\parallel} > 140$ с и по нейтронным данным $\xi_{\parallel} > 20$ с. Это различие может быть связано с тем, что теоретические оценки дают величину ξ_{\parallel} в статическом приближении, и этот параметр определяет лишь упругое рассеяние. Между тем диффузное рентгеновское рассеяние не может отличить упругое рассеяние от почти упругого, а при нейтронных измерениях недостаточна точность одновременного измерения передачи импульса и энергии при малых передачах энергии. Поэтому не исключено, что структурные измерения при комнатной температуре дают информацию не о статических смещениях ионов, а о критическом рассеянии на фонах с $q \approx 2k_F$, низкими частотами и большим затуханием. Такие фоны должны быть при $T = 300$ °К из-за сильной коновской аномалии в фоновом спектре (см. рис. 10). По-видимому, температура появления этой аномалии T_k даже при «одномерном» переходе примерно совпадает с T_p .

б) Изменение плотности электронных состояний. Появление щели при пайерлсовском переходе может быть замечено по температурной зависимости оптических свойств кристаллов. Согласно краткому сообщению⁴⁸, Целлер обнаружил в КСР при низких темпера-

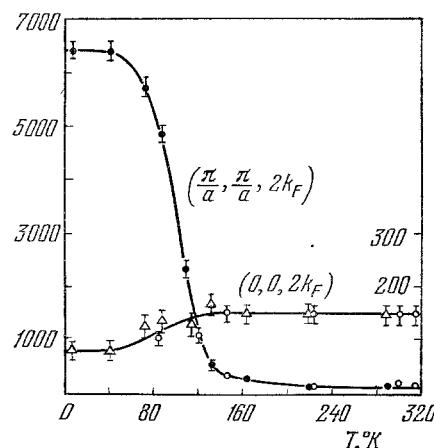


Рис. 10. Температурная зависимость критического рассеяния в КСР по данным³².

По оси абсцисс слева — шкала интенсивности при $(\pi/a, \pi/a, 2k_F)$ (в произв. ед.), справа — интенсивности при $(0, 0, 2k_F)$.

турах энергетическую щель $2\Delta(0) \approx 0,18$ эв. Поскольку $\Delta(0) = 1,76T_p$, то для температуры T_p получаем значение около 500 °К в полном согласии с оценкой этой величины из структурных данных.

Из температурной зависимости электропроводности σ_{\parallel} (см. рис. 4) следует, что в интервале от 40 до 100 °К энергия активации составляет около 0,08—0,09 эв. Это значение также хорошо согласует с величиной $\Delta(0)$, полученной выше (отметим, что ниже $T_3 \approx T_p/4$ величина щели практически не меняется с температурой и она равна $\Delta(0)$).

Согласно теоретическим представлениям²⁷ при «одномерном» переходе ниже T_p появляется провал плотности в состоянии на поверхности Ферми; этот провал становится значительным лишь при понижении температуры до величины T_3 , и в области около T_3 происходит формирование энергетической щели. Информацию о появления провала в плотности состояний около ε_F (о появления псевдощели) могут дать измерения тех величин, которые определяются непосредственно плотностью электронных состояний на поверхности Ферми. Такими величинами являются парамагнитная восприимчивость и электронная теплоемкость.

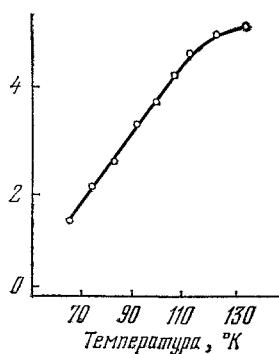


Рис. 11. Температурная зависимость интенсивности сигнала ЭПР в КСР (в произв. ед.) по данным⁵¹.

Измерения электронной теплоемкости возможны только при низких температурах (при высоких температурах нельзя выделить решеточный вклад в теплоемкость). Измерения теплоемкости при температурах 1,5—6,5 °К проведены Литтлом и Грином на кристалле $K_2Pt(CN)_4Cl_{6,3} \cdot xH_2O$ ⁴⁹. По данным диффузного рентгеновского рассеяния пайерлсовский переход происходит и в кристаллах этого соединения²¹. Грин и Литтл не обнаружили электронный вклад в теплоемкость, и точность их эксперимента позволяет утверждать, что плотность состояний на поверхности Ферми $\rho(0)$ при низких температурах не превышает $\approx 10^{34}$ эрг⁻¹·моль⁻¹.

Измерения парамагнитной восприимчивости χ_p могут дать полную информацию о температурной зависимости величины $\rho(0)$, так как

$$\chi_p = \frac{1}{2} g^2 \mu_B^2 \rho(0). \quad (41)$$

Рапп наблюдал при комнатной температуре небольшой сдвиг частоты ЯМР на ядрах ¹⁹⁵Pt по отношению к частоте ЯМР непроводящей соли $K_2Pt(CN)_4 \cdot 3H_2O$ и интерпретировал этот сдвиг как найдовский⁵⁰. По сообщениям работ^{7, 27, 109} этот сдвиг исчезает в области 100—200 °К, и в интервале температур 1,5—110 °К спектр ЯМР уже не зависит от температуры. Несколько иную температурную зависимость χ_p дает ЭПР на кристаллах КСР⁵¹. Измерения частоты резонанса показывают, что анизотропия g -фактора характерна для зоны d_{2g} . Из рис. 11 видно, что интенсивность сигнала, пропорциональная парамагнитной восприимчивости, падает с понижением температуры в интервале от 130 до 65 °К (измерения при более высоких и более низких температурах невозможны из-за уширения резонансной линии). По этим данным можно восстановить зависимость плотности состояний $\rho(0)$ от температуры в интервале измерений (при 85 °К интенсивность сигнала соответствует 10^{20} спинам на cm^3 , т. е. парамагнитной восприимчивости $\chi_p \approx 1,2 \cdot 10^{-4}$ моль⁻¹). Пересчет интенсивности сигнала на величину $\rho(0)$ дает падение плотности состояния от $1,3 \cdot 10^{36}$ эрг⁻¹·моль⁻¹ при 130 °К до $0,4 \cdot 10^{36}$ эрг⁻¹·моль⁻¹ при 65 °К. В модели

сильной связи плотность состояний в исходной зоне выражается через полную ширину зоны (4 б) с помощью соотношения

$$\rho(0) = \frac{N_{\text{ат}}}{\pi b \sin \pi p/2} \quad (42)$$

и при $\rho(0) \approx 1,3 \cdot 10^{36}$ получаем (4 б) $\approx 0,6 \text{ эв}$. Поскольку при $130 \text{ }^{\circ}\text{К}$ провал в плотности состояний может быть уже заметным, то это значение является лишь оценкой снизу, и фактически величина 4 б может оказаться большей в 1,5—2 раза. В металлической платине полная ширина зоны равна 5 эв, и в КСР можно было бы ожидать для этой величины значений порядка 1—2 эв. Данные ЭПР находятся в хорошем согласии с этой оценкой.

Однако прямые измерения парамагнитной восприимчивости совершенно не соответствуют данным ЭПР. В экспериментах^{52, 53} на КСР наблюдался лишь резко анизотропный парамагнитный вклад. С точностью $\approx 10^{-5} \text{ моль}^{-1}$ перпендикулярная к цепочке восприимчивость не была обнаружена совсем, а параллельная восприимчивость росла с понижением температуры по закону Кюри, составляя при комнатной температуре $\approx 10^{-4} \text{ моль}^{-1}$. Возможно, измерения восприимчивости в работах^{52, 53} проводились не на свежеприготовленных кристаллах КСР (кристаллы КСР со временем теряют воду, их структура меняется, и по сообщению⁵¹ сигнал ЭПР падает). Безусловно, требуются дополнительные измерения парамагнитной восприимчивости, так как эта величина дает прямую и однозначную информацию о появлении псевдоцентра при пайерлсовском переходе.

