Письма в ЖЭТФ, том 26, вып. 5, стр. 388 – 392 *5 сентября 1977 г.*

ФРЕЛИХОВСКАЯ КОЛЛЕКТИВНАЯ МОДА И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ КВАЗИОДНОМЕРНЫХ КРИСТАЛЛОВ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА

А.И.Буздин, Л.Н.Булаевский

Показано, что в квазиодномерных комплексах с переносом заряда типа TTF – TCNQ существует оптически неактивная фрелиховскоя мода со спектром звукового типа и оптически активная мода фазовых колебаний со щелью в спектре, определяемой взаимодействием волн зарядовой плотности на соседних катионных и анионных цепочках. Получено выражение для диэлектрической проницаемости с учетом фрелиховской моды и приведены оценки соответствующих параметров для TTF – TCNQ.

Ли, Райс и Андерсон [1] показали, что в одномерной системе ниже точки пайерлсовского перехода появляется коллективная мода, соответствующая колебаниям фазы волны зарядовой плотности (ВЗП) – фрелиховская коллективная мода (ФКМ). В случае несоизмеримой ВЗП в идеальной решетке из цепочек одного типа без учета кулоновского взаимодействия электронов спектр этой моды $\omega(q)$ имеет звуковой характер в пределе малых импульсов $q << \Delta/v_F$, т. е. $\omega(q) = v_F q\sqrt{m_e/m^*}$; где Δ – пайерлсовская щель в спектре электронов, m^* – эффективная масса ВЗП, $m^*/m_e = 1 + 4\Delta^2/\lambda\omega_0^2$, и λ – безразмерная константа взаимодействия электронов с фононами с квазиимпульсом $2k_F$, ω_0 – затравочная частота таких фононов. Учет взаимодействия ВЗП между цепочками в кристаллах из проводящих цепочек одного типа (кристаллы типа КСР) приводит лишь к дополнительной зависимости частоты ФКМ от поперечного к цепочкам импульса возбуждения $k_\perp$, и звуковой характер ФКМ сохраняется. Поскольку колебания фазы ВЗП соответствуют колебаниям локальной электронной плотности, то учет дальнодействующей части кулоновского взаимодействия электронов существенен для ФКМ, и с учетом кулоновских сил в спектре ФКМ появляется щель $\lambda\omega_0(\cos\theta)/2$ при $k_\perp$, $q \to 0$ и $m^* >> m_e$, где $\cos\theta = q/\sqrt{q^2 + k_\perp^2}$. В [1] показано также, что ФКМ является оптически активной и в несоизмеримой ВЗП без учета примесей ФКМ дает вклад в параллельную диэлектрическую проницаемость, аналогичный вкладу свободных электронов. С учетом этого вклада диэлектрическая проницаемость для направления поля вдоль цепочек при $q = k_\perp = 0$ и $\omega << \Delta$ имеет вид

$$\epsilon_\parallel(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}\,\frac{m_e}{m^*}\,, \qquad \epsilon_\infty = \epsilon_0 + \frac{\omega_p^2}{6\Delta^2}\,, \tag{1}$$

где ϵ_0 – вклад остова, ω_p – плазменная частота и член $\omega_p^2/6\Delta^2$ соответветствует переходам электронов через щель. Учет примесей приводит к конечному значению $\epsilon_\parallel(\omega)$ при $\omega \to 0$ [2].

В настоящей работе мы рассмотрим ФКМ в кристаллах, содержащих цепочки анионного (A) и катионного (K) типа (имея ввиду кристаллы типа TTF – TCNQ). Мы исследуем вначале простую структуру ВЗП с двумя цепочками (A и K) в элементарной ячейке сверхструктуры.

Ограничимся рассмотрением лишь колебаний фазы ВЗП при $T = 0$. Изменения плотности заряда вдоль цепочек $\delta\rho$ связаны с фазами ВЗП соотношениями $\pi\delta\rho_{1,\mathbf{n}} = -|e|(\partial\phi_{1,\mathbf{n}}/\partial z)$, $\pi\delta\rho_{2,\mathbf{n}} = |e| \times (\partial\phi_{2,\mathbf{n}}/\partial z)$ соответственно для анионных $(\phi_{1,\mathbf{n}})$ и катионных $(\phi_{2,\mathbf{n}})$ цепочек (цепочки расположены вдоль оси z, $\mathbf{n}$ – двумерная координата цепочек). Система уравнений для фаз ВЗП имеет вид (см., например, [3])

