

СЛАБАЯ ДВУКРАТНАЯ СОИЗМЕРИМОСТЬ В ОДНОМЕРНОЙ СИСТЕМЕ ПАЙЕРЛСА

С.А.Бразовский, С.А.Гордюнин

Предложена теория, описывающая свойства соединений типа $K(\text{def})T\dot{C}P$.

1. Известно, что случай одномерного металла с наполовину заполненной зоной является выделенным в проблеме пайерлсовской неустойчивости. В этой связи большой интерес представляют квазиодномерные соединения типа $K_{1,75}Pt(CN)_4 \cdot 1,5H_2O$, в дальнейшем общепринято обозначаемом $K(\text{def})T\dot{C}P$. По имеющимся данным [1] в этих веществах осуществляется полный перенос заряда валентного электрона атома калия на проводящую цепочку Pt. В результате на один атом Pt приходится 1,75 электрона. Полная элементарная ячейка содержит 7 атомов K и четыре атома Pt, находящихся в трех неэквивалентных позициях, поэтому истинная зона Бриллюэна заполнена наполовину. Однако согласно структурным данным [1, 2] расстояния a между любыми соседними атомами Pt одинаковы с точностью 0,1%. Эта особенность структуры указывает на то, что потенциал ионов K^+ слабо влияет на жесткие цепочки атомов Pt. Если пренебречь этой слабой внешней модуляцией поля проводящих цепочек, то одномерная элементарная ячейка будет содержать один атом Pt, и соответствующая зона Бриллюэна будет заполнена на 1/8. Волна зарядовой плотности с волновым вектором $2p_F = \pi/4a$, возникающая в результате неустойчивости Пайерлса оказывается восьмикратно соизмеримой и свойства системы будут неотличимы от свойств модели желе с точностью $(\Delta/\epsilon_F)^3$ [5]. При учете слабого периодического поля ионов K^+ следует ожидать появления особенностей, характерных для систем с наполовину заполненной зоной. Аналогичные эффекты должны иметь место и в других соединениях с полным переносом заряда типа $T\dot{T}T_2I_{3+\delta}$ и $TSeT_2Cl$. В настоящей работе рассматривается конкретно случай $K(\text{def})T\dot{C}P$, поскольку к этому соединению применима теория Пайерлса.

2. Мы не будем интересоваться прямым влиянием поля ионов K^+ с волновыми векторами $4p_F$ и $8p_F$ на спектр электронов и взаимодействием электронов с $\pm 6p_F$ - фононами, поскольку эти эффекты имеют малость $(\Delta/\epsilon_F)^3$. Гамильтониан системы запишем в виде

$$\hat{H} = \sum_p \xi_p C_p^+ C_p + \sum_q \omega_q b_q^+ b_q + \sum_q \left[\frac{U_q}{\sqrt{\omega_q \omega_q - K/4}} \phi_q \phi_q^+ - K/4 + \right. \\ \left. + \frac{U_q}{\sqrt{\omega_q \omega_q + K/4}} \phi_q \phi_q^+ + K/4 \right] + \sum_{p,q} \frac{g_{pq}}{\sqrt{N}} C_p^+ C_{p-q} \phi_q \quad (1)$$

Здесь C_p^+ (C_p) - операторы рождения (уничтожения) электронов с квазиимпульсом p , ξ_p - энергия электрона, отсчитываемая от химическо-

го потенциала, $b_q^+(b_q)$ — операторы рождения (уничтожения) фононов с импульсом q , ω_q — затравочная частота фононов, $\phi_q = (\omega_q/2)^{1/2} \times (b_q + b_{-q}^+)$, g_{pq} — матричный элемент электрон-фононного взаимодействия, U_q — фурье-компонента потенциала ионов K^+ , которую для определенности выбираем вещественной и положительной. При этом $U_q = U_{-q} = U_{q+K/4}$, где $K = 2\pi/a$.

