

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 широкая 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 волновой зарядовой плотностью, 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  $\Delta$  — щель в спектре электронов, пропорциональная амплитуде волн статических смещений ионов,  $W$  — ширина этой зоны проводимости; проигрыш же упругой энергии из-за деформации решетки пропорционален  $\Delta^2$ , что и обуславливает выгодность смещений с  $Q = 2k_F$  при нулевой температуре. Отметим, что смещения ионов влечут 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 <sup>1-3</sup>).

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 Макконнелем и др.<sup>4</sup> и развита позднее в работах<sup>5-9</sup>. Однако вплоть до последнего времени, несмотря на большое количество известных квазиодномерных соединений, хорошо описывающихся в рамках модели гейзенберговской цепочки спинов (см. обзор<sup>10</sup>), 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 перехода<sup>11-17</sup>. 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:  $\text{MEM} (\text{TCNQ})_2^{18}$ ,  $\text{Li} - \text{TCNQ}^{19}$ , а также в К —  $\text{TCNQ}^{20}$ ; 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  $U = \sum_{n,l,n',l'} K_{n,l,n',l'} u_{n,l} u_{n',l'}$  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 пренебречь. В гамильтониане (2.1) можно осуществить переход от спиновых операторов  $S_l$  к псевдофермионным  $\psi_l$  с помощью преобразования Иордана — Вигнера.

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

где  $S_l^{\pm} = S_l^x \pm i S_l^y$ <sup>21,22</sup>. В отсутствие фононов гамильтониан (2.1) записывается через псевдофермионные операторы  $\psi_k$  в импульсном представлении в виде<sup>23</sup>

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

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  $J(S_l^x S_{l+1}^x + S_l^y S_{l+1}^y)$ , и  $XY$ -модель допускает точное решение. Взаимодействие  $J S_l^z S_{l+1}^z$  после преобразования (2.3) записывается в виде четырехфермионного взаимодействия  $\mathcal{H}_{s,\text{int}}$ .

### a) Приближение Хартри — Фока

В работе<sup>23</sup> четырехфермионное взаимодействие в однородной магнитной цепочке рассматривалось в приближении Хартри — Фока (ХФ); впоследствии Питт применил это приближение для рассмотрения связанный спин-фононной системы<sup>8</sup>. В приближении ХФ гамильтониан системы записывается в виде

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

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

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

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  $\langle u_{n,\perp} \rangle = (-1)^l \cos(Q_{\perp} n) u_0$ , где  $u_0$  — амплитуда смещений. В приближении самосогласованного поля температура перехода дается выражением<sup>8</sup>

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

где  $N(0)$  — плотность состояний фермионной зоны на уровне Ферми,  $\lambda_{s,ph}$  — константа спин-фононного взаимодействия,  $\omega_0(2k_F, Q_{\perp})$  — частота затравочных фононов, соответствующих удвоению периода вдоль цепочки, величина поперечного импульса  $Q_{\perp}$  определяется из условия минимума частоты фононов  $\omega_0(2k_F, q_{\perp})$  по  $q_{\perp}$  (фононы с  $Q = (2k_F, Q_{\perp})$  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  $\Delta$  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  $\Delta$ . 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 сконденсированных фононов с  $q = Q$ ). В принципе это приближение может оказаться слишком грубым для квазидимерной 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 малоб, и это взаимодействие может оказаться тем более существенным, что мы имеем дело с одномерной системой фермионов. Выход за рамки приближения ХФ осуществлен Кроссом и Фишером<sup>24</sup>. В их работе четырехфермионный гамильтониан  $\mathcal{H}_{s,int}$  в (2.4) заменяется на точно решаемый гамильтониан модели Латтинжера — 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. В<sup>24</sup> 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:

$$\begin{aligned} \omega^2(\mathbf{q}) &= \omega_0^2(\mathbf{q}) + g^2(\mathbf{q}) \omega_0(\mathbf{q}) \Pi(q, \omega), \\ \Pi(q, \omega) &= \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \sum_l e^{-iql} \{ -i\theta(t) \langle [(\mathbf{S}_l \mathbf{S}_{l+1})_t (\mathbf{S}_0 \mathbf{S}_1)_{t=0}] \rangle \}, \end{aligned} \quad (2.10)$$

