

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУКИЗ ТЕКУЩЕЙ ЛИТЕРАТУРЫ

537.311.33

СПИН-ПАЙЕРЛСОВСКИЙ ПЕРЕХОД В КВАЗИОДНОМЕРНЫХ КРИСТАЛЛАХ*А. И. Буздин, Л. Н. Булаевский*

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	495
2. Теория спин-пайерлсовского перехода	496
а) Приближение Хартри — Фока (497). б) Приближение Кросса — Фишера (498).	
3. Экспериментальные результаты	500
4. Величина константы спин-фононного взаимодействия	502
5. Влияние магнитного поля на спин-пайерлсовский переход	505
6. Флуктуационная область и тип спин-пайерлсовского перехода	506
7. Заключение	509
Цитированная литература	509

1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время квазиодномерные соединения привлекают к себе большое внимание как экспериментаторов, так и теоретиков. Этот интерес в значительной степени вызван необычными свойствами квазиодномерных систем, примером чему может служить пик проводимости при низких температурах в соединениях типа TTF — TCNQ. Сейчас уже может считаться хорошо установленным тот факт, что во многих проводящих квазиодномерных кристаллах с понижением температуры происходит пайерлсовский переход в диэлектрическое состояние с волной зарядовой плотности, и многие низкотемпературные свойства квазиодномерных проводников самым непосредственным образом связаны с этим переходом. При пайерлсовском переходе возникают статические смещения ионов с волновым вектором $Q = 2k_F$, в результате чего происходит расщепление зоны проводимости, и энергия электронов, заполняющих нижнюю зону, уменьшается в одномерной системе на величину $\sim \Delta^2 \ln(W/\Delta)$, где Δ — щель в спектре электронов, пропорциональная амплитуде волны статических смещений ионов, W — ширина этой зоны проводимости; проигрыш же упругой энергии из-за деформации решетки пропорционален Δ^2 , что и обуславливает выгодность смещений с $Q = 2k_F$ при нулевой температуре. Отметим, что смещения ионов влекут за собой перераспределение электронной плотности вдоль цепочки, в результате чего возникает так называемая волна зарядовой плотности (ВЗП). Эта ВЗП и оказывается ответственной за многие необычные свойства квазиодномерных проводников (в качестве обзоров по пайерлсовскому переходу см., например ¹⁻³).

Магнитным аналогом пайерлсовской неустойчивости является так называемый спин-пайерлсовский (СП) переход однородной антиферромагнитной цепочки спинов в альтернированное состояние, т. е. в состояние с удвоенным периодом. СП переход в гейзенберговской цепочке спинов

с $S = 1/2$ является фазовым переходом второго рода в синглетное основное состояние; при этом в спектре триплетных магнитных возбуждений появляется щель. Идея о нестабильности однородной цепочки спинов с $S = 1/2$ относительно альтернирования была выдвинута более пятнадцати лет назад Макконнелом и др.⁴ и развита позднее в работах⁵⁻⁹. Однако вплоть до последнего времени, несмотря на большое количество известных квазиодномерных соединений, хорошо описывающихся в рамках модели гейзенберговской цепочки спинов (см. обзор¹⁰), не было экспериментальных данных, подтверждающих существование СП перехода. В последние три года ситуация изменилась: были сначала обнаружены, а затем и всесторонне исследованы два квазиодномерных диэлектрических кристалла, свойства которых находят хорошее объяснение в рамках теории СП перехода¹¹⁻¹⁷. Эти два кристалла принадлежат к группе квазиодномерных донорно-акцепторных соединений типа $\text{TTF}-\text{MS}_4\text{C}_4(\text{CF}_3)_4$, где М — атом металла. СП переход был обнаружен в соединениях с $\text{M} = \text{Cu}, \text{Au}$ при температурах 12 и 2 К соответственно, и в настоящее время его существование в этих веществах может считаться твердо установленным. Есть основания также предполагать наличие СП перехода в некоторых других соединениях: $\text{MEM}(\text{TCNQ})_{1/2}^{\text{с}}$, $\text{Li}-\text{TCNQ}$ ¹⁹, а также в $\text{K}-\text{TCNQ}$ ²⁰; однако тот факт, что фазовый переход в этих соединениях вызван спиновой подсистемой, пока нельзя считать твердо установленным.

СП переход является новым типом магнитного перехода, однако, изучение свойств этого перехода, кроме самостоятельного интереса, может представлять также интерес и в связи с электронным пайерлсовским переходом, поскольку СП переход аналогичен пайерлсовскому переходу в зоне проводимости, заполненной наполовину. До сих пор проводящих квазиодномерных кристаллов с половинным заполнением зоны неизвестно, однако, именно этот случай является, в некотором смысле, выделенным из-за большой роли эффектов соизмеримости, приводящих к подавлению фазовых возбуждений ВЗП. Кроме того, влияние магнитного поля на СП переход соответствует изменению степени заполнения зоны проводимости в пайерлсовской системе, что позволяет по поведению СП системы в магнитном поле изучать влияние эффектов соизмеримости на пайерлсовский переход. Таким образом, тесная связь СП перехода с пайерлсовской неустойчивостью делает изучение этого перехода весьма важным для лучшего понимания свойств квазиодномерных систем в целом (как магнитных диэлектриков, так и проводников).

2. ТЕОРИЯ СПИН-ПАЙЕРЛСОВСКОГО ПЕРЕХОДА

В качестве модели квазиодномерного антиферромагнитного соединения обычно рассматривается набор невзаимодействующих спиновых цепочек с гейзенберговским взаимодействием ближайших спинов цепочки. Гамильтониан такой системы спинов имеет вид

$$\mathcal{H}_S = \sum_n \sum_{l=1}^N J_n(l, l+1) \left(S_{n,l} S_{n,l+1} - \frac{1}{4} \right), \quad (2.1)$$

где $S_{n,l}$ — оператор l -го спина в цепочке n , N — число спинов в цепочке, $J_n(l, l+1)$ — обменный интеграл, линейно зависящий от смещений магнитных ионов $u_n(l)$:

$$J_n(l, l+1) = J + [u_n(l) - u_n(l+1)] \nabla_l J(l, l+1). \quad (2.2)$$

Подставляя (2.2) в (2.1) и добавляя упругую энергию смещений ионов $U = \sum_{n,l,n',l'} K_{nl,n'l'} u_{nl} u_{n'l'}$ и их кинетическую энергию $T = \frac{1}{2} \sum_{n,l} M (\dot{u}_{nl})^2$,

мы получаем полный гамильтониан рассматриваемой системы трехмерных фононов, спинов с одномерным взаимодействием Гейзенберга и спин-фононным взаимодействием. В принципе есть еще обменное и диполь-дипольное взаимодействие спинов соседних цепочек, но оно мало, и мы будем им пренебрегать. В гамильтониане (2.1) можно осуществить переход от спиновых операторов S_i к псевдофермионным ψ_i с помощью преобразования Иордана — Вигнера.

$$\psi_i^\pm = 2^{l-1} S_1^z S_2^z \dots S_{i-1}^z S_i^\pm, \quad (2.3)$$

где $S_i^\pm = S_i^x \pm iS_i^y$ ^{21,22}. В отсутствие фононов гамильтониан (2.1) записывается через псевдофермионные операторы ψ_k в импульсном представлении в виде²³

$$\mathcal{H}_s = \mathcal{H}_{s,0} + \mathcal{H}_{s,int}, \quad \mathcal{H}_{s,0} = \sum_k E_0(k) \psi_k^\dagger \psi_k, \\ \mathcal{H}_{s,int} = \frac{1}{N} \sum_{k,k',q} V(q) \psi_{k+q}^\dagger \psi_{k'-q}^\dagger \psi_{k'} \psi_k, \quad (2.4)$$

где $E_0(k) = J(\cos k - 1)$, $V(q) = J \cos q$. Гамильтониан $\mathcal{H}_{s,0}$ описывает невзаимодействующие фермионы, он соответствует спиновому XY -взаимодействию $J(S_i^x S_{i+1}^x + S_i^y S_{i+1}^y)$, и XY -модель допускает точное решение. Взаимодействие $JS_i^z S_{i+1}^z$ после преобразования (2.3) записывается в виде четырехфермионного взаимодействия $\mathcal{H}_{s,int}$.