в) «Мягкая» оптическая мода Ω_- . Согласно сообщению⁴⁸ Целлер нашел пик в поглощении КСР при низких температурах в области энергий 0,002—0,003 эв и интерпретировал этот пик как возбуждение моды Ω_- . Если эта интерпретация правильна, то $\omega_t \approx 0,002$ —0,003 эв, и столь низкое значение энергии возбуждения этой оптически активной моды позволяет объяснить высокое значение диэлектрической постоянной при низких температурах⁴³ (согласно $\epsilon_{\parallel}^6 \approx 1200$ при $4,2 \text{ }^{\circ}\text{К}$). Действительно, согласно формулам (39), (40) получаем при $\omega(2k_F) \approx \approx 0,006 \text{ эв}$ (см. рис. 9), $g^2 \approx 0,5$ и $\epsilon_{\parallel} \approx 1200$ величину $\omega_t \approx 0,002 \text{ эв}$ в согласии с наблюдениями⁴⁸ (см. дополн. корр. 6 на 305).

Таким образом, в настоящее время существуют не только многочисленные экспериментальные подтверждения существования пайерлсовского перехода в платиновых комплексах переменной валентности, но эти экспериментальные данные в случае КСР находятся в хорошем количественном согласии с теорией «одномерного» пайерлсовского перехода. В экспериментальном отношении наиболее не ясным остается пока вопрос о температурной зависимости парамагнитной восприимчивости. Очень интересную информацию о фононном спектре в фазе пайерлсовского диэлектрика дали бы также исследования неупругого рассеяния нейтронов при низких температурах.

7. ВЛИЯНИЕ НЕУПОРЯДОЧЕННОСТИ РЕШЕТКИ НА ПАЙЕРЛСОВСКИЙ ПЕРЕХОД

Пайерлсовская нестабильность и связанная с ней коновская аномалия в фононном спектре обусловлены существованием фермиевской ступеньки в распределении электронов по импульсам. Отсюда ясно, что неупорядоченность решетки, размывающая ступеньку в импульсном (но не энергетическом) пространстве, должна подавлять пайерлсовскую нестабильность.

Всем полученным до сих пор квазиодномерным кристаллам, за исключением солей TTF — TCNQ^{54, 55} и TTT(TCNQ)₂ присуща внутренняя неупорядоченность. В платиновых комплексах смешанной валентности, как было отмечено в гл. 1, она вызвана хаотическим расположением ионов щелочноземельных металлов и галогенов. В хорошо проводящих солях TCNQ неупорядоченность связана с хаотичностью в ориентационном расположении асимметричных катионов⁶. Лишь в комплексах TCNQ с TTF и TTT катионы TTF и TTT являются полностью симметричными, и неупорядоченность решетки может быть связана только с дефектами структуры. Как мы увидим ниже, влияние неупорядоченности на пайерлсовский переход является столь же сильным, как и влияние магнитных примесей на сверхпроводящий переход⁵⁶⁻⁵⁸. По-видимому, именно неупорядоченность ответственна за то, что пайерлсовский переход не наблюдается в хорошо проводящих солях TCNQ с асимметричным катионом. Но неупорядоченность может также в сильной степени изменить картину пайерлсовского перехода, если этот переход все же происходит.

а) Влияние неупорядоченности на температуру пайерлсовского перехода в приближении и молекулярного поля. Мы рассмотрим влияние неупорядоченности решетки на пайерлсовский переход в приближении молекулярного поля для случая наполовину заполненной зоны. Тогда перераспределения зарядов не происходит, и для расчета температуры перехода T_p нужно знать лишь зависимость плотности электронных состояний $\rho(u, E)$ от смещения атомов решетки u и степень неупорядоченности решетки, так как свободная энергия выражается через u с помощью выражения, являющегося обобщением соотношения (7):

$$F(u, T) = -T \int_{-\infty}^{+\infty} dE \rho(u, E) \ln(1 + e^{-E/T}) + \frac{1}{2} \kappa u^2. \quad (43)$$

Задача сводится к определению плотности электронных состояний $\rho(u, E)$ и неупорядоченной решетке. Возможность применения приближенных методов для определения плотности состояний в одномерной системе является сомнительной, и мы рассмотрим те модели неупорядоченности, которые допускают точное определение плотности состояний. Такими моделями являются модель Ллойда⁵⁹ и модель «кусочков»⁶⁰.

В модели Ллойда предполагается, что в гамильтониане (2) резонансный интеграл $b_{n, n+1}$ не является случайной величиной, а потенциалы ε_n на узлах n распределены хаотически. Предполагается, что распределения ε_n на разных узлах являются независимыми, и все они описываются распределением Лоренца

$$P(\varepsilon) = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon^2 + \varepsilon_1^2} \quad (44)$$

По-видимому, эта модель в качественном отношении адекватна ситуации в комплексах платины, так как неупорядоченность в расположении ионов К и Br приводит к хаотическому потенциалу, действующему на электроны проводимости цепочки. Для распределения (44) плотность состояний $\rho(u, E)$ в неупорядоченной решетке ($\varepsilon_1 \neq 0$) выражается через плотность состояний $\rho_0(u, E)$ идеальной решетки ($\varepsilon_1 = 0$) с помощью соотношения

$$\rho(u, E) = \frac{\varepsilon_1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{\rho_0(u, x)}{(E - x)^2 + \varepsilon_1^2} \quad (45)$$

и плотность состояний $\rho_0(u, E)$ в решетке с удвоением периода известна из (5), (16). Отметим, что в модели Ллойда свободная энергия электронов бесконечна из-за слабого убывания лоренцевской функции распределения (44) при $\varepsilon \rightarrow \infty$. Однако эта расходимость для нас несущественна, так как та часть свободной энергии электронов, которая зависит от смещения u , т. е. $\partial F/\partial u$, конечна. Физически же расходимость при больших E в выражении (43) устраняется, если учесть энергию ионов в том же потенциальном поле ε_n . Вычисления, аналогичные проведенным в гл. 2, приводят к уравнению для температуры перехода (ср. с (12))

$$g^2 \int_0^{2b} \frac{de}{\sqrt{1-(e/2b)^2}} \frac{e \operatorname{th}(\varepsilon/2T)}{\varepsilon^2 + \varepsilon_1^2} = 1. \quad (46)$$

Уравнение (46) преобразуется к виду ($\psi(x)$ — дигамма-функция)

$$\ln \frac{T_{p0}}{T} = \psi\left(\frac{1}{2} + \frac{\varepsilon_1}{2\pi T}\right) - \psi\left(\frac{1}{2}\right), \quad T_{p0} = \frac{8yb}{\pi} e^{-1/g^2}, \quad (47)$$

из которого видна полная аналогия между влиянием неупорядоченности решетки на пайерлсовский переход и влиянием магнитных примесей на сверхпроводящий переход⁶¹. С увеличением ε_1 температура перехода T_p падает, и пайерлсовская неустойчивость исчезает, когда $\varepsilon_1 = \varepsilon_{1c} = \Delta_0/2$, где Δ_0 — пайерлсовская щель в идеальном кристалле при $T = 0$, равная $\pi T_{p0}/\gamma$.