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

Температура перехода  $T_c$  определяется условием  $\omega^2(\mathbf{q}) = 0$ . 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  $TTF - Cu$  ВДТ 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  $\Delta E \sim -u_0^{4/3}$  \*), в отличие от зависимости  $\Delta E \sim -u_0^2 |\ln u_0|$ , получаемой в приближении ХФ<sup>25</sup>. Результат  $\Delta E \sim -u_0^{4/3}$ , полученный Кроссом и Фишером, весьма близок к точной верхней границе для энергии димеризации:  $-u_0^4$ <sup>37</sup>, найденной Ван-дер-Брааком и др.<sup>26</sup>. Сравнение разных приближений, использованных для расчета альтернированной цепочки, проведено Филдсом, Блоте и Боннером<sup>27</sup>, 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 квазидисперсионным 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<sup>28,29</sup>. В зоне со степенью заполнения  $v$  соответствующий фермиевский импульс этих частиц равен  $2\pi v/a = 2k_F$ , где  $a$  — период решетки,  $k_F$  — фермиевский импульс электронов, который был бы в этой системе при  $U = 0$ , и система нейстабильна относительно пайерлсовского

\*) Эта зависимость получена в<sup>24</sup> из эвристических соображений. Кросс и Фишер получили также коэффициент  $\alpha$  в (2.9), но параметр  $b$  этого разложения Ландау им найти не удалось.

смещения с  $q = 2 \cdot 2\pi/a = 4k_F$ . Как показали Клейн и Зейтц<sup>30</sup>, спиновые степени свободы делокализованных частиц описываются при этом гейзенберговским спиновым гамильтонианом. Тогда спин-пайерлсовская неустойчивость соответствовала бы  $q = 2\pi/a = 2k_F$ , поскольку  $a/\nu$  — 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 сверхструктур с  $2k_F$  и  $4k_F$  в TTF-TCNQ.<sup>31</sup>

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В настоящее время наличие СП перехода может считаться твердо установленным в квазидимерных донорно-акцепторных соединениях TTF-CuS<sub>4</sub>C<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub> и TTF-AuS<sub>4</sub>C<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, и можно предполагать, что СП переход наблюдается и в МЕМ (TCNQ)<sub>2</sub>. Свойства первых двух соединений изучены к настоящему времени более подробно, поэтому мы рассмотрим прежде всего экспериментальные данные для соединений с TTF.

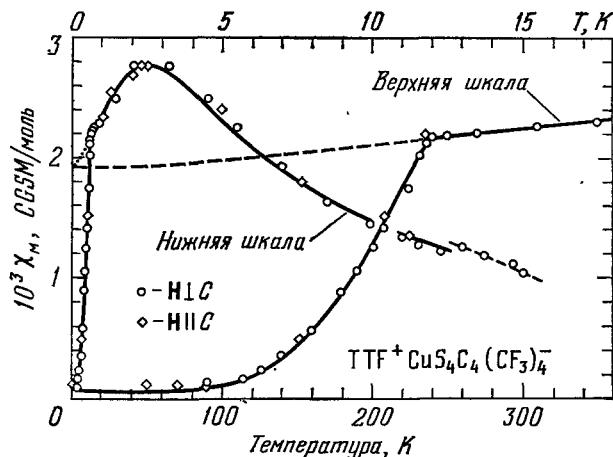


Рис. 1. Зависимость магнитной восприимчивости соединения TTF-CuBDT от температуры<sup>11, 12</sup>.