а) Приближение Хартри — Фока

В работе²³ четырехфермионное взаимодействие в однородной магнитной цепочке рассматривалось в приближении Хартри — Фока (ХФ); впоследствии Питт применил это приближение для рассмотрения связанной спин-фононной системы⁸. В приближении ХФ гамильтониан системы записывается в виде

$$\mathcal{H} = \sum_{k,n} E(k) a_{nk}^\dagger a_{nk} + \sum_{k,q,n} \frac{g(k,q)}{\sqrt{N}} (b_q + b_q^\dagger) a_{nk}^\dagger a_{n,k-q} + \sum_q \omega_0(q) b_q^\dagger b_q. \quad (2.5)$$

При выводе (2.5) смещения магнитных ионов $u_n(l)$ в (2.2) выражены обычным образом через операторы рождения и уничтожения фононов b_q^\dagger и b_q , $\omega_0(q)$ — частота фононов с волновым вектором $\mathbf{q} = (q, \mathbf{q}_\perp)$ и q, \mathbf{q}_\perp — компоненты импульса фонона соответственно вдоль и поперек цепочек,

$$E(k) = pJ \cos k, \quad g(k, \mathbf{q}) = \frac{igp [\sin k - \sin(k-q)]}{\sqrt{2\omega_0(\mathbf{q})}}, \quad g = \frac{\nabla_l J(l, l+1)}{\sqrt{M}}, \quad (2.6)$$

где M — масса магнитного иона или молекулы. Что касается константы p , то в приближении ХФ она определяется из уравнения

$$1 - p = \frac{2}{N} \sum_k \cos k \left[1 + \exp\left(\frac{J_p \cos k}{T}\right) \right]^{-1}, \quad (2.7)$$

которое дает при низких температурах $T \ll J$ значение $p = 1 + (2/\pi)$. Гамильтониан (2.5) эквивалентен гамильтониану одномерной электрон-фононной системы, обладающей особенностью в восприимчивости на $q = 2k_F$, которая и приводит к пайерлсовскому переходу. Эта эквивалентность и дала название переходу — спин-пайерлсовский переход в одномерной антиферромагнитной гейзенберговской цепочке. Поскольку фермионная зона в отсутствие магнитного поля заполнена наполовину (хим-

потенциал равен нулю), то система будет неустойчива по отношению к удвоению периода с $q = 2k_F = \pi$, и ниже критической температуры T_c появляются статические смещения ионов $\langle u_{n,l} \rangle = (-1)^l \cos(\mathbf{Q}_\perp \mathbf{n}) u_0$, где u_0 — амплитуда смещений. В приближении самосогласованного поля температура перехода дается выражением⁸

$$T_c = 2,28 p J e^{-1/\lambda_{s,ph}}, \quad \lambda_{s,ph} = \frac{4g^2 p^2 N(0)}{\omega_0^2(\mathbf{Q})}, \quad N(0) = \frac{1}{\pi p J}, \quad (2.8)$$

где $N(0)$ — плотность состояний фермионной зоны на уровне Ферми, $\lambda_{s,ph}$ — константа спин-фононного взаимодействия, $\omega_0(2k_F, \mathbf{Q}_\perp)$ — частота затравочных фононов, соответствующих удвоению периода вдоль цепочки, величина поперечного импульса \mathbf{Q}_\perp определяется из условия минимума частоты фононов $\omega_0(2k_F, \mathbf{q}_\perp)$ по \mathbf{q}_\perp (фононы с $\mathbf{Q} = (2k_F, \mathbf{Q}_\perp)$ конденсируются при СП переходе). В точке T_c амплитуда смещения $u_0 = 0$, ниже T_c величина u_0 растет с понижением температуры, и зависимость $u_0(T)$ в приближении ХФ совпадает с зависимостью щели от температуры в модели БКШ. С ростом u_0 растет и щель Δ в спектре триплетных возбуждений, и в приближении ХФ $\Delta = u_0 \omega_0 \sqrt{\lambda M / 4N(0)}$. Вблизи T_c можно написать функционал Ландау для параметра порядка u_0 или Δ . Взяв параметр порядка Ландау $\varphi = \Delta$, получаем

$$\mathcal{F} = \frac{1}{2} a \varphi^2 + \frac{1}{4} b \varphi^4, \quad a = \alpha \tau, \quad \tau = \frac{T_c}{T} - 1, \quad (2.9)$$

где $\alpha = N(0)$ и $b = 0,106 N(0) (k_B T_c)^{-2}$. Поскольку приближение ХФ соответствует модели БКШ, то для скачка теплоемкости в точке T_c получаем обычное соотношение $\Delta c = 1,43 \gamma T_c^{15}$. Градиентные члены в свободной энергии \mathcal{F} мы выпишем ниже в гл. 6. Рост щели в спектре триплетных возбуждений ниже T_c приводит к быстрому спаду парамагнитной восприимчивости с понижением температуры.

Отметим, что вывод о появлении пайерлсовских смещений ниже температуры T_c , определяемой выражением (2.8), получен в приближении самосогласованного поля для смещений ионов и в приближении ХФ для фермионов. Приближение самосогласованного поля для смещений не учитывает флуктуаций, т. е. присутствия в системе фононов (кроме конденсированных фононов с $\mathbf{q} = \mathbf{Q}$). В принципе это приближение может оказаться слишком грубым для квазиодномерной системы. Мы обсудим применимость этого приближения ниже, сейчас отметим лишь, что трехмерность системы фононов в реальных кристаллах оказывается достаточной для подавления флуктуаций всюду, кроме узкой критической области около T_c .

б) Приближение Кросса и Фишера

Приближение ХФ для фермионов не учитывает достаточно корректно взаимодействие фермионов. Между тем для гейзенберговской цепочки спинов оно не мало, и это взаимодействие может оказаться тем более существенным, что мы имеем дело с одномерной системой фермионов. Выход за рамки приближения ХФ осуществлен Кроссом и Фишером²⁴. В их работе четырехфермионный гамильтониан $\mathcal{H}_{s,int}$ в (2.4) заменяется на точно решаемый гамильтониан модели Латинжера — Томонаги. При этом точный косинусоидальный закон дисперсии псевдофермионов в (2.4) заменен линейным с соответствующей фермиевской скоростью, а взаимодействие $V(q)$ заменено на $V(0) = J$ для рассеяния вперед и на $V(\pi) = -J$ для рассеяния назад. В²⁴ предполагается, что такая процедура правильно передает характерные особенности отклика одномерной системы фермионов с взаимодействием на появление периодических смещений

ионов. Сведение к точно решаемой модели позволяет вычислить поляризационный оператор спинов (или фермионов) $\Pi(q, \omega)$, который определяет смягчение затравочных фононов из-за поляризуемости спиновой системы:

$$\omega^2(q) = \omega_0^2(q) + g^2(q) \omega_0(q) \Pi(q, \omega),$$

$$\Pi(q, \omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \sum_l e^{-iqt} \{ -i\theta(t) \langle [(S_l S_{l+1})_t (S_0 S_1)_{t=0}] \rangle \}, \quad (2.10)$$

где $\theta(t) = 1$ при $t > 0$ и $\theta(t) = 0$ при $t < 0$.