Модель «кусочков» реализуется, если в квазидномерном кристалле есть дефекты структуры или примесные атомы, через которые электроны проводимости с энергией около поверхности Ферми пройти не могут (например, примесные молекулы с заполненной оболочкой). В гамильтониане (2) эта ситуация соответствует случаю, когда $\varepsilon_n = 0$, но резонансный интеграл $b_n, n+1$ является случайной величиной, принимающей для некоторых соседних атомов $n, n+1$ значение 0, в то время как для других соседей его значение такое же, как и в идеальной решетке. Тогда линейная система атомов разбивается на ряд «кусочков», и пайерлсовский переход в каждом из таких кусочков происходит независимо при температуре T_p , которая зависит от числа атомов в кусочке. В кусочке с N атомами спектр электронов в приближении сильной связи после удвоения периода описывается уравнением (6). При конечном N дискретный характер спектра приводит к ослаблению пайерлсовской неустойчивости, и при уменьшении N температура перехода уменьшается и стремится к нулю. Взяв далее N равным удвоенному нечетному числу (тогда $\varepsilon_F = 0$), получаем из (6), (7) уравнение, определяющее зависимость параметра Δ от T ,

$$g^2 \sum_{n=-N/2}^{N/2} \operatorname{th} \frac{\sqrt{\Delta^2 + 4b^2 \cos^2(2\pi n/N)}}{2T} \frac{1}{\sqrt{\Delta^2 + 4b^2 \cos^2(2\pi n/N)}} = 1. \quad (48)$$

Пользуясь формулой суммирования Пуассона, можно получить из (48) температуру перехода и щель в зависимости от N ⁵⁷. Пайерлсовский переход в модели «кусочков» не происходит, если $N < N_c = 2b/T_{p0}$.

Модели, рассмотренные нами, различны по характеру неупорядоченности. Для того чтобы сравнить их результаты, и, в частности, критерии подавления пайерлсовского перехода, введем такую универсальную для одномерных неупорядоченных систем величину, как длину локализации электрона, которая может быть вычислена, если известна плотность состояний⁶². Эта величина заменяет в одномерном случае понятие длины свободного пробега. Ясно, что в модели «кусочков» длина локализации l ,

выраженная в единицах межатомного расстояния c , совпадает с N . В модели Ллойда длина локализации рассчитана Таулесом⁶², и в центре исходной зоны при энергии электрона $E = 0$ и $\varepsilon_1 \ll 2b$ она равна $2b/\varepsilon_1$. Выраженные через длину локализации l параметры ε_1 и $\varepsilon_N = 2b/N$, характеризующие неупорядоченность в модели Ллойда и модели «кусочков» совпадают и равны $2b/T_{p0}$. Для критической длины локализации в этих моделях получаем очень близкие значения $4\gamma b/\pi T_{p0} = 1,13$ ($2b/T_{p0}$) и $2b/T_{p0}$ соответственно. Таким образом, критерий появления пайерлсовского перехода, выраженный через длину локализации

$$l > l_c \approx \frac{2b}{T_{p0}}, \quad (49)$$

является, по-видимому, пригодным для любой неупорядоченности. В то же время отношение Δ/T_p может отличаться в любую сторону от значения π/γ в зависимости от характера неупорядоченности.

Экспериментальные данные не показывают сильного влияния неупорядоченности на пайерлсовский переход в КСР. Это означает, что в КСР $l \gg 15$ ($2b > 0,3$ эв, $T_{p0} \approx 500$ °К) и величина флюктуирующего потенциала ионов К и Br много меньше, чем 0,05 эв. Столь малая величина флюктуирующего потенциала кажется очень удивительной, так как на расстояниях порядка межатомных внешние электроны Pt не могут заэкранировать заряд ионов К и Br. Однако такую экранировку могут дать диполи молекул воды. Сильное влияние молекул воды на экранировку потенциалов ионов К и галогенов было обнаружено Батлером и Гуггенхаймом⁶³ при исследовании ЯМР на молекулах воды в кристаллах $K_2Pt(CN)_4Cl_{0,3} \cdot xH_2O$. Соображения об экранирующей роли молекул воды позволяют понять, почему свойства кристаллов платиновых комплексов переменной валентности в очень сильной степени меняются при потере ими воды (проводимость резко падает, сигнал ЭПР исчезает⁵¹; парамагнитная восприимчивость в магнитном поле, направленном вдоль цепочек, начинает возрастать при понижении температуры по закону Кюри^{52, 53}). Действительно, в рамках представлений об экранирующей роли молекул воды при потере их может происходить пространственная локализация электронов из-за усиления хаотического потенциала ионов К и галогенов. Такая локализация влечет за собой как раз те изменения в свойствах кристаллов, которые наблюдались экспериментально при обезвоживании образцов (см. дополн. при корр. 7 на стр. 305).

б) Влияние неупорядоченности на электрические и магнитные свойства кристаллов при низких температурах. Существенно, что пайерлсовский переход в неупорядоченной системе не приводит к появлению щели в электронном спектре даже при очень низких температурах, так как из-за неупорядоченности плотность состояний остается отличной от нуля и в области энергий пайерлсовской щели от $(-\Delta_0)$ до Δ_0 — в этой области появится лишь провал в плотности состояний $\rho(E)$ (псевдощель). Так, в центре исходной зоны в модели Ллойда при $T = 0$ имеем $\rho_0(0) = \varepsilon_1/b\Delta_0 < \rho_0(0)$. По существу, из-за появления электронных состояний в области пайерлсовской щели и происходит понижение температуры перехода T_p .

Электронные уровни внутри псевдощели будут определять электропроводность системы $\sigma(T)$ при низких температурах, и поэтому проводимость при $T < T_3$ не будет падать с температурой экспоненциально, как это было бы при пайерлсовском переходе в идеальной решетке. Поскольку уровни внутри псевдощели соответствуют локализованным состояниям, то проводимость по ним будет носить прыжковый характер. Теоретические

рассмотрения прыжковой проводимости в квазиодномерной системе при низких температурах приводят к следующей зависимости электропроводности от температуры⁶⁴⁻⁶⁶:

$$\sigma_{\parallel, \perp} \sim e^{-T_0/4T}, \quad (50)$$

где T_0 — некоторая константа, и при вычислении $\sigma_{\parallel, \perp}$ учтены прыжки электронов между цепочками *). Зависимость (50) действительно хорошо описывает низкотемпературные данные по электропроводности σ_{\parallel} и σ_{\perp} в КСР ниже 90 °К⁶⁵. Однако при низких температурах на частотах 10^{10} Гц и выше проводимость КСР (как и других квазиодномерных кристаллов с большой диэлектрической постоянной) на три — пять порядков превышает проводимость на постоянном токе⁶. Причина столь сильной частотной дисперсии на сравнительно низких частотах остается пока не ясной.

Уровни внутри псевдощели соответствуют пространственно локализованным состояниям. Кулоновское отталкивание электронов противоположных спинов в таких состояниях может приводить к появлению в системе при низких температурах неспаренных локализованных электронов. По существу, появление неспаренных электронов означает появление в системе моттовской щели для одноэлектронных возбуждений. Пайерлсовский переход, приводящий к уменьшению плотности состояний на поверхности Ферми, увеличивает роль кулоновского отталкивания электронов, способствуя моттовскому переходу при низких температурах. Если взаимодействие таких неспаренных спинов будет мало, то переход в состояние моттовского диэлектрика приведет к росту парамагнитной восприимчивости при низких температурах по закону Кюри⁶⁷ (взаимодействие локализованных спинов дает более медленный рост восприимчивости⁶⁸). Поэтому измерения парамагнитной восприимчивости КСР при низких температурах позволили бы лучше понять роль неупорядоченности в этих кристаллах.

