

О ВЛИЯНИИ НЕУПОРЯДОЧЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ НА ПАЙЕРЛСОВСКИЙ ПЕРЕХОД

Л. Н. Булаевский, М. В. Садовский

Рассматривается влияние неупорядоченности на пайерлсовский структурный переход в квазиодномерных кристаллах типа $K_2Pt(CN)_4Br_{0.30} \cdot 3H_2O$ и солей на основе TCNQ. Исследована точно решаемая модель неупорядоченности Ллойда и модель «кусочков». Показано, что в обеих моделях неупорядоченность приводит к сильному подавлению пайерлсовского перехода и в качественном отношении влияние неупорядоченности аналогично влиянию магнитных примесей на сверхпроводящий переход. Обсуждаются возможные экспериментальные следствия.

Синтез и исследование физических свойств хорошо проводящих квазиодномерных кристаллов на основе солей TCNQ [1] и плоскоквадратных комплексов переходных элементов группы платины (типа $K_2Pt(CN)_4Br_{0.33} \cdot 3H_2O$) поставили вопрос о применимости к этим соединениям соображений Пайерлса о неустойчивости одномерной электронной системы относительно изменения периода решетки. Согласно этим представлениям, при понижении температуры в исходной кристаллической решетке под влиянием электронной системы должны появиться смещения с волновым вектором $2k_F$ (k_F — фермиевский импульс электронов), и ниже температуры T_p одномерная система должна стать диэлектриком, так как в спектре электронов на поверхности Ферми появляется щель. В соединении $K_2Pt(CN)_4Br_{0.30} \cdot 3H_2O$ диффузное рассеяние рентгеновских лучей [2, 3] и неупругое рассеяние нейтронов [4] показывают, что пайерлсовская неустойчивость действительно наблюдается. По данным [3], статическое смещение атомов (ушестерение периода) происходит при температуре ниже $77^\circ K$, а при более высоких температурах этому статическому искажению предшествует смягчение частоты фононов с квазиимпульсом $\approx 2k_F$. По-видимому, пайерлсовский период происходит и в хорошо проводящей соли TTF—TCNQ [5], в то время как по магнитным данным в других исследованных к настоящему времени солях TCNQ переход не наблюдается. Действительно, в случае пайерлсовского перехода парамагнитная восприимчивость ниже T_p должна падать с понижением температуры. Именно такой ход восприимчивости наблюдается в TTF—TCNQ [6], но не в других хорошо проводящих солях TCNQ [7].

Между тем ясно, что неупорядоченность кристаллической решетки оказывает большое влияние на пайерлсовский переход. Действительно, неупорядоченность размывает ту особенность в плотности состояний одномерной электронной зоны, которая и приводит к неустойчивости решетки относительно смещения с образованием щели на поверхности Ферми. Но внутренняя неупорядоченность присуща всем квазиодномерным кристаллам, кроме TTF—TCNQ. В платиновых комплексах ионы галогенов заполняют лишь часть тех узлов, которые они могли бы заполнить, и их расположение по узлам является случайным. В хорошо проводящих солях TCNQ неупорядоченность связана с хаотичностью в ориентационном расположении асимметричных катионов. Лишь в комплексе TTF—

ТСNQ катион TTF является полностью симметричным и неупорядоченность решетки может быть связана только с дефектами структуры.

В этой статье мы рассмотрим влияние неупорядоченности решетки на температуру и параметр порядка пайерлсовского перехода. Расчеты показывают, что это влияние является столь же сильным, как и влияние магнитных примесей на сверхпроводящий переход. Полученные ниже результаты могут объяснить, почему пайерлсовский переход наблюдается не во всех квазиодномерных кристаллах. Мы обсудим также те новые свойства, которые придает этому переходу неупорядоченность решетки.