Температура перехода T_c определяется условием $\omega^2(q) = 0$. Расчеты показывают, что с учетом взаимодействия поляризационный оператор $\Pi(2k_F, 0)$ расходится по температуре при $T \ll J$ как J/T , а не логарифмически, $\ln(J/T)$, как в случае приближения ХФ. Это приводит к линейной зависимости температуры перехода от константы связи:

$$T_c = 0,8\lambda_{s, ph} J, \quad (2.11)$$

и из данных для T_c и J следует, что в $TTF - Cu$ BDT параметр $\lambda_{s, ph} = 0,19$, в то время как в приближении ХФ соответствующее значение $\lambda_{s, ph} = 0,29$. При нулевой температуре изменение энергии спиновой системы в зависимости от параметра димеризации u_0 описывается в этом приближении зависимостью $\Delta E \propto -u_0^{4/3}$ *), в отличие от зависимости $\Delta E \propto -u_0^2 |\ln u_0|$, получаемой в приближении ХФ²⁵. Результат $\Delta E \propto -u_0^{4/3}$, полученный Кроссом и Фишером, весьма близок к точной верхней границе для энергии димеризации: $-u_0^{1/3}$ ²⁷, найденной Ван-дер-Браком и др.²⁶. Сравнение разных приближений, использованных для расчета альтернированной цепочки, проведено Филдсом, Блоте и Боннером²⁷, они же вычислили щель в спектре магнитных возбуждений и энергию основного состояния альтернированной цепочки в зависимости от параметра альтернирования u_0 методом ренормгруппы в реальном пространстве. Сравнение методов показывает, что приближение ХФ описывает энергию основного состояния хуже, чем метод Кросса и Фишера, но зависимость щели от параметра альтернирования приближение ХФ передает лучше упомянутого метода.

Мы рассмотрели спин-пайерлсовский переход в рамках представления о локализованных спинах. Естественно, все полученные выводы применимы и к квазиодномерным соединениям, описываемым моделью Хаббарда с сильным кулоновским отталкиванием электронов на одном центре U и с наполовину заполненной зоной с шириной W ($U \gg W$), поскольку, как хорошо известно, в этом случае основное состояние и все слабОВОЗБУЖДЕННЫЕ состояния системы могут быть описаны эффективным гамильтонианом (2.1) с $J \sim W^2/U$.

Менее очевидно, что системы с сильным кулоновским отталкиванием на одном центре и с зоной, заполненной не наполовину, могут также оказаться неустойчивыми относительно спин-пайерлсовского перехода. В таких системах из-за сильного кулоновского отталкивания два электрона с противоположными спинами не попадают на один центр в пределе $W/U \rightarrow 0$, и их движение эквивалентно движению бесспиновых фермиевских частиц^{28,29}. В зоне со степенью заполнения ν соответствующий фермиевский импульс этих частиц равен $2\pi\nu/a = 2k_F$, где a — период решетки, k_F — фермиевский импульс электронов, который был бы в этой системе при $U = 0$, и система неустойчива относительно пайерлсовского

*) Эта зависимость получена в²⁴ из эвристических соображений. Кросс и Фишер получили также коэффициент α в (2.9), но параметр b этого разложения Ландау им найти не удалось.

смещения с $q = 2 \cdot 2\pi v/a = 4k_F$. Как показали Клейн и Зейтл³⁰, спиновые степени свободы делокализованных частиц описываются при этом гейзенберговским спиновым гамильтонианом. Тогда спин-пайерлсовская неустойчивость соответствовала бы $q = 2\pi v/a = 2k_F$, поскольку a/v — среднее расстояние между спинами. В настоящее время неясно, есть ли СП переход в такой системе «делокализованных спинов» в рамках модели с $U \gg W$. Однако исследования одномерных систем с взаимодействием показывают, что при определенных условиях в них есть отклики, расходящиеся при низких температурах на волновых числах $q = 2k_F$ и $q = 4k_F$, и пока только эти соображения могут претендовать на объяснение сверхструктуры с $2k_F$ и $4k_F$ в TTF — TCNQ.¹

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В настоящее время наличие СП перехода может считаться твердо установленным в квазиодномерных донорно-акцепторных соединениях TTF — $\text{CuS}_4\text{C}_4(\text{CF}_3)_4$ и TTF — $\text{AuS}_4\text{C}_4(\text{CF}_3)_4$, и можно предполагать, что СП переход наблюдается и в МЕМ $(\text{TCNQ})_2$. Свойства первых двух соединений изучены к настоящему времени более подробно, поэтому мы рассмотрим прежде всего экспериментальные данные для соединений с TTF.

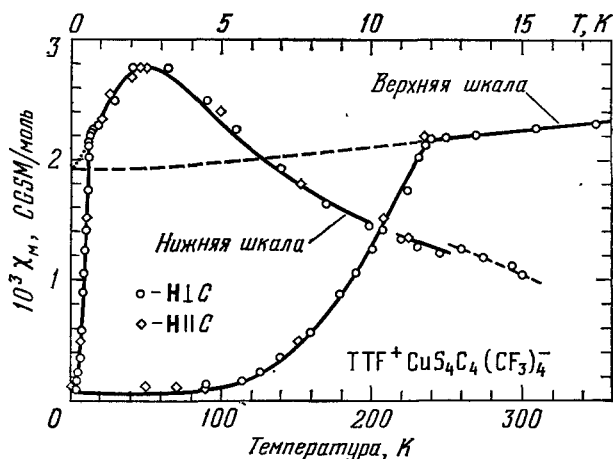


Рис. 1. Зависимость магнитной восприимчивости соединения TTF — CuBDT от температуры^{11,12}.

Сплошные линии — расчет для антиферромагнитной гейзенберговской цепочки с однородным обменным интегралом при температуре выше 12 К и с зависящим от температуры альтернированным обменом ниже 12 К.

В кристаллах этих соединений плоскости молекул доноров (TTF) и акцепторов $(\text{MS}_4\text{C}_4(\text{CF}_3)_4)$ практически параллельны, и молекулы образуют стопки расположенных друг под другом (вдоль оси c) чередующихся донорных и акцепторных молекул¹². Неспаренный спин $1/2$ в этих соединениях находится на молекулах TTF^+ . В TTF- $\text{CuS}_4\text{C}_4(\text{CF}_3)_4$ (TTF-CuBDT) и TTF- $\text{AuS}_4\text{C}_4(\text{CF}_3)_4$ (TTF — AuBDT) при $T_c = 12$ и 2 К соответственно Брей и др.¹¹ обнаружили резкий спад парамагнитной восприимчивости практически до нуля (рис. 1). По предположению авторов этот спад вызван фазовым переходом второго рода — СП переходом. Выше температуры перехода парамагнитная восприимчивость соединений прекрасно описывается моделью одномерной антиферромагнитной гейзенберговской цепочки спинов $1/2$: восприимчивость изотропна и имеет широкий максимум в обла-

сти низких температур^{11, 12}. Ниже T_c парамагнитная восприимчивость, оставаясь изотропной, резко падает с понижением температуры. Изотропность восприимчивости ниже T_c исключает возможность трехмерного антиферромагнитного упорядочения в системе. Ниже T_c резко уменьшается ширина линии ЭПР^{11, 12}, что также указывает на появление щели в спектре триплетных возбуждений спиновой цепочки. Данные Смита и др.¹³ по релаксации ЯМР согласуются с этим предположением: с понижением

температуры ниже T_c время ядерной релаксации экспоненциально увеличивается, и, как показали Эренфрейд и Смит¹⁴, температурная зависимость скорости релаксации ниже T_c неплохо описывается теорией, рассматривающей

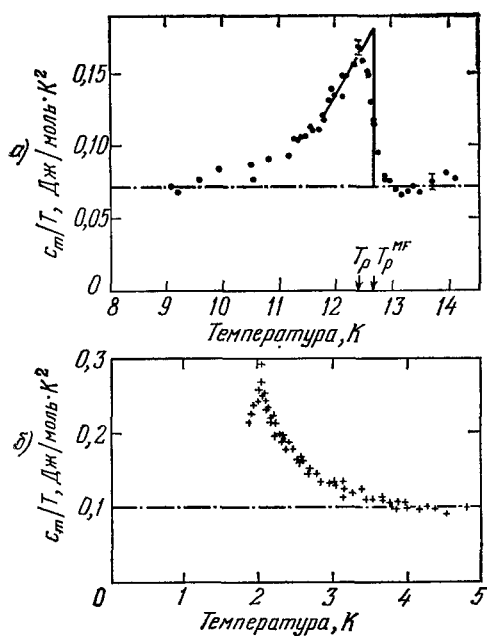


Рис. 2. а) Зависимость магнитной теплоемкости (c_m/T) соединения ТТФ — CuBDT от температуры¹⁵. (Штрих-пунктирная линия соответствует теплоемкости однородной цепочки при величине обменного интеграла $J = 77$ К); б) зависимость магнитной теплоемкости (c_m/T) соединения ТТФ — AuBDT от температуры¹⁵.