Таким образом, отклонение спада проводимости в зависимости от температуры от экспоненциального при самых низких температурах (ниже ≈ 40 °К) служит косвенным указанием на то, что неупорядоченность в расположении ионов К и Br все-таки оказывает влияние на физические свойства КСР, хотя это влияние, несомненно, является слабым. Поэтому нужны дополнительные экспериментальные исследования этого влияния (например, измерения парамагнитной восприимчивости при низких температурах). Безусловно, наиболее интересную информацию о влиянии неупорядоченности на пайерлсовский переход в КСР можно получить при контролируемом введении примесей или дефектов структуры и одновременном исследовании характеристик пайерлсовского перехода.

8. ВОПРОС О СУЩЕСТВОВАНИИ ПАЙЕРЛСОВСКОГО ПЕРЕХОДА В СОЛЯХ TCNQ

а) Хорошо проводящие соли TCNQ с асимметричными катионами. Одномерное движение электронов в этих соединениях возможно благодаря переходам электронов между молекулами TCNQ, которые образуют в кристалле параллельные столбики, разделенные катионами с полностью заполненными электронными оболочками. Подробное рассмотрение свойств этих кристаллов дано в обзоре Щеголева⁶, и мы обсудим лишь те новые экспериментальные результаты,

*) К зависимости (50) приводят следующие простые соображения. Если прыжок электрона происходит между центрами, отстоящими друг от друга на расстояние R , то $\sigma \sim \exp[-\alpha R - (\Delta E/T)]$, где ΔE — разность энергетических уровней этих центров. Чем больше расстояние R , тем более вероятно встретить два уровня с близкой энергией, и $\Delta E \sim R^{-3}$ в трехмерном случае. Теперь оптимизация σ по R дает зависимость (50).

которые указывают на переход металл — диэлектрик в соединениях этого типа. В настоящее время существуют достаточно убедительные данные, показывающие существование перехода металл — диэлектрик при понижении температуры ниже ~ 20 $^{\circ}$ К в солях TCNQ с катионами N -метилфеназином (NMP), хинолинием (Qn) и акридином (Ad). В солях с NMP и Qn обнаружен скачок теплоемкости при $T_0 = 7$ и 14 $^{\circ}$ К соответственно⁶⁹. Измерения оптического поглощения в солях с NMP и Qn в далекой инфракрасной области показывают существование энергетической щели в этих соединениях при низких температурах. Так, при $4,2$ $^{\circ}$ К щель в NMP — TCNQ составляет ≈ 50 cm^{-1} , и она постепенно исчезает при температурах выше ≈ 15 $^{\circ}$ К^{70, 71} (в $Qn(TCNQ)_2$ величина щели составляет около 60 cm^{-1}).

Наконец, переход металл — диэлектрик виден по данным для магнитной восприимчивости солей с NMP, Qn и Ad^{68, 72}, температурный ход которой меняется в области около температуры T_0 . Ниже T_0 параметрическая восприимчивость χ_p этих солей возрастает по закону $\chi_p \sim T^{-\alpha}$ с $0 < \alpha < 1$. Зависимость $\chi_p (T)$, зависимость магнитного момента от поля и температуры и температурный ход электронной теплоемкости при $T < T_0$ ⁶⁹ можно с большой точностью описать в рамках модели локализованных спинов с обменным антиферромагнитным взаимодействием Гейзенберга, если параметр этого взаимодействия J является случайной величиной и может принимать сколь угодно малые значения с плотностью вероятности W , такой, что $W(J) \rightarrow 0$ при $J \rightarrow 0$. Случайный характер взаимодействия может быть обусловлен в основном неупорядоченностью в расположении катионов, так как низкотемпературные свойства кристаллов практически не зависят от способа их приготовления (эти свойства одинаковы для кристаллов $Qn(TCNQ)_2$ и $Ad(TCNQ)_2$, приготовленных и исследованных группами⁶⁸ и⁷³). Монотонный рост восприимчивости ниже T_0 во всех этих солях, по-видимому, исключает пайерлсовский характер перехода в точке T_0 , и свидетельствует в пользу перехода в состояние моттовского неупорядоченного диэлектрика.

Отметим, что и в состоянии мотт-хаббардовского упорядочения диэлектрика одномерная система электронов, по-видимому, неустойчива относительно такого искажения решетки, которое делает основное состояние диамагнитным. Действительно, основное состояние и все магнитные возбужденные состояния одномерной системы электронов с наполовину заполненной зоной в фазе мотт-хаббардовского диэлектрика можно описать в рамках гамильтониана Гейзенберга для линейной цепочки спинов $1/2$. Такая система спинов, как и одномерная система свободных электронов с наполовину заполненной зоной, неустойчива относительно удвоения периода, приводящего к появлению щели в спектре триплетных состояний⁷⁴. В том случае, когда исходная зона заполнена не наполовину, ситуация является более сложной. Однако на основании теоретических расчетов⁴⁶ можно сделать вывод, что и в этом случае пайерлсовский переход кооперирует с моттовской локализацией электронов, вызванной их кулоновским отталкиванием. Поэтому неудивительно, что большинство среднепроводящих комплексов TCNQ являются моттовскими диэлектриками с искажениями пайерлсовского типа⁶ (энергия активации проводимости в них намного больше, чем щель в спектре магнитных возбуждений). Отсутствие пайерлсовской неустойчивости такого типа в хорошо проводящих солях TCNQ с асимметричными катионами может быть объяснено неупорядоченностью ориентации катионов в соответствии с результатами гл. 7.

б) Соли TCNQ с симметричными катионами. В настоящее время известны две соли TCNQ с симметричными катиона-

ми: TTF — TCNQ^{54,55} и TTT (TCNQ)₂⁷⁵. Эти соли отличаются от солей TCNQ с асимметричными катионами не только симметричностью катиона, но и присутствием внешних электронов не только в цепочках анионов, но и в цепочках катионов. Данные рентгеноструктурного анализа показывают, что в кристаллах TTF — TCNQ⁷⁶ и TTT (TCNQ)₂ как катионы, так и анионы образуют стопки, вдоль которых могут двигаться электроны. В этих соединениях есть два внешних электрона на молекулу, определяемую химической формулой, и они распределяются по обеим цепочкам. Экспериментальные данные по фотоэмиссии электронов показывают, что часть электронов с TTF переходит на TCNQ, и, по-видимому, переносится менее одного электрона в пересчете на одну молекулу TCNQ^{77,78}.

Проводимость соли TTF — TCNQ при комнатной температуре является рекордной для соединений квазиодномерного типа (до 1000 $\text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ по сообщениям^{54, 79}). При понижении температуры от комнатной до 60 °К проводимость возрастает на типичных кристаллах в 10—35 раз^{54,55,74}, но на некоторых образцах пенсильванской группы⁵⁴ наблюдалось возрастание в 500 раз. При дальнейшем понижении температуры ниже 60 °К проводимость резко падает, т. е. при $T = 60$ °К наблюдается переход металл — диэлектрик. Предположение о пайерлсовском характере этого перехода было выдвинуто в⁵⁴, и авторы этой работы связали гигантский рост проводимости перед пайерлсовским переходом со сверхпроводящими флюктуациями *). Исследования методики измерений проводимости показали, что обычные контактные измерения в сильно анизотропных системах могут приводить к ошибкам⁸⁰, и гигантский рост проводимости, обнаруженный в⁵⁴, был поставлен под сомнение. Бесконтактные микроволновые измерения проводимости показывают, что отношение σ (60 °К)/ σ (300 °К) составляет 10—25 в зависимости от образца⁸¹. Не исключено, однако, что Хигеру, Гарито и другим сотрудникам пенсильванской группы⁵⁴ удается выращивать кристаллы большей чистоты, в которых действительно наблюдается рост в сотни раз^{82, 83}.