1. Исходные уравнения и модели неупорядоченности

Мы рассмотрим лишь простейший пример пайерлсовского перехода — переход с удвоением периода. Такой переход происходит, если исходная зона электронов заполнена наполовину и лишь в этом случае изменение решетки не сопровождается перераспределением электронного заряда [8]. В этом отношении переход с удвоением периода является наиболее простым, и для расчета температуры перехода T_p в статическом приближении нужно знать лишь зависимость плотности электронных состояний от смещения атомов решетки и степени неупорядоченности решетки. При удвоении смещение u_n атома с номером n определяется зависимостью

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

Для зоны, заполненной наполовину, свободная энергия электронов и решетки выражается через параметр u с помощью соотношения

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

где K — коэффициент упругости решетки с локализованными на узлах электронами [8], а $\rho(u, E)$ — плотность электронных состояний для смещения u . Мы будем рассматривать ниже только такие модели неупорядоченности, которые приводят к симметрии $\rho(u, E)$ относительно энергии $E=0$, т. е. $\rho(u, E) = \rho(u, -E)$. В этом случае химический потенциал электронов $\mu=0$. Ниже температуры пайерлсовского перехода T_p свободная энергия понижается при $u \neq 0$, и T_p есть та температура, при которой впервые появляется нетривиальное решение $u \neq 0$ уравнения

$$\left. \frac{\partial F(u, T)}{\partial u} \right|_{u \rightarrow 0} = 0. \quad (3)$$

Задача сводится, таким образом, к определению плотности электронных состояний $\rho(u, E)$ в неупорядоченной решетке. Возможность применения приближенных методов для определения плотности состояний в одномерной системе является сомнительной, поэтому мы рассмотрим те модели неупорядоченности, которые допускают точное определение плотности состояний. Такими моделями являются модель Ллойда [9] и модель «кусочков» [10].

2. Модель Ллойда

В модели Ллойда предполагается, что электроны описываются в приближении сильной связи с помощью гамильтониана

$$H = \sum_{n, \sigma} \{ \epsilon_n a_{n\sigma}^+ a_{n\sigma} + b_{n, n+1} (a_{n\sigma}^+ a_{n+1\sigma} + a_{n+1\sigma}^+ a_{n\sigma}) \}, \quad (4)$$

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

$$P(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon^2 + \varepsilon_1^2}. \quad (5)$$

По-видимому, эта модель в качественном отношении адекватна ситуации в комплексах платины, в которых неупорядоченность в расположении ионов Вг или Сl приводит к хаотическому потенциалу, действующему на электроны проводимости цепочки. Для распределения (5) плотности состояний $\rho(E)$ в неупорядоченной решетке ($\varepsilon_1 \neq 0$) выражается через плотность состояний $\rho_0(E)$ в идеальной решетке ($\varepsilon_1=0$) с помощью соотношения

$$\rho(E) = \frac{\varepsilon_1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{\rho_0(x)}{(E-x)^2 + \varepsilon_1^2}. \quad (6)$$

В идеальной решетке с удвоенным периодом спектр электронов имеет вид

$$\varepsilon(k) = \pm \sqrt{\Delta^2 + 4b^2 \cos^2 k}, \quad k = \frac{2\pi n}{N}, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \frac{N}{2}, \quad (7)$$

где N — число атомов в системе, $2b$ — полуширина исходной зоны (зоны без удвоения) $2b = b_{n, n-1} + b_{n, n+1}$ и $\Delta = |b_{n, n+1} - b_{n, n-1}|$; $\Delta/2b \ll 1$ (мы будем рассматривать лишь случай, когда смещение атомов мало, т. е. $T_p \ll 2b$). Знак $+$ в (7) соответствует верхней подзоне, знак $-$ — нижней подзоне. Плотность состояний, пропорциональная производной $dk/d\varepsilon$, на краях подзон ($k=0, 2\pi$) бесконечна при $N \rightarrow \infty$. Эта особенность и приводит к пайерлсовской неустойчивости исходной идеальной решетки.