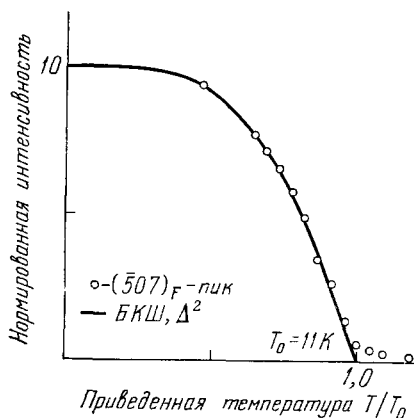


Рис. 3. Температурная зависимость интенсивности новых брэгговских пиков, возникших в результате димеризации³¹. Интенсивность пропорциональна квадрату амплитуды смещений ионов u_0^2 или квадрату параметра порядка Φ^2 . Сплошная линия — зависимость квадрата щели от температуры в модели БКШ.

релаксацию в альтернированной антиферромагнитной цепочке. Вей и др.¹⁵ провели также калориметрические исследования рассматриваемых соединений; при температуре T_c они обнаружили скачок теплоемкости Δc , указывающий на фазовый переход второго рода (рис. 2). Кроме того, выше T_c наблюдался линейный вклад γT в зависимость теплоемкости от температуры, характерный для одномерного однородного антиферромагнетика, с $\gamma = 2k_B^2/3J$, где обменный интеграл J может быть независимо определен из данных для парамагнитной восприимчивости выше T_c .

Экспериментальные данные хорошо согласуются с теоретическим результатом $\Delta c = 1,43\gamma T_c$, полученным в приближении ХФ*). Так, в ТТФ-CuBDT теоретическая оценка дает 1,31 Дж/моль·К, а экспериментально $\Delta c = 1,41 \pm 0,2$ Дж/моль·К¹⁵). Рентгенографические исследования соединения ТТФ-CuBDT, выполненные Моиктоном и др.³¹, прямо

*) Как уже отмечалось выше, коэффициент b разложения Ландау для приближения Кросса и Фишера неизвестен, поэтому в этом приближении неизвестна и величина скачка теплоемкости в точке перехода.

свидетельствуют об удвоении элементарной ячейки ниже $T_c = 12\text{K}$, и температурная зависимость амплитуды смещения атомов u_0 хорошо описывается функцией, характерной для модели БКШ (рис. 3). Ниже мы обсудим более подробно вопрос о происхождении анизотропии взаимодействия спинов в TTF-CuBDT и характер смещений молекул TTF при СП переходе.

Рассмотрим теперь экспериментальные данные для квазиодномерного кристалла MEM (TCNQ)₂¹⁸. В кристаллах этого соединения молекулы акцептора TCNQ и донора MEM образуют донорные и акцепторные стопки, причем стопки TCNQ и MEM в кристалле чередуются. Неспаренные электроны находятся в стопках TCNQ, и на две молекулы TCNQ приходится один электрон проводимости, что соответствует зоне, заполненной на одну четверть с $k_F = \pi/4a$, a — расстояние между молекулами в стопке. При высоких температурах MEM (TCNQ)₂ хорошо описывается моделью Хаббарда с сильным кулоновским отталкиванием $U \gg W$. При температуре 335 K в MEM (TCNQ)₂ наблюдается фазовый переход первого рода в сильно димеризованное состояние, т. е. переход с волновым вектором $q = 4k_F$. Проводимость в результате этого перехода уменьшается на три порядка, что ясно указывает на появление щели в спектре электронных возбуждений. Фазовый переход с $q = 4k_F$ может быть объяснен в рамках модели с $U \gg W$, как пайерлсовский переход в системе бесспиновых частиц. Ниже температуры 335 K парамагнитная восприимчивость и магнитная часть теплоемкости MEM (TCNQ)₂ хорошо описываются моделью одномерной спиновой цепочки с взаимодействием Гейзенберга с параметром $J = 106\text{ K}$ ¹⁸. При температуре $T_c = 19\text{ K}$ наблюдается скачок теплоемкости, и при дальнейшем понижении температуры парамагнитная восприимчивость резко падает, т. е. ее поведение в MEM (TCNQ)₂ ниже T_c аналогично изображенному на рис. 1 для TTF-CuBDT. Скачок теплоемкости в точке T_c для MEM (TCNQ)₂ составляет $(2,5 \pm 0,4)\text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$, а оценка по теории Ландау дает $1,84\text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$. Согласно данным рентгеноструктурного анализа ниже T_c в этом соединении происходит дополнительная димеризация вдоль цепочки TCNQ, т. е. решетка димеров, появившихся после первого перехода (при температуре 335 K), ниже T_c удваивает свой период.

Таким образом весь набор экспериментальных фактов для соединений TTF-CuBDT, TTF-AuBDT и MEM (TCNQ)₂ может быть хорошо интерпретирован в рамках представлений о СП переходе.

4. ВЕЛИЧИНА КОНСТАНТЫ СПИН-ФОНОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

На первый взгляд можно выдвинуть серьезное возражение против применимости модели СП перехода для объяснения свойств рассмотренных кристаллов. Дело в том, что в обычных условиях в кристаллах с параметром обменного взаимодействия $J \approx 100\text{ K}$ константа спин-фононного взаимодействия оказывается очень малой. Действительно, при заданной жесткости решетки относительно пайерлсовских смещений константа фермион-фононного взаимодействия λ , определяющая температуру перехода, пропорциональна ширине фермионной зоны (см. (2.6)). Для электрон-фононного пайерлсовского перехода в соединениях типа TTF-TCNQ ширина электронной зоны составляет около 1 эВ, и $\lambda_{1,\text{ph}} \approx 0,5^3$. Для одномерных магнитных систем ширина зоны псевдофермионов равна $2rJ \approx 3J$ ($J = 77\text{ K}$ в TTF-CuBDT, 68 K в TTF-AuBDT¹¹ и 106 K в MEM (TCNQ)₂). Таким образом, при одинаковой по порядку величины жесткости решетки этих кристаллов константа $\lambda_{s,\text{ph}}$ для СП перехода должна составлять примерно 0,01—0,02. Это значение $\lambda_{s,\text{ph}}$ по крайней мере на порядок

меньше, чем те значения $\lambda_{s,ph}$, которые получены из данных для T_c и J в TTF-CuBDT (0,19 по расчетам Кросса и Фишера и 0,29 в приближении ХФ); при величине $\lambda_{s,ph} \approx 0,01$ температура СП перехода не должна превышать 1 К в соединениях TTF-MBDT и 2 К в MEM (TCNQ)₂. Сейчас известно большое количество органических и неорганических соединений, магнитные свойства которых описываются в рамках модели однородной спиновой цепочки с обменным взаимодействием $J \lesssim 100$ К, и все исследованные кристаллы (за исключением трех, упомянутых выше) остаются однородными вплоть до самых низких температур¹⁰. В связи с этим возникают серьезные сомнения в том, что удвоение периода в низкотемпературной фазе трех рассмотренных выше соединений вызвано именно спин-пайерлсовской неустойчивостью. В принципе в точке T_c мог бы произойти

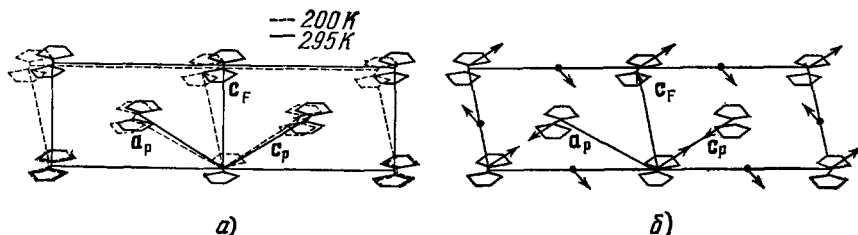


Рис. 4. а) Структурный переход первого рода в TTF — CuBDT при температуре 225 К (сплошными линиями изображено положение молекул TTF выше температуры перехода, штриховыми — ниже³¹; молекулы CuBDT для простоты не показаны); б) смещения молекул в TTF — CuBDT ниже температуры СП перехода ($T_c = 12$ К)¹⁷. (Стрелками показаны направления смещений для молекул TTF⁺ и CuBDT (изображены точками) при понижении температуры ниже T_c).