Пренебрегая длинноволновыми флуктуациями, разрушающими в одномерной системе дальний порядок, мы можем считать, что основному состоянию отвечают статические деформации с волновыми векторами $\pm 2p_F = \pm K/8$ и $\pm 6p_F = \pm 3K/8$:

$$\langle \phi_{K/8} \rangle = \langle \phi_{-K/8}^* \rangle = \phi_1 = |\phi_1| e^{iX_1}; \quad \langle \phi_{3K/8} \rangle = \phi_2 = |\phi_2| e^{iX_2}. \quad (2)$$

Для нахождения величин равновесных деформаций надо стандартным образом (см., например, [5]) написать выражение для энергии системы, которая в данном случае оказывается функцией не только $|\phi|$, как имеет место в модели желе, но зависит также от фаз смещений X_1 и X_2 . Минимизация энергии по $|\phi_1|$, $|\phi_2|$, X_1 и X_2 определяет равновесные значения этих величин

$$g |\phi_{10}| = \Delta = \epsilon_F \exp(-1/\lambda_{\text{эфф}}), \quad \lambda_{\text{эфф}} = \lambda(1 + 2U/\omega_1), \quad (3)$$

$$|\phi_{20}| = 2U |\phi_{10}| / (\omega_1 \omega_2)^{1/2}, \quad X_{10} = \pm \pi/2, \quad X_{20} = \mp \pi/2,$$

где $g = g_{K/16, K/8}$ выбрана вещественной, $\lambda = g^2/\pi v_F$ — безразмерная константа электрон-фононного взаимодействия, v_F — скорость Ферми, $U = U_{K/8} = U_{3K/8}$, $\omega_1 = \omega(\pm K/8)$, $\omega_2 = \omega(\pm 3K/8)$, 2Δ — щель в электронном спектре. Обратим внимание, что одновременно с фиксацией фазы равновесных смещений происходит увеличение эффективной константы взаимодействия — свойство, как известно, характерное для металла с наполовину заполненной зоной. Видно также, что помимо смещений атомов Pt с волновым вектором $K/8 = 2p_F$ должны наблюдаться стрикционные смещения ϕ_{20} с волновым вектором $3K/8$, при этом деформации ϕ_{10} и ϕ_{20} находятся в противофазе. Предположение о слабом влиянии поля ионов K^+ означает, что малым параметром теории является $U/\omega_{1,2} \ll 1$. Здесь и в дальнейшем все величины вычисляются до первого порядка по $(U/\omega_{1,2})$.

3. Для исследования динамики системы рассмотрим малые по амплитуде длинноволновые деформации основного состояния:

$$\phi_j = (|\phi_{j0}| + \eta_j(x, \tau)) \exp[iX_j(x, \tau)]; \quad j = 1, 2.$$

Эффективный лагранжиан для полей η_j и X_j имеет вид

$$\mathcal{L}\{\eta_j, X_j\} = \int \frac{dx}{L} \left[\dot{\eta}_1^2 + \frac{\dot{\eta}_2^2}{\omega_2^2} - \lambda \eta_1^2 - \left(1 - \frac{2U}{\omega_2}\right) \eta_2^2 + \frac{4U}{(\omega_1 \omega_2)^{1/2}} \eta_1 \eta_2 \right]$$

$$\begin{aligned}
& - \frac{\lambda v_F^2}{6 \Delta^2} (\eta_1')^2 \Big] + \left[\frac{|\phi_{10}|^2}{\omega_1^2} \dot{\chi}_1^2 + \frac{|\phi_{20}|^2}{\omega_2^2} \dot{\chi}_2^2 - \frac{2U|\phi_{10}|^2}{\omega_1} (1 + \cos 2\chi_1) - \right. \\
& \left. - \frac{v_F}{4\pi} (\chi_1')^2 - \frac{4U}{(\omega_1 \omega_2)^{1/2}} |\phi_{10} \phi_{20}| (1 + \cos(\chi_1 - \chi_2)) - \frac{2U|\phi_{20}|^2}{\omega_2} (1 + \cos 2\chi_2) \right] \Big\}. \quad (4)
\end{aligned}$$

При $U = 0$ (4) переходит в лагранжиан системы Пайерлса в модели желе.