Анизотропия проводимости в TTF — TCNQ достигает ≈ 100 при комнатной температуре и увеличивается до 10^3 — 10^4 около 60 °К^{80, 82, 83}. Квазиодномерный характер движения электронов виден и по оптическим данным^{84, 85}. При частотах выше 0,4 эв электроны TTF — TCNQ ведут себя как свободные и дают металлический край плазменного отражения (плазменная частота $\hbar\omega_p \approx 1,4$ эв).

Переход в диэлектрическое состояние при температурах ниже 60 °К подтверждается данными теплоемкости⁸⁶ и термо-э. д. с.⁸⁷ (в теплоемкости при низких температурах нет линейного по температуре члена, а термо-э. д. с. меняет знак при 60 °К и становится отрицательной при $T < 60$ °К. В районе 60 °К найден также скачок теплоемкости⁸⁸, величина которого не противоречит предположению о пайерлсовском переходе).

Парамагнитная восприимчивость TTF — TCNQ монотонно падает при понижении температуры, причем от 360 до 70 °К этот спад является медленным⁸⁹, а ниже 60 °К по данным⁹⁰ он становится экспоненциальным. Такой ход восприимчивости исключает возможность моттовского перехода при 60 °К и говорит в пользу пайерлсовского характера перехода. С пайерлсовским, но не моттовским типом перехода согласуется также зависимость температуры перехода от давления⁹¹ (T_p растет с ростом давления) **). Оптические данные в инфракрасном диапазоне при низких температурах

*) Последующие теоретические расчеты не подтвердили это предположение.

**) При моттовском переходе с понижением температуры парамагнитная восприимчивость стремится к постоянному значению или возрастает⁶⁸, и T_p падает с ростом давления.

также могут быть интерпретированы в рамках представлений о пайерлсовском переходе⁹².

Однако интерпретация экспериментальных данных для TTF — TCNQ осложняется тем, что в кристаллах этого соединения есть две проводящие цепочки (TTF и TCNQ). В настоящее время относительный вклад этих цепочек в физические величины системы неизвестен, и теоретические модели, использованные для объяснения результатов измерений, далеки от однозначности (в системе с двумя типами проводящих цепочек возможны переходы металл — диэлектрик, отличающиеся по своему характеру от моттовского и пайерлсовского⁹³). В последнее время начинают появляться экспериментальные результаты, содержащие информацию о состоянии электронов в цепочках TTF и TCNQ. Совместный анализ данных ЭПР для температурной зависимости g -фактора и температурной зависимости статической магнитной восприимчивости показывает, что цепочка TCNQ находится, по-видимому, в состоянии моттовского диэлектрика с пайерлсовскими искажениями во всем интервале исследованных температур $T \leq 300$ °К, и металлической выше 60 °К является только цепочка TTF⁹⁴. (Отметим, что этот же вывод был сделан ранее авторами⁸⁹ по данным для магнитной восприимчивости.) Бесспорные подтверждения пайерлсовского характера перехода при 60 °К можно было бы получить из структурных исследований кристаллов выше и ниже 60 °К. Однако пока рентгеновские данные не показывают какого-либо изменения структуры кристаллов при 60 °К⁹⁵ (кристаллы TTF — TCNQ имеют малые размеры порядка $2 \times 0,2 \times 0,3$ мкм³ и это затрудняет проведение достаточно точных структурных исследований). Показателем пайерлсовского характера перехода в TTF — TCNQ являлась бы сильная зависимость температуры перехода от примесей и дефектов решетки. Однако замена TTF на асимметричный катион ATTF^{54, 81} почти не меняет температуру перехода. Эта температура является практически постоянной для всех полученных пока образцов TTF — TCNQ (см. дополн. при корр. 8 на стр. 305).

Свойства TTT (TCNQ)₂ во многом аналогичны свойствам TTF — TCNQ. По данным работы¹¹⁵ в TTT (TCNQ)₂ также есть пик в проводимости (в районе 90 °К), и проводимость в пике превышает комнатную проводимость примерно в 3,5 раза. Однако быстрый спад восприимчивости в этом соединении происходит не в районе температур около 90 °К, а около 55 °К (в интервале от 300 до 55 °К наблюдается медленный спад восприимчивости).

9. СУЩЕСТВУЕТ ЛИ ПАРАПРОВОДИМОСТЬ ПРИ ПАЙЕРЛСОВСКОМ ПЕРЕХОДЕ?

В основном состоянии пайерлсовского диэлектрика полный электрический ток, естественно, равен нулю. Вопрос о том, возможны ли метастабильные состояния с током у одномерной системы электронов и фононов ниже T_p был поставлен Фрэлихом²². Фрэлих показал, что в модели «желе» можно построить состояния, в которых электроны обладают полным импульсом, отличным от нуля, и в то же время все одноэлектронные возбуждения отделены от этих состояний пайерлсовской щелью. Электроны в таких метастабильных состояниях движутся вместе с волной смещений, так что параметр перехода Δ зависит от времени, т. е.

$$\Delta(n, t) = |\Delta| e^{2ik_F(n - v_s t/c)}, \quad (51)$$

где v_s — скорость электронов. Из-за присутствия щели в одночастичном спектре электроны не рассеиваются на примесях, и ток в этих состояниях является незатухающим.

По существу, расчеты ⁴¹ подтвердили правильность этих представлений для модели «желе», и коллективная мода Ω_- , найденная Ли, Райсом и Андерсоном, соответствует метастабильным токовым состояниям. В модели «желе» величина $\omega_t = 0$, и проводимость $\sigma(\omega)$, согласно выражению (40) для $\varepsilon_{\parallel}(\omega)$, имеет вид дельта-функции при $\omega = 0$. Однако в реальной решетке из-за пиннинга волны зарядовой плотности (см. выше § 4) частота моды Ω_- стремится к величине $\omega_t \neq 0$ при $q \rightarrow 0$ и незатухающего постоянного тока в такой системе не существует.

Бардин ⁹⁶ предложил использовать идею Фрёлиха для объяснения появления пика в проводимости TTF — TCNQ перед пайерлсовским переходом. Его аргументация основана на следующих соображениях. В реальном кристалле фрёлиховские токовые состояния затухают. Поэтому истинная сверхпроводимость в пайерлсовской системе невозможна. Но токовые состояния, флуктуационным образом возникающие около T_p , могут существенно увеличить проводимость при температурах выше T_p . Оценки в рамках приближения молекулярного поля, проделанные Аллендером, Бреем и Бардином ⁹⁷, показывают, что в TTF — TCNQ этот парапроводящий вклад в σ при понижении температуры от комнатной до 60 °К увеличивается примерно в шесть раз, и таким образом можно объяснить «типичное» увеличение σ в 10—20 раз. Паттон и Шем ⁹⁸, а также Штрасслер и Тумбс ⁹⁹ оценили поправки к нормальной проводимости при приближении температуры к T_p сверху с помощью диаграммной техники аналогично тому, как это сделали Асламазов и Ларкин ¹⁰⁰ для расчета флуктуационной проводимости сверхпроводников выше T_c . Их расчеты показали, что увеличение σ при $T \rightarrow T_p$ действительно существует в том случае, если зона заполнена не наполовину. Однако микроскопической теории пайерлсовского перехода, по точности аналогичной теории БКШ для сверхпроводников, пока не существует. Поэтому всегда остается вопрос о величине тех членов, которые не были учтены в расчетах ^{97—99}. Необходимо отметить также, что в КСР никакого увеличения проводимости при подходе температуры к точке T_3 не было обнаружено, хотя мода Ω_- в этом кристалле есть согласно данным ⁴⁸. Поэтому вопрос о существовании и величине парапроводимости при пайерлсовском переходе остается далеко не ясным как в экспериментальном, так и теоретическом отношении (см. дополн. при корр. 9 на стр. 305).

10. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В теоретическом и экспериментальном отношении еще существует ряд неясных моментов в наших представлениях о пайерлсовском переходе и свойствах комплексов переходных элементов группы платины смешанной валентности. К ним относятся:

а) теоретический вопрос о влиянии кулоновского отталкивания электронов на пайерлсовский переход и о соотношении между пайерлсовской нестабильностью и моттовским переходом (начало исследования этой проблемы положили работы ^{25, 44—46, 101}); б) теоретический и экспериментальный вопрос о парапроводимости в области температур выше пайерлсовского перехода; (см. дополн. при корр. 9 на стр. 305); в) экспериментальный вопрос о парамагнитной восприимчивости КСР; г) экспериментальный вопрос о влиянии неупорядоченности кристаллов на пайерлсовский переход; д) теоретический вопрос о причинах сильной дисперсии проводимости КСР (и остальных хорошо проводящих квазиодномерных соединений) при частотах ниже 10^{10} Гц.

Сейчас нет сомнений в том, что свойства платиновых комплексов переменной валентности связаны в основном с пайерлсовским переходом.

В случае комплексов TCNQ с симметричными катионами ситуация является более неопределенной. Не исключено, что в соединениях этого класса мы имеем дело не с пайерлсовским переходом.

В теоретическом (и, конечно, экспериментальном плане) остается открытым вопрос о возможностях сверхпроводимости в квазиодномерных системах. Вообще говоря, пайерлсовская нестабильность является эффектом более сильным, чем куперовская неустойчивость, так как пайерлсовский переход определяется всей электронной зоной, а сверхпроводимость лишь интервалом энергий порядка ω_D около поверхности Ферми. Поэтому в системах с $\omega_D \ll T_p$ сверхпроводимость, по-видимому, невозможна, и надежды на сверхпроводимость (в том числе и на высокотемпературную сверхпроводимость) в квазиодномерных кристаллах могут быть связаны лишь с системами, в которых $\omega_D \geq T_p$. В этом случае пайерлсовский переход может быть либо полностью подавлен либо он может кооперировать со сверхпроводящим переходом⁴⁴⁻⁴⁶.

К подавлению пайерлсовской неустойчивости в пользу сверхпроводящего перехода приводят переходы электронов между нитями, нарушающие условие (19), наличие многих зон на поверхности Ферми с разными значениями k_F ³⁸, и, возможно, неупорядоченность кристалла. В первом случае имеются в виду системы, в которых переходы электронов между цепочками достаточно сильны ($b_2 \sim T_p$; см. раздел б) гл. 3) и по сути дела, идя по такому пути, мы переходим к анизотропным трехмерным системам (см. дополн. при корр. 10 на стр. 305).

Случай многих зон также не вызывает сомнений с теоретической точки зрения — неясно лишь, реализуется ли он экспериментально. Что же касается самого простого способа подавления пайерлсовской неустойчивости введением примесей или дефектов структуры, то пока не ясно, в какой мере этот путь оставляет шансы на сверхпроводимость, так как неупорядоченность в одномерном случае (в отличие от трехмерного) приводит к локализации электронов. Если пайерлсовская неустойчивость будет тем или иным способом подавлена, то надежды на высокие значения критической температуры T_c в квазиодномерных соединениях с фононным механизмом сверхпроводимости могут быть связаны с особенностями плотности состояний, присущими электронному спектру одномерных систем (см., например,¹⁰²).

Существует второй путь приближения к сверхпроводящему состоянию квазиодномерных систем — путь повышения частоты возбуждений, обмен которых приводит к притяжению электронов проводимости. По-видимому, вряд ли возможно существенно повысить величину ω_D (пока во всех квазиодномерных кристаллах $\omega_D < 100$ К). В этом смысле экситонный механизм сверхпроводимости представляет уникальную возможность¹⁰³. Однако эффективным этот механизм может быть лишь в системах, в которых притяжение электронов проводимости благодаря обмену электронными возбуждениями является не более слабым, чем притяжение из-за фононов. Трудности, возникающие при попытках добиться этой ситуации в модели, предложенной Литтлом, по существу, сходны с теми, которые возникают в случае слоистых соединений с молекулами³⁰.

Необходимо отметить, однако, что бурное развитие физики квазиодномерных кристаллов стимулировалось в основном идеями экситонной сверхпроводимости. Нет сомнения, что этот путь и в будущем будет не менее плодотворным.

В заключение автор благодарит И. Ф. Щеголева за многочисленные дискуссии и критические замечания. Автор признателен Ю. А. Кухаренко, Е. Г. Максимову, Ю. В. Копаеву, М. В. Садовскому и Д. И. Хомскому,

беседы с которыми помогли выяснению ряда вопросов, затронутых в статье. Автор выражает также искреннюю благодарность А. Гарито за сообщения о результатах работ пенсильванской группы до их опубликования в печати и В. Л. Гинзбургу за просмотр статьи в рукописи и ценные замечания.

Дополнения при корректуре. 1 (к стр. 284). Строго говоря, при удвоении периода перераспределение заряда происходит¹⁰⁵, но оно мало в меру малости перекрытия функций Ванье $w_n(\mathbf{r})$ соседних узлов, т. е. в меру малости произведения $w_n(\mathbf{r})w_{n+1}(\mathbf{r})$ по сравнению с величиной $|w_n(0)|^2$.

2 (к стр. 285). В работе Дитриха¹⁰⁶ несколько другим методом получено уравнение для T_3 , аналогичное (28).

3 (к стр. 288). Аналогичные результаты в модели сильной связи получены также Леунгом¹⁰⁷. В работе¹⁰⁷ дана подробная картина поведения одномерной системы электронов с зоной, заполненной почти наполовину.

4 (к стр. 288). Подробному рассмотрению динамики фононов при пайерлсовском переходе в квазиодномерных кристаллах посвящена работа¹⁰⁸.

5 (к стр. 290). В квазиодномерной системе из молекул пайерлсовская нестабильность может быть следствием взаимодействия электронов с внутримолекулярными колебаниями. В этом случае волна зарядовой плотности появляется ниже T_p даже при удвоении периода и оптическая мода с частотой $g\omega(\pi)$ является оптически активной¹⁰⁵.

6 (к стр. 295). Более подробные результаты относительно наблюдения фрёлиховской коллективной моды Ω_- содержатся в работе¹¹⁰.

7 (к стр. 298). По данным^{111, 112}, ионы К расположены упорядоченно и в элементарной ячейке КСР находятся один атом К и два атома Pt в неэквивалентных положениях. Эта неэквивалентность мала, и она практически не меняет интерпретацию, которая исходит из элементарной ячейки с одним атомом Pt.

8 (к стр. 302). Не исключено, что пайерлсовская неустойчивость в TTF — TCNQ связана не со смещениями молекул TTF или TCNQ вдоль стенок, а с либрационной модой^{113, 114} или с внутримолекулярными колебаниями TTF или TCNQ¹⁰⁵.

9 (к стр. 303). Учет диаграмм, соответствующих пиннингу коллективной моды Ω_- на примесях, приводит к падению флуктуационной проводимости при приближении T_K к T_p сверху¹¹⁶. В экспериментальном отношении работа¹¹⁷ внесла некоторую ясность в вопрос о величине и происхождении пика в зависимости $\sigma(T)$ в TTF — TCNQ.