обычный структурный переход с удвоением периода решетки, а альтернирование обменного взаимодействия в цепочке спинов было бы побочным следствием этого перехода. Однако величина скачка теплоемкости $\Delta c = 1,43\gamma T_c$, наблюдаемого при переходе, соответствует именно магнитным параметрам кристалла ($\gamma = 2k_B^2/3J$), и этот факт практически исключает интерпретацию экспериментальных данных вне рамок теории СП перехода. Но если принять модель СП перехода, то мы должны объяснить, почему в рассмотренных кристаллах величина константы $\lambda_{s,ph}$ примерно на порядок выше ожидаемой.

Неожиданные результаты, полученные при рентгенографическом исследовании TTF-CuBDT³¹, объясняют, почему параметр $\lambda_{s,ph}$ оказывается аномально большим в этом соединении. При температуре 225 К в TTF-CuBDT происходит переход первого рода, приводящий к появлению в кристалле одномерной цепочки спинов. На рис. 4, а сплошной линией показано расположение магнитных молекул TTF в кристалле выше температуры 225 К, а пунктирной линии соответствует их расположение при температурах от 12 до 225 К. В результате перехода первого рода при 225 К молекулы сближаются вдоль оси c_r и удаляются друг от друга вдоль оси a_r , так что после перехода разность $a_r - c_r$ меняется от 0,3 Å до 1,4 Å. На рис. 4, б стрелками показано движение молекул ниже температуры 12 К, приводящее к альтернированию цепочки спинов вдоль оси c_r (при этом расстояние между молекулами TTF вдоль стопок (ось c) не меняется). Таким образом, одномерную цепочку спинов образуют молекулы TTF, расположенные вдоль оси c_r (но не вдоль стопок), и переход при 225 К приводит к одномеризации взаимодействия в системе спинов, поскольку выше 225 К взаимодействие спинов вдоль оси a_r и c_r практически одинаково. Недавно проведенное Каспером и Мокнтоном³⁸ детальное нейтро-

нографическое исследование СП перехода в TTF—CuBDT полностью подтвердило картину перехода, полученную из данных по рассеянию рентгеновских лучей, и дало возможность непосредственно определить смещения молекул TTF при СП переходе. Однако самый интересный для нас факт заключается в том, что ниже 225 К в TTF—CuBDT наблюдается сильный

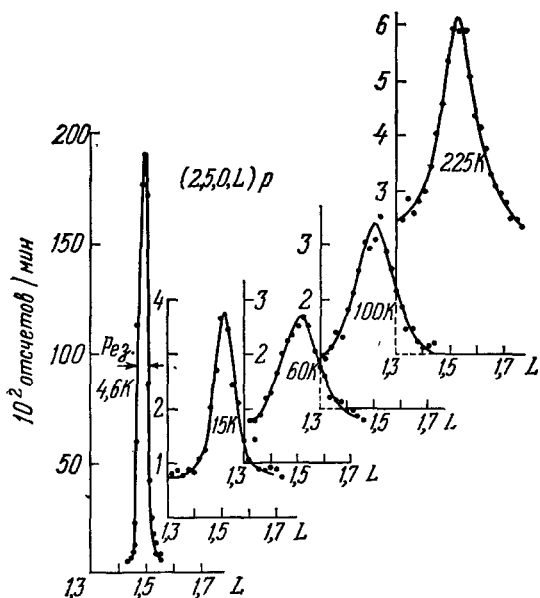


Рис. 5. Данные по рассеянию рентгеновских лучей вдоль $Q = (2, 5, 0, L)P$ в TTF—CuBDT в зависимости от температуры выше и ниже СП перехода³¹.

(2.8)), и значение $\lambda_{s,ph} \approx 0,2$ становится реально достижимым. Таким образом, мы приходим к выводу, что в типичных квазидвумерных соединениях с параметром обменного взаимодействия $J \lesssim 100$ К СП переход может наблюдаться лишь в случае предварительного сильного смягчения фононов, соответствующих удвоению периода цепочки. Причины такого предварительного смягчения в TTF—CuBDT не связаны с фактом существования одномерных магнитных цепочек и, по существу, остаются загадочными для нас. Можно думать, однако, что такое смягчение наблюдается довольно редко. По-видимому, именно поэтому СП переход не обнаружен в том большом числе известных соединений с $J \lesssim 100$ К¹⁰, которые описываются моделью Гейзенберга с одномерным антиферромагнитным взаимодействием.

В настоящее время неизвестно, существует ли соответствующая мягкая мода в TTF—AuBDT и MEM (TCNQ)₂. Нет причин сомневаться в том, что свойства кристалла TTF—AuBDT аналогичны свойствам TTF—CuBDT. Однако интерпретация перехода при $T_c = 19$ К в MEM (TCNQ)₂ в рамках модели СП перехода неизбежно приводит к выводу, что и в этом кристалле при температурах значительно выше 19 К должна существовать мягкая мода, соответствующая альтернированию в цепочке спинов (для указанного кристалла такая мода должна соответствовать димеризации в стопках TCNQ).

пик в рассеянии рентгеновских лучей с передачей импульса вблизи величины $q = Q$, соответствующей как раз тем фононам, которые конденсируются ниже температуры СП перехода (рис. 5)³¹. Этот пик свидетельствует о том, что частота таких фононов уже значительно выше T_c аномально низка; по оценкам²⁴ она составляет примерно 1/3 от частоты типичных фононов. При $T \rightarrow T_c$ происходит дополнительное смягчение этих фононов уже из-за спин-пайерлсовской неустойчивости, и это дополнительное смягчение хорошо видно на рис. 5. Предварительное смягчение фононов приводит к увеличению константы взаимодействия псевдофермионов из (2.5) с фононами с волновым вектором $q = 2k_F$ примерно на порядок (см. выражение

5. ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА СПИН-ПАЙЕРЛСОВСКИЙ ПЕРЕХОД

Существует еще одна решающая возможность проверить правильность интерпретации экспериментальных данных в соединениях TTF—CuBDT, TTF—AuBDT и MEM (TCNQ)₂ в рамках модели СП перехода. В отличие от обычного структурного перехода, для СП перехода характерна его сильная чувствительность к магнитному полю^{32, 33}. Дело в том, что на СП переход, как на переход в состояние с удвоенным периодом, из-за эффектов соизмеримости сильно влияет степень заполнения псевдофермионной зоны (2.5), определяемая магнитным полем. Действительно, для учета магнитного поля в гамильтониан $\mathcal{H}_{s,0}$ из (2.4) необходимо добавить член $\mu_B H \sum_k \psi_k^\dagger \psi_k$, т. е. включение магнитного поля сдвигает химпотенциал системы и изменяет величину $2k_F$. В состоянии с удвоенным периодом энергия соизмеримости пайерлсовских смещений и исходной решетки велика и по порядку величины равна всей энергии пайерлсовских смещений. Сдвиг $2k_F$ от величины π , соответствующей удвоению периода, уводит систему от соизмеримого состояния; при этом энергия соизмеримости резко падает. Поэтому при малых отклонениях $2k_F$ от π (малые магнитные поля $H < H^*$) системе выгодно оставаться в состоянии с удвоенным периодом, хотя при этом волновой вектор смещений Q не совпадает с $2k_F$.