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

В кристаллах этих соединений плоскости молекул доноров (TTF) и акцепторов (MS<sub>4</sub>C<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) практически параллельны, и молекулы образуют стопки расположенных друг под другом (вдоль оси c) чередующихся донорных и акцепторных молекул<sup>12</sup>. Неспаренный спин 1/2 в этих соединениях находится на молекулах TTF<sup>+</sup>. В TTF-CuS<sub>4</sub>C<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (TTF-CuBDT) и TTF-AuS<sub>4</sub>C<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (TTF-AuBDT) при  $T_c = 12$  и 2 K соответственно Брей и др.<sup>11</sup> 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<sup>11, 12</sup>. 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<sup>11, 12</sup>, что также указывает на появление щели в спектре триплетных возбуждений спиновой цепочки. Данные Смита и др.<sup>13</sup> по релаксации ЯМР согласуются с этим предположением: с понижением температуры ниже  $T_c$  время ядерной релаксации экспоненциально увеличивается, и, как показали Эренфрейд и Смит<sup>14</sup>, температурная зависимость скорости релаксации ниже  $T_c$  неплохо описывается теорией, рассматривающей

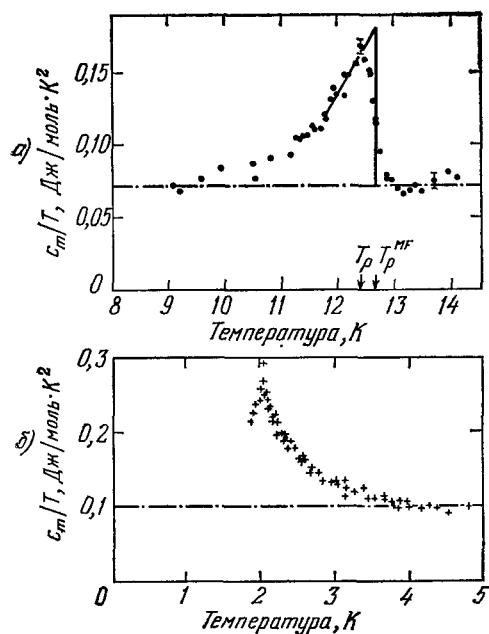


Рис. 2. а) Зависимость магнитной теплоемкости ( $c_m/T$ ) соединения TTF — CuBDT от температуры<sup>15</sup>. (Штрих-пунктирная линия соответствует теплоемкости однородной цепочки при величине обменного интеграла  $J = 77 \text{ К}$ ); б) зависимость магнитной теплоемкости ( $c_m/T$ ) соединения TTF — AuBDT от температуры<sup>15</sup>.

релаксацию в альтернированной антиферромагнитной цепочке. Вей и др.<sup>15</sup> провели также калориметрические исследования рассматриваемых соединений; при температуре  $T_c$  они обнаружили скачок теплоемкости  $\Delta c$ , указывающий на фазовый переход второго рода (рис. 2). Кроме того, выше  $T_c$  наблюдался линейный вклад  $\gamma T$  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 TTF-CuBDT теоретическая оценка дает  $1,31 \text{ дж/моль}\cdot\text{К}$ , а экспериментально  $\Delta c = 1,41 \pm 0,2 \text{ дж/моль}\cdot\text{К}$ <sup>15</sup>). Рентгенографические исследования соединения TTF-CuBDT, выполненные Монктом и др.<sup>31</sup>, прямо

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

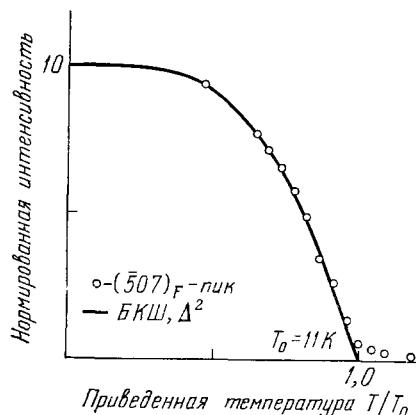


Рис. 3. Температурная зависимость интенсивности новых брагговских пиков, возникших в результате димеризации<sup>31</sup>. Интенсивность пропорциональна квадрату амплитуды смещений ионов  $u_0^2$  или квадрату параметра порядка  $\varphi^2$ . Сплошная линия — зависимость квадрата щели от температуры в модели БКШ.