10 (к стр. 304). Для достижения сверхпроводимости в кристаллах с переносом заряда из больших органических молекул (типа TCNQ или TTF^+) ситуация без пайерлсовской неустойчивости ($b_2 > T_p$) кажется предпочтительной по сравнению с квазиодномерной. На этом пути для получения органических сверхпроводников надо стремиться не к увеличению, а к уменьшению «одномерности» кристаллов. В органической системе с металлической проводимостью и без пайерлсовской неустойчивости реализации сверхпроводящего состояния может препятствовать лишь кулоновское отталкивание электронов. Но в TTF — TCNQ даже при ширине зоны $\approx 0,1 \text{ эв}$ кулоновское отталкивание оказывается несущественным (из-за больших размеров молекул и сильной их поляризации электронами проводимости). Поэтому в кристаллах из молекул такого типа при $b_2 > T_p$ сверхпроводимость вполне реальна. Сильное взаимодействие электронов проводимости с внутримолекулярными колебаниями (их частоты достигают 0,1 эв) может привести, в принципе, к достаточно высоким значениям T_c в таких системах.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
АН СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. W. A. Little, Phys. Rev. A134, 1416 (1964).
2. Р. Пайерлс, Квантовая теория твердых тел, М., ИЛ, 1956.
3. E. H. Lieb, F. Y. Wu, Phys. Rev. Lett. 20, 1445 (1968).
4. R. E. Borland, Proc. Phys. Soc. (L.) 78, 926 (1961).
5. N. F. Mott, W. D. Twose, Adv. Phys. 10, 107 (1961) (см. перевод: УФН 79, 691 (1963)).
6. I. F. Shchegolev, Phys. Stat. Sol. a12, 9 (1972).
7. H. R. Zeller, in: Festkörperprobleme, Bd. 13, Braunschweig, Vieweg, 1973, S. 31.
8. S. R. Piepho, P. N. Schatz, A. J. McCaffery, J. Am. Chem. Soc. 91, 5995 (1969).

9. H. P. Geserich, H. D. Hausen, K. Krogman, P. Stampfli, *Phys. Stat. Sol.* **a10**, 537 (1972).
10. P. Brüesch, F. Lehman, *Sol. State Comm.* **10**, 579 (1972).
11. H. Wagner, H. P. Geserich, R. V. Baltz, K. Krogman, *ibid.* **13**, 659 (1973).
12. J. Bernasconi, P. Brüesch, D. Kuse, H. R. Zeller, *J. Phys. Chem. Sol.* **35**, 145 (1974).
13. Л. Н. Булаевский, Ю. А. Кухаренко, *ФТТ* **14**, 2401 (1972).
14. P. Brüesch, *Sol. State Comm.* **13**, 13 (1973).
15. Л. С. Агронский, Р. М. Власова, А. И. Гутман, Р. Н. Любовская, Г. В. Папаян, Л. П. Раутиан, Л. Д. Розенштейн, *ФТТ* **15**, 1781 (1973).
16. А. И. Беренблум, Л. И. Буравов, М. Л. Хидекель, И. Ф. Щеголов, Е. Б. Якимов, *Письма ЖЭТФ* **13**, 619 (1974).
17. H. R. Zeller, A. Beck, *J. Phys. Chem. Sol.* **35**, 77 (1974).
18. D. Kuse, H. R. Zeller, *Sol. State Comm.* **11**, 355 (1972).
19. Д. Н. Федутин, *Письма ЖЭТФ* **17**, 299 (1973).
20. N. F. Mott, *Proc. Phys. Soc. (L.)* **A62**, 416 (1949).
21. R. Comes, M. Lambert, H. Launois, H. R. Zeller, *Phys. Rev. B8*, 571 (1973).
22. H. Gröhlich, *Proc. Roy. Soc. A223*, 296 (1954).
23. C. G. Kuper, *ibid. A227*, 214 (1955).
24. M. J. Rice, S. Strässler, *Sol. State Comm.* **13**, 125 (1973).
25. S. Barisic, *Phys. Rev. B5*, 932, 941 (1972).
26. А. А. Абрикосов, Л. П. Горьков, И. Е. Дзялошинский, *Методы квантовой теории поля в статистической физике*, М., Физматгиз, 1962.
27. P. A. Lee, T. M. Rice, P. W. Anderson, *Phys. Rev. Lett.* **31**, 462 (1973).
28. D. J. Scalapino, M. Sears, R. A. Ferrell, *Phys. Rev. B6*, 3409 (1972).
29. И. Е. Дзялошинский, Е. И. Кац, *ЖЭТФ* **55**, 338 (1968).
30. Л. Н. Булаевский, Ю. А. Кухаренко, *ЖЭТФ* **60**, 1518 (1971).
31. R. Comes, M. Lambert, H. Launois, H. R. Zeller, *Phys. Stat. Sol.* **b58**, 587 (1973).
32. R. Renker, L. Pintschovius, W. Gläser, H. Rietschel, R. Comes, L. Liebert, W. Drexel, *Phys. Rev. Lett.* **38**, 836 (1974).
33. А. М. Афанасьев, Ю. Каган, *ЖЭТФ* **43**, 1456 (1962).
34. Ю. В. Кононенко, Р. Х. Тимеров, *ЖЭТФ* **63**, 290 (1972).
35. S. Barisic, A. Bjelis, K. Saub, *Sol. State Comm.* **13**, 1119 (1973).
36. J. A. Wilson, F. J. DiSalvo, S. Mahajan, *Phys. Rev. Lett.* **32**, 882 (1974).
37. T. M. Rice, *Phys. Rev. A140*, 1889 (1965).
38. К. Б. Ефетов, А. И. Ларкин, *ЖЭТФ* **66**, 2290 (1974).
39. W. Kohl, *Phys. Rev. Lett.* **2**, 393 (1959).
40. B. R. Patton, L. J. Sham, *ibid.* **31**, 631 (1973).
41. M. J. Rice, S. Strässler, *Sol. State Comm.* **13**, 1389 1931 (1973).
42. H. Rietschel, *ibid.*, p. 1859.
43. P. A. Lee, T. M. Rice, P. W. Anderson, *ibid.* **14**, 703 (1974).
44. Ю. А. Бычков, Л. П. Горьков, И. Е. Дзялошинский, *ЖЭТФ* **50**, 738 (1963).
45. И. Е. Дзялошинский, А. И. Ларкин, *ЖЭТФ* **61**, 791 (1971).
46. Л. П. Горьков, И. Е. Дзялошинский, *ЖЭТФ* **67**, 397 (1974).
47. B. Renker, H. Rietschel, L. Pintschovius, W. Gläser, P. Brüesch, D. Kuse, M. J. Rice, *Phys. Rev. Lett.* **30**, 1144 (1973).
48. H. R. Zeller, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, ser. II, **19**, 195 (1974).
49. R. L. Greene, W. A. Little, *Phys. Rev. Lett.* **29**, 718 (1972).
50. H. H. Rupp, *Zs. Naturforsch.* **26a**, 1937 (1971).
51. F. Mehran, B. A. Scott, *Phys. Rev. Lett.* **31**, 1347 (1973).
52. A. Menth, M. J. Rice, *Sol. State Comm.* **11**, 1025 (1972).
53. P. I. Kuindersma, G. A. Sawatzky, *ibid.* **13**, 39 (1973).
54. L. B. Coleman, M. I. Cohen, D. J. Sandman, F. G. Yamashashi, A. F. Garito, A. J. Heeger, *ibid.* **12**, 1125 (1973).
55. J. Ferraris, D. O. Couan, V. Valatka, Jr., J. H. Perlstein, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 948 (1973).
56. H. G. Schuster, *Sol. State Comm.* **14**, 127 (1974).
57. Л. Н. Булаевский, М. В. Садовский, *ФТТ* **16**, 1159 (1974).
58. P. N. Shen, C. M. Varma, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, ser. II, **19**, 49 (1974).
59. P. Loyd, *J. Phys. C2*, 1717 (1969).