Таким образом, включение достаточно слабого поля не меняет структуру пайерлсовских смещений в точке перехода, но оно уменьшает величину T_c , которая определяется в приближении ХФ уравнением

$$\omega_0(Q) + g^2(Q) \Pi(T, \pi, 0) = 0$$

или
$$\frac{1}{\lambda_{s, ph}} = \int_0^{pJ/T} \frac{dx \operatorname{sh} x}{x \sqrt{1 - (xT/pJ)^2} [\operatorname{ch} x + \operatorname{ch}(\varepsilon_F/T)]}, \quad (5.1)$$

где $\varepsilon_F = 2\mu_B H (\pi + 2)/(\pi + 4)$ в приближении ХФ. Уравнение (5.1) может быть записано в виде

$$\ln \frac{T_c(H)}{T_c(0)} = \operatorname{Re} \psi \left[\frac{1}{2} + \frac{\varepsilon_F}{2\pi T_c(H)} \right] - \psi \left(\frac{1}{2} \right), \quad (5.2)$$

где $\psi(x)$ — диаграмма-функция. Этот результат был получен Леунгом³⁴ для обычного пайерлсовского перехода и распространен на СП переход Бреем³², а также Хомским и авторами³³ в рамках приближения ХФ и Кроссом³⁵ в рамках более точного учета фермионного взаимодействия (причем качественные выводы в рамках двух подходов одинаковы). При малых полях H теория предсказывает уменьшение T_c на величину $\Delta T_c/T_c = \eta (\mu_B H/T_c)^2$ и сильную нелинейную зависимость намагниченности от поля. Оба эти эффекта наблюдались экспериментально в TTF—CuBDT^{16, 17}. На рис. 6 показана зависимость намагниченности от температуры в TTF—CuBDT при низких температурах и в разных магнитных полях, полученная Бреем и др.¹⁶. При температурах $T > T_c$ наблюдается зависимости намагниченности от температуры, характерная для однородной цепочки спинов. Ниже T_c намагниченность падает с понижением температуры из-за появления щели в спектре магнитных возбуждений. Из рис. 6 видно, что критическая температура T_c понижается с ростом магнитного поля. Экспериментальная зависимость $T_c(H)$ показана на рис. 7 кружками сплошная кривая соответствует теоретической зависимости $T_c(H)$ для перехода второго рода при $H < H^* = 0,72 T_c/\mu_B$ (в приближении ХФ). Из рис. 7 видно, что коэффициент η , определенный экспериментально, оказался больше вычисленного теоретически. Экспериментальное значение $\eta = 0,82 \pm 0,05$, приближение ХФ дает $\eta = 0,44$, а модель Лютера —

Пешеля, использованная Кроссом и Фишером, приводит к значению $\eta = 0,35$; причина такого численного несовпадения теоретических оценок с экспериментальными данными пока не ясна. В полях $H > H^*$ в рамках

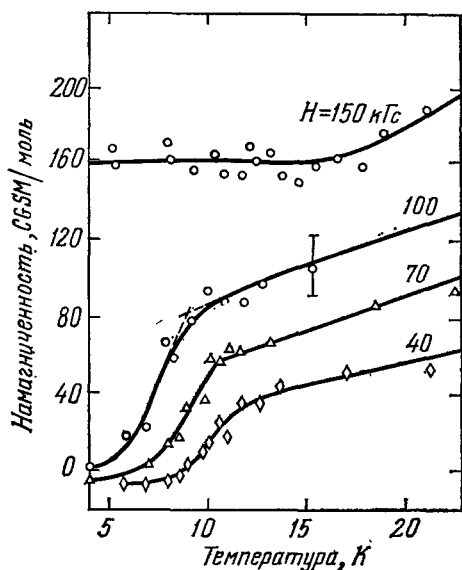


Рис. 6. Температурная зависимость намагниченности в TTF—CuBDT в различных магнитных полях¹⁶. Штриховой линией показан метод определения критической температуры T_c .

модели с $\lambda_{s, ph}$, не зависящим от q , в точке перехода T_c период сверхструктуры зависит от H . Однако фактически для СП перехода $\lambda_{s, ph}$ быстро уменьшается при отклонении q от π (из-за роста ω_0), и более реальной может оказаться ситуация, когда сверхструктура соответ-

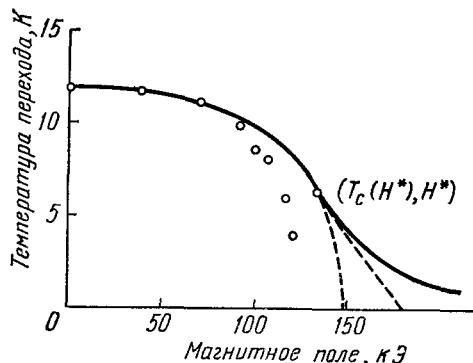


Рис. 7. Зависимость температуры СП перехода T_c от магнитного поля.

Кружками изображены экспериментальные данные¹⁶, сплошная кривая — теоретическая зависимость в приближении ХФ^{32, 33}, штриховая — кривая перехода первого рода, точный ход которой пока неизвестен.

вует удвоенному переходу и в полях $H > H^*$, и эта сверхструктура появляется переходом первого рода при $H > H^*$. Соответствующее критическое поле H_c ($T = 0$) для СП перехода составляет тогда T_c/μ_B в приближении ХФ (это поле определяется из условия $N(0) \Delta_0^2/2 = \chi_0 H_c^2/2$, где χ_0 — парамагнитная восприимчивость однородной цепочки, равная $4\mu_B^2/(\pi + 4)$ в приближении ХФ, и $\Delta_0 = 1,76 T_c$). Совсем недавно получены экспериментальные данные³⁹, указывающие на возможную реализацию несоизмеримой фазы в сильных магнитных полях в соединении TTF—CuBDT.

Таким образом, факт существования в соединении TTF—CuBDT и в его изоструктурном аналоге TTF—AuBDT СП перехода может считаться сейчас несомненным. Это следует из всего многообразия экспериментальных данных, прекрасно описывающихся моделью СП перехода и не находящих объяснения в рамках альтернативных теорий. Однако в отношении соединения MEM (TCNQ)₂ ситуация останется менее определенной до тех пор, пока не будут проведены исследования в сильных магнитных полях или не будет обнаружена мягкая мода при температурах существенно выше $T_c = 19$ К.

6. ФЛУКТУАЦИОННАЯ ОБЛАСТЬ И ТИП СПИН-ПАЙЕРЛСОВСКОГО ПЕРЕХОДА

Как уже отмечалось выше, в TTF—CuBDT СП переход с большой точностью описывается теорией самосогласованного поля. В TTF—AuBDT заметны отклонения от результатов этого приближения, но они невелики¹⁵.

В то же время взаимодействие спинов в рассматриваемых соединениях с полным основанием можно считать одномерным, поскольку спины на разных цепочках взаимодействуют слабо, и это взаимодействие никак не проявляется экспериментально в области температур, интересующих нас. Однако в чисто одномерной системе вообще нет области применимости приближения самосогласованного поля.