Отметим, что в модели Ллойда свободная энергия электронов бесконечна из-за слабого убывания лоренцевской функции распределения (5) при $\varepsilon \rightarrow \infty$, однако эта расходимость для нас несущественна, так как та часть свободной энергии электронов, которая зависит от смещения u , т. е. $\partial E(u, T)/\partial u$, конечна. Физически же расходимость при больших E в выражении (2) устраняется, если учесть энергию ионов в том же потенциальном поле ε_n .

Возьмем далее в качестве параметра перехода не смещение u , а пропорциональную ей величину Δ , которая определяет щель в спектре электронов идеальной решетки с удвоенным периодом. Введем также безразмерную константу g электрон-решеточного взаимодействия с помощью соотношения $Ku^2 = \Delta^2/\pi g^2 2b$. Тогда, учитывая условие $\Delta/2b \ll 1$ в случае слабой неупорядоченности $\varepsilon_1/2b \ll 1$, получим из (2), (3), (6), (7) для бесконечной системы ($N \rightarrow \infty$) уравнение для температуры перехода

$$1 = g^2 \int_0^{2b} \frac{d\varepsilon}{V' \sqrt{1 - (\frac{\varepsilon}{2b})^2}} \frac{\varepsilon}{\varepsilon^2 + \varepsilon_1^2} \operatorname{th} \frac{\varepsilon}{2T}. \quad (8)$$

Уравнение (8) для идеальной решетки ($\varepsilon_1=0$) отличается от уравнения БКШ для критической температуры сверхпроводников лишь множителем $[1 - (\varepsilon/2b)^2]^{-1/2}$. Этот множитель описывает плотность электронных состояний в приближении сильной связи, и его появление в (8) связано с тем, что вклад в пайерлсовскую неустойчивость дает вся электронная зона, в то время как в сверхпроводнике взаимодействие электронов с фононами отлично от нуля лишь в интервале энергий порядка дебаевской частоты $\omega_D \ll 2b$ около поверхности Ферми. В этом узком интервале энергий плотность состояний можно считать постоянной. Размытие особенности в плотности состояний на краях подзон из-за неупорядоченности приводит к появлению в (8) регулярного при $\varepsilon \rightarrow 0$ множителя $\varepsilon/(\varepsilon^2 + \varepsilon_1^2)$, который уменьшает температуру перехода T_p .

Уравнение (8) легко преобразовать к виду

$$\ln \frac{T_{p0}}{T} = \psi\left(\frac{1}{2} + \frac{\varepsilon_1}{2\pi T}\right) - \psi\left(\frac{1}{2}\right); \quad T_{p0} = \frac{8\gamma b}{\pi} e^{-\frac{1}{g^2}}, \quad (9)$$

где $\ln \gamma = C$ — постоянная Эйлера, $\psi(x)$ — дигамма-функция. Из (9) видна полная аналогия между влиянием неупорядоченности решетки на пайерлсовский переход и влиянием магнитных примесей на сверхпроводящий переход [11]. С увеличением ε_1 температура перехода T_p падает и пайерлсовская неустойчивость исчезает, когда $\varepsilon_1 = \varepsilon_{1c} = \Delta_0/2$, где Δ_0 — пайерлсовская щель в идеальном кристалле при $T=0$, равная $\pi T_{p0}/\gamma$.

Зависимость параметра Δ при $T=0$ от параметра неупорядоченности ε_1 определяется из уравнения

$$\ln \frac{\Delta_0}{\varepsilon_1} = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} dx \frac{\ln \left\{ 1 + \sqrt{\left(\frac{x\Delta}{\varepsilon_1} \right)^2 + 1} \right\}}{1 + x^2}. \quad (10)$$

В случае малой неупорядоченности ($\varepsilon_1 \ll \Delta_0$) получаем из (9), (10)

$$T_p = T_{p0} \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{4\gamma} \frac{\varepsilon_1}{\Delta_0} \right\}; \quad \Delta = \Delta_0 \left\{ 1 - \frac{\varepsilon_1}{\Delta_0} \ln \frac{2e\Delta_0}{\varepsilon_1} \right\}, \quad (11)$$