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 МЕМ (TCNQ)<sub>2</sub><sup>18</sup>. В кристаллах этого соединения молекулы акцептора TCNQ и донора МЕМ образуют донорные и акцепторные стопки, причем стопки TCNQ и МЕМ 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 МЕМ (TCNQ)<sub>2</sub> хорошо описывается моделью Хаббарда с сильным кулоновским отталкиванием  $U \gg W$ . При температуре 335 К в МЕМ (TCNQ)<sub>2</sub> 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 К парамагнитная восприимчивость и магнитная часть теплоемкости МЕМ (TCNQ)<sub>2</sub> 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 МЕМ (TCNQ)<sub>2</sub> ниже  $T_c$  аналогично изображенному на рис. 1 для TTF-CuBDT. Скачок теплоемкости в точке  $T_c$  для МЕМ (TCNQ)<sub>2</sub> составляет  $(2,5 \pm 0,4)$  Дж/моль·К, а оценка по теории Ландау дает 1,84 дж/моль·К. 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 К), ниже  $T_c$  удваивает свой период.

Таким образом весь набор экспериментальных фактов для соединений TTF-CuBDT, TTF-AuBDT и МЕМ (TCNQ)<sub>2</sub> 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  $\lambda$ , 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  $2pJ \approx 3J$  ( $J = 77\text{ K}$  в TTF-CuBDT, 68 К в TTF-AuBDT<sup>11</sup> и 106 К в МЕМ (TCNQ)<sub>2</sub>). Таким образом, при одинаковой по порядку величине 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 МЕМ ( $TCNQ_2$ ). Сейчас известно большое количество органических и неорганических соединений, магнитные свойства которых описываются в рамках модели однородной спиновой цепочки с обменным взаимодействием  $J \leq 100$  К, и все исследованные кристаллы (за исключением трех, упомянутых выше) остаются однородными вплоть до самых низких температур<sup>10</sup>. 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

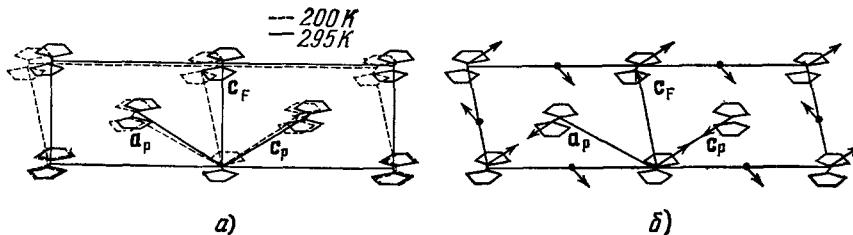


Рис. 4. а) Структурный переход первого рода в TTF — CuBDT при температуре 225 К (сплошными линиями изображено положение молекул TTF выше температуры перехода, штриховыми — ниже<sup>31</sup>; молекулы CuBDT для простоты не показаны); б) смещения молекул в TTF — CuBDT ниже температуры СП перехода ( $T_c = 12$  К)<sup>17</sup>. (Стрелками показаны направления смещений для молекул TTF<sup>+</sup> 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-CuBDT<sup>31</sup>, 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  $c_P$  и удаляются друг от друга вдоль оси  $a_P$ , так что после перехода разность  $a_P - c_P$  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  $c_P$  (при этом расстояние между молекулами TTF вдоль стопок (ось  $e$ ) не меняется). Таким образом, одномерную цепочку спинов образуют молекулы TTF, расположенные вдоль оси  $c_P$  (но не вдоль стопок), и переход при 225 К приводит к одномеризации взаимодействия в системе спинов, поскольку выше 225 К взаимодействие спинов вдоль оси  $a_P$  и  $c_P$  практически одинаково. Недавно проведенное Каспером и Мокнтоном<sup>38</sup> детальное нейтрон-