В результате, мы приходим к выводу, что в рамках рассматриваемой модели с взаимодействием спинов только вдоль цепочек флуктуации могут быть подавлены лишь за счет трехмерности фононной системы. Оценим количественно размер флуктуационной области для СП перехода. Для этого мы определим функционал Гинзбурга — Ландау (ГЛ) для параметра порядка спин-пайерлсовского перехода, и воспользуемся критерием Гинзбурга — Леванюка для оценки области температур $\tau = (T_c - T)/T_c$, в которой флуктуации не малы. Смещения молекул при СП переходе мы запишем в виде

$$u_n(l) = \omega_0^{-1} Q \sqrt{\frac{2 + (4/\pi)}{\lambda_{MJ}}} (-1)^l \cos(Q_\perp n) \varphi_{l,n},$$

где $\varphi_{l,n}$ — медленно меняющаяся функция координат ($\varphi_{l,n}$ совпадает со щелью Δ в спектре однофермионных возбуждений в однородном случае). Ее мы и будем считать параметром порядка в функционале ГЛ. Выше были приведены коэффициенты $a = \alpha\tau$ и b при членах φ^2 и φ^4 (см. выражение (2.9)); нам остается определить коэффициенты при градиентных членах. В фурье-разложении функционала свободной энергии градиентные члены имеют вид $C_{||} p^2 \varphi^2/2$ и $C_\perp p_\perp^2 \varphi^2/2$, и для определения коэффициентов $C_{||}$ и C_\perp мы рассчитаем, как меняется температура СП перехода при отклонении волнового вектора q от значения $Q = (\pi, Q_\perp)$. В рамках функционала ГЛ это изменение $\Delta\tau = [T(q) - T(Q)]/T(Q) = - (C_{||} p^2 + C_\perp p_\perp^2)/\alpha$, где $p = (q - Q)/d_{||}$ и $d_{||}$ — период спиновой цепочки выше T_c .

С другой стороны, в рамках микроскопической теории значение $T(q)$ определяется из уравнения (см. (2.6), (2.9))

$$\frac{1}{\lambda_{s,ph}} = \frac{\omega_0^2(Q)}{\omega_0^2(q)} \Pi(T, q = \pi + p d_{||}, \omega = 0) \cos^2 \frac{p d_{||}}{2}, \quad (6.1)$$

и в приближении ХФ поляризационный оператор имеет вид¹

$$\begin{aligned} & \Pi(T, \pi + p d_{||}, 0) = \\ & = \int_0^{W/T} \frac{d\varepsilon \operatorname{sh} [\varepsilon \cos(d_{||} p/2)]}{\varepsilon \sqrt{1 - (\varepsilon T/W)^2} \left\{ \operatorname{ch} \left(\varepsilon \cos \frac{p d_{||}}{2} \right) + \operatorname{ch} \left[\frac{W}{T} \sqrt{1 - \left(\frac{\varepsilon T}{W} \right)^2} \sin \frac{p d_{||}}{2} \right] \right\}}, \quad (6.2) \end{aligned}$$

где $W = \left(1 + \frac{2}{\pi}\right) J$.

Разлагая правые части выражений (6.1) и (6.2) по малым p , получаем при $W \gg T$

$$\begin{aligned} \frac{1}{\lambda_{s,ph}} &= \Pi(T, \pi, 0) - \left[\beta \frac{W^2}{8T_c^2} d_{||}^2 + \left(\frac{1}{\omega_0} \frac{\partial^2 \omega_0}{\partial p^2} \right)_{p=0} \times \right. \\ & \times \Pi(T, \pi, 0) \left. \right] p^2 - \Pi(T, \pi, 0) \sum_i \left(\frac{1}{\omega_0} \frac{\partial^2 \omega_0}{\partial p_{\perp i}^2} \right)_{p=0} p_{\perp i}^2, \quad \beta = \int_0^\infty \frac{\operatorname{sh} \varepsilon d\varepsilon}{\varepsilon (1 + \operatorname{ch} \varepsilon)^2} = 0,462, \quad (6.3) \end{aligned}$$

где p, p_{\perp} — компоненты вектора p вдоль и перпендикулярно к цепочкам*). Из выражения (6.3) находим коэффициенты c_{\parallel} и c_{\perp} :

$$c_{\parallel} = \alpha \left[\frac{\beta W^2 d_{\parallel}^2}{8T_c^2} + \frac{1}{\lambda_{s,ph}} \left(\frac{1}{\omega_0} \frac{\partial^2 \omega_0}{\partial p^2} \right)_{p=0} \right] = \alpha \xi_{\parallel}^2,$$

$$|c_{\perp}| = \frac{|\alpha|}{\lambda_{s,ph}} \left(\frac{1}{\omega_0} \frac{\partial^2 \omega_0}{\partial p_{\perp}^2} \right)_{p=0} = \alpha \xi_{\perp}^2. \quad (6.4)$$

Увеличение свободной энергии из-за появления флуктуирующего поля с фурье-компонентами p ниже T_c определяется выражением

$$\delta F = \frac{1}{2} \sum_p (c_{\parallel} p^2 + c_{\perp} p_{\perp}^2 + a + 3b\varphi_0^2) \varphi_p^2, \quad (6.5)$$

где $\varphi_0^2 = -a/b$ — равновесное значение параметра порядка. С помощью (6.5) мы можем найти отношение флуктуационной добавки к теплоемкости c_{fl} к скачку теплоемкости в точке СП перехода

$$\frac{c_{fl}}{\Delta C} = \frac{T_c b d_{\parallel}^2 d_{\perp}^2}{\pi^2} \int p_{\perp} dp_{\perp} \int dp \frac{1}{(c_{\parallel} p^2 + c_{\perp} p_{\perp}^2 + 2|a|)^2} = \sqrt{\frac{\tau_G}{\tau}},$$

$$\tau_G = \left(\frac{T_c b d_{\perp}^2 d_{\parallel}}{2 \sqrt{2} \pi \xi_{\parallel} \xi_{\perp}^2 \alpha^2} \right)^2, \quad (6.6)$$

где d_{\perp} — расстояние между спиновыми цепочками. Теория самосогласованного поля отказывает при $\tau \lesssim \tau_G$. Таким образом, чтобы она имела область применимости, необходимо выполнение неравенства $\tau_G \ll 1$.

Можно оценить величину τ_G для соединения ТТФ—CuBDT. Из экспериментальных данных для ширины пика в рассеянии рентгеновских лучей³¹ следует, что смягчение затравочных фононов (примерно до 1/3 начального значения) выше T_c изотропно и происходит в узкой области радиуса $p_c \approx 0,2/d_{\parallel}$ около Q (см. рис. 5). Отсюда следует, что $(\omega_0^{-1} \partial^2 \omega_0 / \partial p^2)_{p=0} \approx 4p_c^{-2}$; используя для константы $\lambda_{s,ph}$ наибольшее значение $\lambda_{s,ph} = 0,3$ мы можем найти из (6.4) поперечную и продольную корреляционные длины и оценить по (6.6) τ_G . В результате получаем, что τ_G не превосходит 10^{-4} . Столь малая величина критической области для ТТФ—CuBDT объясняет, почему приближение среднего поля хорошо описывает СП переход в этом соединении. Таким образом, два обстоятельства — отсутствие флуктуаций фазы параметра порядка и трехмерность фононной системы обуславливают применимость приближения среднего поля для описания СП перехода.

Остановимся кратко на вопросе о характере СП перехода. Пенсон, Хольц и Беннеман³² показали, что СП переход имеет место при определенных значениях параметров и в цепочке классических спинов, причем в такой системе он может быть переходом первого рода. Аналогичный вывод

*) Отметим, что присутствие в выражении (6.3) лишь квадратичных членов по p обусловлено именно спецификой СП перехода — удвоением периода. В случае пайерлсовского перехода из-за линейной дисперсии фононов и константы электрон-фононной связи вблизи $Q_0 = 2k_F$ в (6.3) появится дополнительное слагаемое, пропорциональное $q d_{\parallel} \Pi(T, 0, 2k_F)$. Это обстоятельство приводит к тому, что по мере понижения температуры в системе произойдет конденсация фононов не с $Q_0 = 2k_F$, а с $Q_0 = 2k_F + q_0$, где величина q_0 определяется минимумом выражения $\beta \left(\frac{W^2}{T_c^2} \right) \frac{1}{8} p^2 d_{\parallel}^2 + p d_{\parallel} / \lambda$, откуда $q_0 \sim T_c^2 / (d_{\parallel} W^2 \lambda \beta)$, что смещает волновой вектор от $2k_F$, например, в случае ТТФ — ТСНQ на несколько процентов. При дальнейшем понижении температуры величина волнового вектора Q_0 стремится к $2k_F$, и при низких температурах $T_c - T \sim T_c$ реализуется структура с $Q_0 = 2k_F$.