и вблизи ε_{1c} , когда температура T_p мала ($T_p \ll T_{p0}$),

$$T_p = \frac{T_{p0}}{4\gamma} \ln \frac{\Delta_0}{2\varepsilon_1}; \quad \frac{\Delta}{\varepsilon_1} \ln \frac{2e\varepsilon_1}{\Delta} = \frac{\pi}{4} \ln \frac{\Delta_0}{2\varepsilon_1}. \quad (12)$$

Из (11), (12) видно, что в модели Ллойда отношение Δ/T_p меняется от π/γ (значение БКШ) до нуля при изменении ε_1 от нуля до ε_{1c} .

Отметим, что пайерлсовский переход в неупорядоченной системе не приводит к появлению щели в электронном спектре, так как в этом случае плотность состояний остается отличной от нуля и в области энергий от $(-\Delta)$ до Δ , хотя в этой области и есть провал (псевдощель). Так, в центре исходной зоны при $E=0$ имеем

$$\rho(0) = \frac{\varepsilon_1}{b\Delta} < \rho_0(0) = \frac{1}{2b}.$$

3. Модель «кусочков»

Модель «кусочков» реализуется, если в квазиодномерном кристалле есть дефекты структуры или примесные атомы, через которые электроны проводимости с энергией около поверхности Ферми пройти не могут (например, примесные молекулы с заполненной оболочкой). В гамильтониане (4) эта ситуация соответствует случаю, когда $\varepsilon_n = 0$, но резонансный интеграл $b_{n, n+1}$ является случайной величиной, принимающей для некоторых соседних атомов $n, n+1$ значение нуль, в то время как для других соседей его значение такое же, как в идеальной решетке. Тогда линейная система атомов разбивается на ряд «кусочков» и пайерлсовский переход в каждом из таких кусочков происходит независимо при температуре T_p , которая зависит от числа атомов в кусочке. В кусочке с N атомами спектр электронов в приближении сильной связи после удвоения периода описывается уравнением (7). При конечном N дискретный характер спектра приводит к ослаблению пайерлсовской неустойчивости, и при уменьшении N температура перехода $T_p \rightarrow 0$.

Из (7) имеем для плотности состояний

$$\rho(E) = \sum_{n=-N/2}^{N/2} \delta \left(E \pm \sqrt{\Delta^2 + 4b^2 \cos^2 \frac{2\pi n}{N}} \right). \quad (13)$$

Возьмем далее N равным удвоенному нечетному числу. Тогда химический потенциал $\mu = 0$, и это обстоятельство существенно упрощает расчеты (окончательные результаты, по-видимому, от выбора N не зависят). Из (2), (3) и (13) получаем уравнение, определяющее зависимость параметра Δ от T ,

$$1 = g^2 \sum_{n=-N/2}^{N/2} \operatorname{th} \frac{\sqrt{\Delta^2 + 4b^2 \cos^2 \frac{2\pi n}{N}}}{2T} \frac{1}{\sqrt{\Delta^2 + 4b^2 \cos^2 \frac{2\pi n}{N}}}. \quad (14)$$

Формула суммирования Пуассона позволяет записать (12) в виде

$$1 = g^2 \int_0^1 \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} \frac{\operatorname{th} \left(\frac{1}{2T} \sqrt{\frac{\Delta^2}{4b^2} + x^2} \right)}{\sqrt{\frac{\Delta^2}{4b^2} + x^2}} \left(1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \cos Nn \arccos x \right). \quad (15)$$

Пользуясь условием $T_{p0} \ll 2b$ и выбором N в виде удвоенного нечетного числа, получаем из (15) уравнение для температуры перехода

$$\ln \frac{T_{p0}}{T} = 4 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2n-1} \frac{1}{e^{(2n-1) \frac{\pi T}{\varepsilon_N}} + 1}; \quad \varepsilon_N = \frac{2b}{N}. \quad (16)$$