$$\mu_1\frac{\partial^2\phi_{1,\mathbf{n}}}{\partial t^2} - \kappa_1\frac{\partial^2\phi_{1,\mathbf{n}}}{\partial z^2} + \beta(2\phi_{1,\mathbf{n}} - \phi_{2,\mathbf{n}} - \phi_{2,\mathbf{n}+1}) = \frac{|e|}{\pi}E_z,$$

$$\mu_2\frac{\partial^2\phi_{2,\mathbf{n}}}{\partial t^2} - \kappa_2\frac{\partial^2\phi_{2,\mathbf{n}}}{\partial z^2} + \beta(2\phi_{2,\mathbf{n}} - \phi_{1,\mathbf{n}} - \phi_{1,\mathbf{n}-1}) = -\frac{|e|}{\pi}E_z\,,$$

$$\epsilon_\infty \operatorname{div}\mathbf{E}(z,\mathbf{r}) = 4\pi|e| \sum_{n,l} \left[\frac{\partial\phi_{2,\mathbf{n}}}{\partial z}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{n}) - \frac{\partial\phi_{1,\mathbf{n}}}{\partial z}\delta\left(\mathbf{r}-\mathbf{n}-\frac{\mathbf{l}}{2}\right)\right], \quad (2)$$

$$\epsilon_\infty = \epsilon_0 + \frac{\omega_{p1}^2}{6\Delta_1^2} + \frac{\omega_{p2}^2}{6\Delta_2^2},$$

где $\mu_{1,2} = m^*_{1,2}/\pi^2 n$, n – кннцентрация электронов в цепочке K на единицу длины цепочки, $\kappa_{1,2} = v_{F\,1,2}/2\pi$, $\mathbf{r}$ – радиус-вектор в плоскости, перпендикулярной оси z, $\mathbf{l}/2$ – вектора, соединяющие цепочки K и A в этой плоскости, параметр β характеризует взаимодействие ВЗП на со седних цепочках K и A, и $\mathbf{E}$ – электрическое поле. Уравнения (2) справедливы для медленных изменений фазы во времени (частоты $\omega << \Delta_1, \Delta_2$) и в пространстве вдоль оси z (волновые вектора $q_{1,2} << \Delta_{1,2}/v_{F\,1,2}$). В [4] показано, что взаимодействие ВЗП цепочек определяется туннелированием электронов между цепочками и кулоновским взаимодействием ВЗП (для взаимодействия цепочек A и K эти два вклада в β имеют противоположные знаки). Оценки показывают, что туннельное взаимодействие играет по-видимому основную роль, и без учета кулоновского взаимодействия ВЗП получаем

$$\beta = \frac{2t_\perp^2}{\pi\hbar\sqrt{v_{F1}v_{F2}}} f\left(\frac{\Delta_1}{\Delta_2}, \frac{v_{F1}}{v_{F2}}\right),$$

$$f(x,y) = \frac{2x}{\sqrt{(x^2-1)(x^2y^{-1}-y)}} \ln \frac{\sqrt{x^2-1}+\sqrt{x^2y^2}}{y(\sqrt{1-x^{-2}}+\sqrt{y^{-2}-x^{-2}})}, \quad (3)$$

где $t_\perp$ – матричный элемент перехода электрона между соседними цепочками A и K.

В длинноволновом пределе уравнения (2) дают коллективную моду звукового типа (оптически неактивную при $k_\perp$, $q \to 0$)

$$\omega^2 = \frac{\kappa_1+\kappa_2}{\mu_1+\mu_2} q^2 + \frac{\beta(\beta + 4e^2\nu\cos^2\theta/\pi\epsilon_\infty)}{(\mu_1+\mu_2)(2\beta + 4e^2\nu\cos^2\theta/\pi\epsilon_\infty)} k_\perp^2 l^2, \quad (4)$$

где ν – плотность пар цепочек K и A. Кроме (4) существует оптически активная при $k_\perp q \to 0$ мода со щелью ω_0 в спектре; ω_0 определяется кулоновскими силами и взаимодействием ВЗП соседних цепочек A, K

$$\omega_0^2 = \left(\frac{1}{\mu_1} + \frac{1}{\mu_2}\right)\left(2\beta + \frac{4e^2\nu\cos^2\theta}{\pi\epsilon_\infty}\right). \quad (5)$$