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

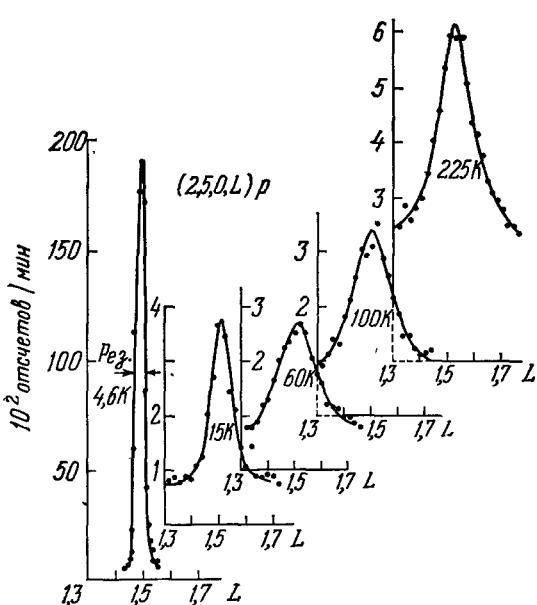


Рис. 5. Данные по рассеянию рентгеновских лучей вдоль  $Q = (2, 5, 0, L) P$  в TTF — CuBDT в зависимости от температуры выше и ниже СП перехода<sup>31</sup>.

(2.8)), и значение  $\lambda_{s, ph} \approx 0,2$  становится реально достижимым. Таким образом, мы приходим к выводу, что в типичных квазиодномерных соединениях с параметром обменного взаимодействия  $J \leq 100$  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  $J \leq 100$  К<sup>10</sup>, которые описываются моделью Гейзенберга с одномерным антиферромагнитным взаимодействием.

В настоящее время неизвестно, существует ли соответствующая мягкая мода в TTF—AuBDT и MEM (TCNQ)<sub>2</sub>. 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)<sub>2</sub> 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)<sup>31</sup>. Этот пик свидетельствует о том, что частота таких фононов уже значительно выше  $T_c$  аномально низка; по оценкам<sup>24</sup> 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

(2.8)).

## 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 МЕМ (TCNQ)<sub>2</sub> в рамках модели СП перехода. В отличие от обычного структурного перехода, для СП перехода характерна его сильная чувствительность к магнитному полю<sup>32, 33</sup>. 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  $\mu_B H \sum_k \psi_k^+ \psi_k$ , 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  $\pi$ , соответствующей удвоению периода, уводит систему от соизмеримого состояния; при этом энергия соизмеримости резко падает. Поэтому при малых отклонениях  $2k_F$  от  $\pi$  (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

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

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 Леунгом<sup>34</sup> для обычного пайерлсовского перехода и распространен на СП переход Бреем<sup>32</sup>, а также Хомским и авторами<sup>33</sup> в рамках приближения ХФ и Кросом<sup>35</sup> 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<sup>16, 17</sup>. На рис. 6 показана зависимость намагниченности от температуры в TTF—CuBDT при низких температурах и в разных магнитных полях, полученная Бреем и др.<sup>18</sup>. При температурах  $T > T_c$  наблюдается зависимость 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  $\eta$ , 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 Кросом 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

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  $\pi$  (из-за роста  $\omega_0$ ), и более реальной может оказаться ситуация, когда сверхструктура соответствует