Для параметра порядка Δ при $T=0$ имеем уравнение

$$\ln \frac{\Delta}{\Delta_0} = 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n K_0 \left(n \frac{\Delta}{\varepsilon_N} \right), \quad (17)$$

где $K_0(x)$ — модифицированная функция Бесселя. Из (16), (17) получаем для больших N (когда $\varepsilon_N \ll \Delta_0$),

$$T_p = T_{p0} \left(1 - e^{-\frac{\gamma \Delta_0}{\varepsilon_N}} \right); \quad \Delta = \Delta_0 \left(1 - \sqrt{\frac{\pi \varepsilon_N}{\Delta_0}} e^{-\frac{\Delta_0}{\varepsilon_N}} \right), \quad (18)$$

и при малых $T_p \ll T_{p0}$ имеем

$$T = \frac{6T_{p0}}{\pi} \ln \frac{T_{p0}}{\varepsilon_N}; \quad \Delta = \frac{\pi T_{p0}}{\sqrt{7\zeta(3)}} \sqrt{8 \ln \frac{T_{p0}}{\varepsilon_N}}, \quad (19)$$

где $\zeta(x)$ — функция Римана. Пайерлсовский переход не происходит, если $N < N_c = 2b/T_{p0}$. Отношение Δ/T_p в этой модели меняется от π/γ до ∞ при изменении N от ∞ до N_c .

4. Обсуждение

Модели, рассмотренные нами, различны по характеру неупорядоченности. Для того чтобы сравнить их результаты, и в частности, критерии подавления пайерлсовского перехода, мы введем такую универсальную для одномерных неупорядоченных систем величину, как длину локализации электрона, которая может быть вычислена, если известна плотность состояний [12]. Эта величина заменяет в одномерном случае понятие длины свободного пробега и по существу имеет сходный смысл. Ясно, что в модели «кусочков» длина локализации l , выраженная в межатомных расстояниях, совпадает с N . В модели Ллойда длина локализации рассчитана Таулесом [12], и в центре исходной зоны при энергиях электрона $E=0$ и $\varepsilon_1 \ll 2b$ она равна $2b/\varepsilon_1$ (на краю исходной зоны она в 2 раза больше). Выраженные через длину локализации l параметры ε_1 и ε_N , характеризующие неупорядоченность в модели Ллойда и модели «кусочков», совпадают и равны $2b/l$. Для критической длины локализации в этих моделях получаем очень близкие значения $(2\gamma/\pi)(2b/T_{p0}) = 1.13(2b/T_{p0})$ и $2b/T_{p0}$ соответственно.

Таким образом, критерий появления пайерлсовского перехода, выраженный через длину локализации]

$$l > l_c \approx \frac{2b}{T_{p0}}, \quad (20)$$

является, по-видимому, пригодным для любой неупорядоченности. В то же время отношение Δ/T_p может отличаться в любую сторону от значения $\approx 1/7$ в зависимости от характера неупорядоченности.

В применении к платиновым комплексам полученные результаты позволяют предположить, что малость отношения $T_p/2b$ в $K_2Pt(CN)_4Br_{0.30} \cdot 3H_2O$ ($T_p \leq 77^\circ K$; $2b \sim 2$ эВ) может быть связана с неупорядоченностью в них ионов Br. Отметим, что к подавлению пайерлсовской неустойчивости приводят и те переходы электронов между цепочками, которые нарушают условие симметрии электронного спектра

$$\varepsilon(\mathbf{k}) - \mu = -\varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q}) + \mu \quad (21)$$

(\mathbf{q} — волновой вектор пайерлсовской деформации), необходимое для появления неустойчивости решетки [13, 14] в трехмерном кристалле (в одномерной системе (21) выполняется всегда по крайней мере для электронов около поверхности Ферми при $q=2k_F$). Если резонансный интеграл межцепочечных переходов, ведущих к нарушению (21), обозначить через b_1 , то температура перехода T_p понижается в меру малости отношения b_1/T_{p0} [14]. При комнатной температуре анизотропия проводимости в $K_2Pt(CN)_4Br_{0.30} \cdot 3H_2O$ превышает 10^4 [15], и для этого соединения $b_1 \ll T_{p0}$.