60. M. I. Rice, *J. Bernasconi*, *ibid. F3*, 55 (1973).
61. П. де Жен, Сверхпроводимость металлов и сплавов, М., «Мир», 1968.
62. D. I. Thouless, *J. Phys. C5*, 77 (1972).
63. M. A. Butler, H. J. Guggenheim, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, ser. II, **19**, 335 (1974).
64. N. F. Mott, *Phil. Mag. 19*, 835 (1969).
65. V. Ambegaokar, B. I. Halperin, J. B. Langer, *Phys. Rev. B4*, 2612 (1972).
66. A. N. Bloch, C. M. Varma, *J. Phys. C6*, 1849 (1973).
67. A. N. Bloch, R. V. Weisman, C. M. Varma, *Phys. Rev. Lett. 28*, 753 (1972).
68. Л. Н. Булаевский, А. В. Зворыкина, Ю. С. Каримов, Р. Б. Любовский, И. Ф. Щеголев, *ЖЭТФ 62*, 725 (1972).
69. Л. Н. Булаевский, А. А. Гусейнов, В. Н. Топников, И. Ф. Щеголев, доклад на 14-м совещании по физике низких температур, Киев, 1974.
70. Ф. Ф. Игопшин, О. Н. Еременко, А. П. Кирьянов, И. Ф. Щеголев, *Письма ЖЭТФ 19*, 644 (1974).
71. F. F. Igoshin, A. P. Kirjanov, V. N. Topnikov, I. F. Shchegolev, Preprint, Chernogolovka, 1974.
72. Л. Н. Булаевский, Р. Б. Любовский, И. Ф. Щеголев, *Письма ЖЭТФ 16*, 42 (1972).
73. P. Delhaas, F. Aly, P. Durius, *Sol. State Comm. 12*, 1099 (1973).
74. Л. Н. Булаевский, *ЖЭТФ 44*, 1008 (1963); Изв. АН СССР, сер. хим. 4, 816 (1972).
75. А. И. Беренблюм, М. Л. Хидекель, И. Ф. Щеголев, Д. Н. Федутин, Л. И. Буравов, Е. Б. Якимов, *ЖЭТФ* (1975).
76. T. E. Phillips, T. J. Kistenmacher, J. P. Ferraris, D. O. Cowan, *Chem. Comm. 1973*, 471 (1973).
77. W. D. Grobman, R. A. Pollak, D. E. Eastman, E. T. Mass, Jr., B. A. Scott, *Phys. Rev. Lett. 32*, 534 (1974).
78. M. A. Butler, J. R. Ferraris, A. N. Bloch, D. O. Cowan, *Chem. Phys. Lett. 24*, 600 (1974).
79. R. P. Groff, R. E. Merrifield, A. Suna, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, ser. II, **19**, 222 (1974).
80. D. E. Schaefer, F. Wudl, G. A. Thomas, J. P. Ferraris, D. O. Cowan, *Sol. State Comm. 14*, 347 (1974).
81. A. N. Bloch, J. P. Ferraris, D. O. Cowan, T. O. Poehler, *ibid. 13*, 753 (1973).
82. M. J. Cohen, L. B. Coleman, A. F. Garito, A. J. Heeger, *Phys. Rev. B10*, 1298 (1974).
83. S. K. Khanna, E. Ehrenfreund, A. F. Garito, A. J. Heeger, *ibid.*, p. 2205.
84. P. M. Grant, R. L. Greene, G. C. Wrighton, G. Castro, *Phys. Rev. Lett. 31*, 1311 (1973).
85. A. A. Bright, A. F. Garito, A. J. Heeger, *Sol. State Comm. 13*, 943 (1973).
86. T. Wei, S. Etemad, A. F. Garito, A. J. Heeger, *Phys. Lett. A45*, 269 (1973).
87. P. M. Chaikin, J. F. Kwak, T. E. Jones, A. F. Garito, A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett. 31*, 601 (1973).
88. R. A. Graven, M. B. Salamon, G. De Pasquali, R. M. Hermann, G. Stucky, A. Schultz, *ibid. 32*, 769, 1974.
89. J. H. Perlstein, J. P. Ferraris, V. V. Walatka, D. O. Cowan, G. A. Candelaria, in: Proc. of the Conference on Magnetism and Magnetic Materials, November 1972, p. 1494.
90. J. C. Scott, A. F. Garito, A. J. Heeger, Preprint, 1974.
91. C. Chu, J. Harper, T. Geballe, R. Greene, *Phys. Rev. Lett. 31*, 1491 (1973).
92. D. B. Tanner, C. S. Jacobsen, A. F. Garito, A. J. Heeger, *ibid. 32*, 1304 (1974).
93. M. H. Cohen, J. A. Hertz, P. M. Horn, V. K. S. Shante, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, ser. II, **19**, 297 (1974).
94. Y. Tomkiewicz, B. A. Scott, L. J. Tao, R. S. Tittle, *Phys. Rev. Lett. 32*, 1363 (1974).
95. E. F. Skelton, A. N. Bloch, J. Ferraris, D. O. Cowan, *Phys. Lett. A47*, 313 (1974).
96. J. Bardeen, *Sol. State Comm. 13*, 357 (1973).
97. D. Allender, J. W. Bray, J. Bardeen, *Phys. Rev. B9* 119 (1974).

98. B. R. Patton, L. J. Sham, Phys. Lett. **A47**, 133 (1974).
 99. S. Strässler, G. A. Toombs, *ibid.* **A46**, 321.
 100. Л. Г. Асламазов, А. И. Ларкин, ФТТ **10**, 1104 (1968).
 101. S. T. Chui, T. M. Rice, C. M. Vargma, Sol. State Comm. **15**, 155 (1974).
 102. Ю. А. Иzymov, Э. З. Курмазов, УФН **113**, 193 (1974).
 103. Проблема высокотемпературной сверхпроводимости. Препринт ФИАН СССР № 45, Москва, 1974.
 104. W. Gläser, Festkörperprobleme **14**, 205 (1974).
 105. A. Madhukar, Chem. Phys. Lett. **27**, 606 (1974).
 106. W. Dietrich, Zs. Phys. **270**, 239 (1974).
 107. M. C. Leung, Sol. State Comm. **15**, 879 (1974).
 108. A. Bjelis, K. Saub, S. Barisic, Nuovo Cimento **B23**, 102 (1974).
 109. H. Niedova, H. Lauanois, D. Brinkman, R. Brugger, H. R. Zeller, Phys. Stat. Sol. **b58**, 309 (1973).
 110. P. Brüesch, H. R. Zeller, Sol. State Comm. **14**, 1037 (1974).
 111. D. L. Rousseau, M. A. Butler, H. J. Guggenheim, R. B. Weismann, A. N. Bloch, Phys. Rev. **B10**, 2281 (1974).
 112. J. H. Deiseroth, H. Schulz, Phys. Rev. Lett. **33**, 963 (1974).
 113. H. Morawitz, Bull. Am. Phys. Soc., ser. II, **18**, 1577 (1973).
 114. P. I. Регов, J. E. Fischer, Phys. Rev. Lett. **33**, 521 (1974).
 115. Л. И. Буравов, О. Н. Еременко, Р. Б. Любовский, Л. Н. Розенберг, М. Л. Хидекель, Р. П. Шибаева, И. Ф. Щеголев, Э. Б. Ягубский, Письма ЖЭТФ **20**, 457 (1974).
 116. H. Fukuyama, T. M. Rice, C. M. Vargma, Phys. Rev. Lett. **33**, 305 (1974).
 117. R. P. Croff, A. Suna, R. E. Merrifield, *ibid.*, p. 418.
-