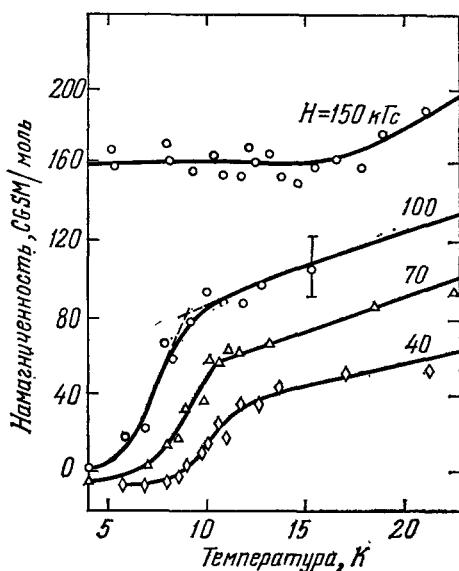


Рис. 6. Температурная зависимость намагниченности в TTF—CuBDT в различных магнитных полях<sup>16</sup>. Штриховой линией показан метод определения критической температуры  $T_c$ .

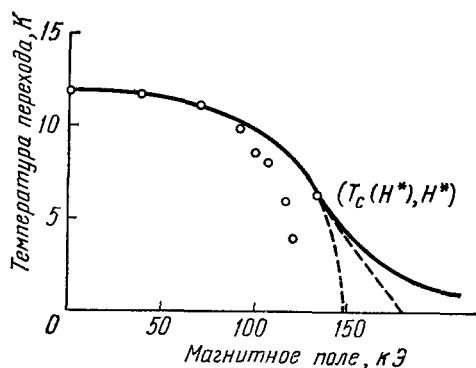


Рис. 7. Зависимость температуры СП перехода  $T_c$  от магнитного поля. Кружками изображены экспериментальные данные<sup>16</sup>, сплошная кривая — теоретическая зависимость в приближении ХФ<sup>32, 33</sup>, штриховая — кривая перехода первого рода, точный ход которой пока неизвестен.

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  $T_c/\mu_B$  в приближении ХФ (это поле определяется из условия  $N(0) \Delta_0^2/2 = \chi_0 H_c^2/2$ , где  $\chi_0$  — 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 данные<sup>39</sup>, 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 описывающих моделью СП перехода и не находящих объяснения в рамках альтернативных теорий. Однако в отношении соединения MEM (TCNQ)<sub>2</sub> 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 невелики<sup>15</sup>.

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

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

где  $\varphi_{l,n}$  — медленно меняющаяся функция координат ( $\varphi_{l,n}$  совпадает со щелью  $\Delta$  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  $\varphi^2$  и  $\varphi^4$  (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  $C_\perp p_\perp^2 \varphi_\perp^2 / 2$ , 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))

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

и в приближении ХФ поляризационный оператор имеет вид<sup>1</sup>

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

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

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

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

где  $p$ ,  $p_{\perp 1}$  — компоненты вектора  $p$  вдоль и перпендикулярно к цепочкам\*. Из выражения (6.3) находим коэффициенты  $c_{||}$  и  $c_{\perp}$ :

$$\begin{aligned} c_{||} &= \alpha \left[ -\frac{\beta W^2 d_{||}^2}{8T_c^2} + \frac{1}{\lambda_{s, ph}} \left( \frac{1}{\omega_0} \frac{\partial^2 \omega_0}{\partial p^2} \right)_{p=0} \right] = \alpha \xi_{||}^2, \\ |c_{\perp}| &= \frac{|\alpha|}{\lambda_{s, ph}} \left( \frac{1}{\omega_0} \frac{\partial^2 \omega_0}{\partial p_{\perp i}^2} \right)_{p=0} = \alpha \xi_{\perp}^2. \end{aligned} \quad (6.4)$$

Увеличение свободной энергии из-за появления флюктуирующего поля с фурье-компонентами  $\Phi_p$  ниже  $T_c$  определяется выражением

$$\delta F = \frac{1}{2} \sum_p (c_{||} p^2 + c_{\perp} p_{\perp}^2 + a + 3b\Phi_0^2) \Phi_p^2, \quad (6.5)$$