В [15] делаются попытки объяснить спад проводимости в $K_2Pt(CN)_4Br_{0.30} \cdot 3H_2O$ появлением пайерлсовской щели. Как отмечено выше, в неупорядоченной системе щель в спектре заменяется на «псевдощель», так что появление параметра порядка Δ не приводит, вообще говоря, к экспоненциальному спаду проводимости с температурой. Проводимость при низких температурах в этом случае будет определяться прыжками электронов по тем уровням энергии, которые находятся внутри псевдощели. В то же время электронная теплоемкость при низких температурах, пропорциональная плотности состояний на поверхности Ферми, будет сильно подавлена, если в системе произошел пайерлсовский переход, поэтому малая величина электронной теплоемкости в $K_2Pt(CN)_4Cl_{0.3} \cdot 3H_2O$ при низких температурах, измеренная Гринном и Литтлом [16], может быть объяснена тем, что в этом кристалле, как и в $K_2Pt(CN)_4Br_{0.30} \cdot 3H_2O$, происходит пайерлсовский переход.

В хорошо проводящих кристаллах на основе TCNQ с асимметричным катионом, согласно результатам [7], резонансный интеграл перехода является случайной величиной и может принимать сколь угодно малые значения. В этом случае длина локализации мала и пайерлсовский переход действительно может быть полностью подавлен.

Л и т е р а т у р а

- [1] I. F. Shchegolev. Phys. Stat. Sol., (a), 12, 9, 1972.
- [2] R. Comes, M. Lambert, H. Launois, H. Zeller. Phys. Rev., B8, 571, 1973.
- [3] R. Comes, M. Lambert, H. R. Zeller. Phys. Stat. Sol. (b), 58, 587, 1973.
- [4] B. Renker, H. Ritschel, L. Pintschovius, W. Gläser, P. Brüesch, D. Kuse, M. I. Rice. Phys. Rev. Lett., 30, 1144, 1973.
- [5] L. B. Coleman, M. I. Cohen, D. J. Sandman, F. G. Yamagashi, A. F. Garito, A. J. Heeger. Sol. St. Comm., 12, 1125, 1973.
- [6] A. F. Garito, A. I. Heeger. Proc. Intern. Conf. on magnetism, Moscow, USSR, 1973.
- [7] Л. Н. Булаевский, А. В. Зворыкина, Ю. С. Каримов, Р. Б. Любовский, И. Ф. Щеголев. ЖЭТФ, 62, 725, 1972.
- [8] S. Barišić. Phys. Rev., 5B, 932, 941, 1972.
- [9] P. Lloyd. J. Phys. C. (Solid St. Phys.), 2, 1717, 1969.
- [10] M. I. Rice, J. Bernasconi, J. Phys. F., 3, 55, 1973.
- [11] П. де Жен. Сверхпроводимость металлов и сплавов. «Мир», М., 1968.
- [12] D. I. Thouless. J. Phys., C5, 77, 1972.
- [13] А. М. Афанасьев, Ю. Каган. ЖЭТФ, 43, 1456, 1962.
- [14] Ю. В. Конаев, Р. Х. Тимеров. ЖЭТФ, 63, 290, 1972.
- [15] H. R. Zeller. Festkörperprobleme. Bd. XIII, 31. Vieweg, Braunschweig, 1973.
- [16] R. I. Greene, W. A. Little. Phys. Rev. Lett., 29, 718, 1972.

Физический институт
им. П. Н. Лебедева АН СССР
Москва

Поступило в Редакцию
30 ноября 1973 г.