Эта мода дает вклад в диэлектрическую проницаемость, и с учетом этого вклада

$$\epsilon_{\parallel}(\omega) = \epsilon_0 + \frac{\omega_{p1}^2}{6\Delta_1^2} + \frac{\omega_{p2}^2}{6\Delta_2^2} - \frac{\Omega_p^2}{\omega_F^2 - \omega^2},$$

$$\Omega_p^2 = \frac{4e^2\nu}{\pi}\left(\frac{1}{\mu_1} + \frac{1}{\mu_2}\right)^{-1}, \qquad \omega_F^2 = 2\beta\left(\frac{1}{\mu_1} + \frac{1}{\mu_2}\right)^{-1}. \tag{6}$$

В реальных соединениях элементарная ячейка сверхструктуры содержит несколько пар цепочек K и A (четыре в TTF – TCNQ и две в TSeF – – TCNQ). Анализ, аналогичный изложенному выше, показывает, что в этом случае существует одна оптически неактивная мода со спектром (4), одна оптически активная мода со щелью в спектре (5), причем параметр β определяется лишь взаимодействием ВЗП цепочек K и A. Остальные моды оптически неактивны, и в их спектре есть щели, определяемые взаимодействием цепочек KK и AA. Выражение (6) для $\epsilon_{\parallel}(\omega)$ остается справедливым, причем параметр β в нем по-прежнему определяется выражением (3).

Таким образом в органических кристаллах с переносом заряда в состоянии несоизмеримой ВЗП всегда есть оптически неактивная ФКМ со спектром звукового типа, и она может быть обнаружена по рассеянию нейтронов. Кроме того, в таких кристаллах оптически активная ФКМ имеет щель в спектре, и эта щель определяется не только кулоновскими силами, но и взаимодействием ВЗП цепочек A и K. Поэтому диэлектрическая проницаемость таких комплексов при $\omega \to 0$ конечна и в пределе идеальных кристаллов, а вклад ФКМ в проводимость на постоянном токе равен нулю. Отметим, что предположение о таком характере зависимости $\epsilon_{\parallel}(\omega)$ от взаимодействия ВЗП цепочек A и K было высказано в [2].

Для TTF – TCNQ известна зависимость $\epsilon_{\parallel}(\omega)$ при низких частотах из данных по отражению кристаллов в далеком ИК диапазоне [5]. Согласно этим данным ϵ_{∞} для частот ниже 100 $см^{-1}$ не превышает 100. По данным [6] имеем $\epsilon_{\parallel}(0) \approx 3500$ при 4,2K. Такие значения ϵ_{∞} и $\epsilon_{\parallel}(0)$ приводят к величине $\beta \approx 5\cdot 10^{-9}$ *эрг/сек*. При $v_{F1} \approx v_{F2}$ ($\approx 2\cdot 10^7$ *см/сек* [7]) имеем $f \approx 1$ и из (3) следует $t_{\perp} \approx 90$K при 4,2K. Величина $t_{\perp}$ может быть оценена независимо из данных по релаксации ЯМР для TTF – TCNQ [7], а эта оценка дает $t_{\perp} \approx 30$K при $T = 300$K. Согласие этих двух значений $t_{\perp}$ можно считать удовлетворительным, если учесть температурную зависимость $t_{\perp}$ и ошибки в оценке этой величины из данных ЯМР и измерений $\epsilon_{\parallel}(0)$.

Физический институт
им. П.Н.Лебедева
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
20 июля 1977 г.

Литература

[1] P.A.Lee, T.M.Rice, P.W.Anderson. Sol. St. Comm., 14, 703, 1974.

[2] К.Б.Ефетов, А.И.Ларкин. ЖЭТФ, 72, 2350, 1977.

[3] L.Pietronero, S.Strässler. Phys. Rev., B12, 5213, 1975.

[4] Л.Н. Булаевский, Д.И.Хомский. ЖЭТФ, 73, 89, 1977.

[5] L.B.Coleman, C.R.Fincher, A.F.Garito, A.J.Heeger. Phys. St. Sol (b), 75, 239, 1976.

[6] S.K.Khanna, A.F.Garito, A.J.Heeger, R.C.Jaklevic. Sol. St. Comm., 16, 667, 1975; J.P.Ferraris, T.F.Finnegan. Sol. St. Comm., 18, 1169, 1976.

[7] G.Soda, D.Jerome, M.Weger, J.Alizon, J.Gallice, H.Robert, J.M.Fabre, L.Giral. Electronic properties of TTF – TCNQ: an NMR Approach. Preprint 1977.