для гейзенберговской цепочки спинов $1/2$ был сделан также Лепином и Кайе³⁷, которые численно исследовали возможность перехода первого рода в рамках приближения ХФ; Лепин и Кайе пришли к выводу, что в широком интервале параметров система оказывается неустойчивой относительно СП перехода первого рода, и температура этого перехода превышает температуру T_c перехода второго рода. Если этот результат правилен, то мы сталкиваемся с необходимостью объяснить, почему именно СП переход второго рода наблюдается экспериментально в соединениях, рассмотренных выше.

Отметим, в связи с результатом Лепина и Кайе, что переход первого рода в димеризованное состояние при $T_c = 396$ К наблюдался в K—TCNQ. В работе Лепина, Кайе и Ларошеля²⁰ проведен анализ экспериментальных данных, относящихся к этому соединению, и показано, что модель Хаббарда с сильным кулоновским отталкиванием хорошо объясняет свойства данного кристалла. И в соответствии с тем, что в этом случае система может описываться эффективным гамильтонианом типа (2.1), в²⁰ переход в K—TCNQ при $T_c = 396$ К интерпретируется как СП переход.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выше мы уже отмечали, что в соединениях с обменным интегралом $J \leq 100$ К спин-пайерлсовский переход может наблюдаться лишь при условии предварительного сильного смягчения тех фононов, которые должны конденсироваться при СП переходе. Это предварительное смягчение должно быть вызвано какими-то другими механизмами, не связанными с СП переходом. Сам факт существования такого предварительного смягчения кажется «чудом», но это «чудо» действительно обнаружено в TTF—CuBDT. Более того, из изложенного ранее следует, что если СП переход наблюдается в TTF—AuBDT и MEM (TCNQ)₂, то в них должно происходить предварительное смягчение «нужных» фононов. Экспериментальная проверка этого вывода была бы очень интересна для MEM (TCNQ)₂, так как из каких-либо других соображений нельзя сделать вывод о существовании такого смягчения.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность Д. И. Хомскому за многочисленные полезные обсуждения и ценные критические замечания, высказанные при чтении статьи в рукописи.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
АН СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Булаевский Л. Н.—УФН, 1975, т. 115, с. 263.
2. Toombs G. A.—Phys. Rep., 1978, v. 40, p. 182.
3. Berlinsky A. J.—Rep. Progr. Phys., 1979, v. 42, p. 1243.
4. McConnell H. M., Lynden-Bell R.—J. Chem. Phys., 1962, [v. 36, p. 2393; Thomas D. D., Keller H., McConnell H. M.—Ibid., 1963, v. 38, p. 2321.
5. Chesnut D. B.—Ibid., 1966, v. 45, p. 4677.
6. Pincus P.—Sol. State Comm., 1971, v. 9, p. 1971.
7. Beni G., Pincus P.—J. Chem. Phys., 1972, v. 57, p. 3531; Beni G.—Ibid., 1973, v. 58, p. 3200.
8. Pytte E.—Phys. Rev. Ser. B, 1974, v. 10, p. 2039.
9. Dubois J. Y., Carton J. B.—J. Phys., 1974, v. 35, p. 371.
10. Steiner M., Villain J., Windsor C. G.—Adv. Phys., 1976, v. 25, p. 87.
11. Bray J. W., Hart H. R., Interrante L. V., Jacobs I. S., Kasper J. S., Watkins G. D., Wee S. H., Bonner J. C.—Phys. Rev. Lett., 1975, v. 35, p. 744.

12. Jacobs I. S., Bray J. W., Hart H. R., Interrante L. V., Kasper J. S., Watkins G. D., Prober D. E., Bonner J. C.—*Phys. Rev. Ser. B*, 1976, v. 14, p. 3036.
13. Smith L. S., Ehrenfreund E., Heeger A. J., Interrante L. V., Bray J. W., Hart H. R., Jacobs I. S., Jacobs Jr.—*Sol. State Comm.*, 1976, v. 19, p. 377.
14. Ehrenfreund E., Smith L. S.—*Phys. Rev. Ser. B*, 1977, v. 16, p. 1870.
15. Wei T., Heeger A. J., Salamon M. B., Delker G. E.—*Sol. State Comm.*, 1977, v. 21, p. 595.
16. Bray J. W., Interrante L. V., Jacobs I. S., Bloch D., Moncton D. E., Shirane G., Bonner J. C.—*Phys. Rev. Ser. B*, 1979, v. 20, p. 2067.
17. Interrante L. V., Bray J. W., Hart H. R., Jacobs I. S., Jacobs Jr., Kasper J. S., Piacente P. A.—In: *Proc. of the Conference on the Quasi One-Dimensional Conductors*.—Dubrovnik, 1978.—V. II, p. 55.
18. Huizinga S., Komandeur J., Sawatzky G. A., Thole B. T., Kopinga K., de Jonge W. J. M., Roos J.—*Phys. Rev. Ser. B*, 1979, v. 19, p. 4723.
19. Holz A., Penson K. A., Bennemann K. H.—*Ibid.*, 1977, v. 16, p. 3999.
20. Lépine Y., Caillé A., Larochelle V.—*Ibid.*, 1978, v. 18, p. 3585.
21. Rodriguez S.—*Ibid.*, 1959, v. 116, p. 1474.
22. Schultz T. D., Mattis D. C., Lieb E. H.—*Rev. Mod. Phys.*, 1964, v. 36, p. 856.
23. Булаевский Л. Н.—*ЖЭТФ*, 1962, т. 43, с. 968.
24. Cross M. C., Fisher D. S.—*Phys. Rev. Ser. B*, 1979, v. 19, p. 402.
25. Булаевский Л. Н.—*ЖЭТФ*, 1963, т. 44, с. 1008.
26. Van der Braak H. P., Caspers W. J., Wiegel F. W., Willemsse M. W. M.—*J. Stat. Phys.*, 1978, v. 18, p. 577.
27. Fields J. N., Blöte H. W. J., Bonner J. C.—*J. Appl. Phys.*, 1979, v. 50, p. 4807.
28. Bernasconi J., Rice M. J., Schneider W. R., Strässler S.—*Phys. Rev., Ser. B*, 1975, v. 12, p. 1090.
29. Emery V.—*Phys. Rev. Lett.*, 1976, v. 37, p. 107.
30. Klein D. J., Zeitz W. A.—*Phys. Rev. Ser. B*, 1974, v. 10, p. 3217.
31. Moncton D. E., Birgeneau R. J., Interrante L. V., Wudl F.—*Phys. Rev. Lett.*, 1977, v. 39, p. 507.
32. Bray J. W.—*Sol. State Comm.*, 1978, v. 26, p. 771.
33. Булаевский Л. Н., Бuzдин А. И., Khomskii D. I.—*Ibid.*, 1978, v. 27, p. 5.
34. Leung M. C.—*Ibid.*, 1974, v. 15, p. 879.
35. Cross M. C. Preprint.—1979.
36. Penson K. A., Holz A., Bennemann K. H.—*J. Chem. Phys.*, 1976, v. 65, p. 5024.
37. Lépine Y., Gaillé A.—*J. Chem. Phys.*, 1977, v. 67, p. 5598.
38. Kasper J. S., Moncton D. E.—*Phys. Rev. Ser. B*, 1979, v. 20, p. 2341.
39. Bloch D., Voirion J., Bonner J. C., Bray J. W., Jacobs I. S., Interrante L. V.—*Phys. Rev. Lett.*, 1980, v. 44, p. 294.