где  $\Phi_0^2 = -a/b$  — равновесное значение параметра порядка. С помощью (6.5) мы можем найти отношение флюктуационной добавки к теплоемкости  $c_{fl}$  к скачку теплоемкости в точке СП перехода

$$\begin{aligned} \frac{c_{fl}}{\Delta C} &= \frac{T_c b d_{||} d_{\perp}^2}{\pi^2} \int p_{\perp} dp_{\perp} \int dp \frac{1}{(c_{||} p^2 + c_{\perp} p_{\perp}^2 + 2|a|)^2} = \sqrt{\frac{\tau_G}{\tau}}, \\ \tau_G &= \left( \frac{T_c b d_{||} d_{\perp}^2}{2 \sqrt{2} \pi \xi_{||} \xi_{\perp}^2 \alpha^2} \right)^2, \end{aligned} \quad (6.6)$$

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

Можно оценить величину  $\tau_G$  для соединения TTF—CuBDT. Из экспериментальных данных для ширины пика в рассеянии рентгеновских лучей<sup>31</sup> следует, что смягчение затравочных фононов (примерно до 1/3 начального значения) выше  $T_c$  изотропно и происходит в узкой области радиуса  $p_c \approx 0,2/d_{||}$  около  $\mathbf{Q}$  (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)  $\tau_G$ . В результате получаем, что  $\tau_G$  не превосходит  $10^{-4}$ . Столь малая величина критической области для TTF—CuBDT объясняет, почему приближение среднего поля хорошо описывает СП переход в этом соединении. Таким образом, два обстоятельства — отсутствие флюктуаций 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 Беннеман<sup>36</sup> 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 пайерловского перехода из-за линейной дисперсии фононов и константы электрон-фононной связи вблизи  $Q_0 = 2k_F$  в (6.3) появится дополнительное слагаемое, пропорциональное  $qd_{||}^2 \Pi(T, 0, 2k_F)$ . 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  $\beta \left( \frac{W^2}{T_c^2} \right) \frac{1}{8} p^2 d_{||}^2 + pd_{||}/\lambda$ , откуда

$q_0 \sim T_c^2/(d_{||} W^2 \lambda \beta)$ , что смешает волновой вектор от  $2k_F$ , например, в случае TTF—TCNQ 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 Кайе<sup>37</sup>, 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 Ларошеля<sup>20</sup> 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), в<sup>20</sup> 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 МЕМ (TCNQ)<sub>2</sub>, то в них должно происходить предварительное смягчение «нужных» фононов. Экспериментальная проверка этого вывода была бы очень интересна для МЕМ (TCNQ)<sub>2</sub>, 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

- Булаевский Л. Н.— УФН, 1975, т. 115, с. 263.
- Toombs G. A.— Phys. Rep., 1978, v. 40, p. 182.
- Berlinsky A. J.— Rep. Progr. Phys., 1979, v. 42, p. 1243.
- 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.
- Chesnut D. B.— Ibid., 1966, v. 45, p. 4677.
- Pincus P.— Sol. State Comm., 1971, v. 9, p. 1971.
- Beni G., Pincus P.— J. Chem. Phys., 1972, v. 57, p. 3531; Beni G.— Ibid., 1973, v. 58, p. 3200.
- Putte E.— Phys. Rev. Ser. B, 1974, v. 10, p. 2039.
- Dubois J. Y., Carlton J. B.— J. Phys., 1974, v. 35, p. 371.
- Steiner M., Villain J., Windsor C. G.— Adv. Phys., 1976, v. 25, p. 87.
- Bray J. W., Hart H. R., Intergante L. V., Jacobs I. S., Kaspar 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., Kopingska 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., Laroohelle 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. Gross 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., Willemse 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. 1807.
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. Bulaevskii L. N., Buzdin A. I., Khomskii D. I.—Ibid., 1978, v. 27, p. 5.
34. Leung M. C.—Ibid., 1974, v. 15, p. 879.
35. Gross 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., Voiron J., Bonner J. C., Bray J. W., Jacobs I. S., Interrante L. V.—Phys. Rev. Lett., 1980, v. 44, p. 294.