Если отклонения фаз от равновесных значений $\delta\chi_j = \chi_j - \chi_{j0}$ малы, то лагранжиан диагонализуется введением нормальных координат ζ_j и θ_j и при $\lambda \ll 1$ имеем

$$\begin{aligned}
\zeta_1 &= \frac{1}{\omega_1} \left(\eta_1 + \frac{2U}{(\omega_1 \omega_2)^{1/2}} \frac{\omega_1^2}{\omega_2^2} \eta_2 \right); \quad \zeta_2 = \frac{1}{\omega_2} \left(\eta_2 - \frac{2U}{(\omega_1 \omega_2)^{1/2}} \eta_1 \right); \\
\theta_1 &= \frac{|\phi_{10}|}{\omega_1} \delta\chi_1; \quad \theta_2 = \frac{|\phi_{10}|}{\omega_1} \frac{2U}{(\omega_1 \omega_2)^{1/2}} \frac{\omega_1}{\omega_2} (\delta\chi_2 - \delta\chi_1). \quad (5)
\end{aligned}$$

Соответствующие частоты равны

$$\begin{aligned}
\omega_{\zeta_1}(k) &= (\lambda \omega_1^2 + (2/3)u^2 k^2)^{1/2}; \quad \omega_{\zeta_2} = \omega_2 \left(1 - \frac{U}{\omega_2} \right); \\
\omega_{\theta_1}(k) &= (4U\omega_1 + u^2 k^2)^{1/2}; \quad \omega_{\theta_2} = \omega_2 \left(1 + \frac{2U}{\omega_2} \right); \quad (6)
\end{aligned}$$

где $u^2 / v_F^2 = \lambda \omega_1^2 / 4 \Delta^2$.

Таким образом в системе существуют две низколежащие моды ζ_1 и θ_1 , относительная величина которых определяется отношением двух малых параметров теории U/ω_1 и λ и может быть произвольной. Видно также, что мода θ_2 , как и фрелиховская мода θ_1 , оптически активна. Однако силы осциллятора для θ_2 в $(U/\omega_1)^2$ раз меньше, чем для θ_1 .

4. Исследуем нелинейные возбуждения при больших отклонениях фазы от равновесных значений. Поскольку основное состояние системы вырождено по знаку фаз (3), то в системе может быть возможно возбуждение солитонов, связывающих два положения равновесия. Существенная часть функционала энергии имеет вид

$$E\{\chi_1\} = \frac{|\phi_{10}|^2 u^2}{\omega_1^2} \int (\kappa^2 \cos^2 \chi_1 + \chi_1'^2) dx; \quad \kappa^2 = 4U\omega_1 / u^2. \quad (7)$$

Экстремаль функционала (7) удовлетворяет уравнению

$$2\chi_1'' + \kappa^2 \sin 2\chi_1 = 0,$$

решение которого

$$\chi_1 = -\pi/2 + 2 \operatorname{arc} \operatorname{tg} (e^{\kappa x}).$$

Энергия солитона E_s и его масса M_s равны

$$\frac{E_s}{\Delta} = \frac{2}{\pi} \frac{\omega_{\theta_1}}{\zeta_1}; \quad M_s = E_s/u^2 \quad (8)$$

изменение фазы в солитоне равно $\pm \pi$ и, следовательно, он является заряженным образованием с зарядом $\pm e$.

Отметим следующее важное обстоятельство. Применимость теории фазовых солитонов ограничена условием $E_s \sim \kappa v_F \ll \Delta$ (большой радиус) и критерием адиабатичности $n^2 u / v_F \ll 1$, где n — индекс соизмеримости. Если использовать данные работы [3], отождествляя две инзколежащие моды с θ_1 и ζ_1 , а именно, $\omega_{\theta} = 21 \text{ см}^{-1}$ и $\omega_{\zeta} = 40 \text{ см}^{-1}$, то из (8) следует, что $E_s / \Delta \approx 1/3$ (при этом $U / \omega_1 = \lambda / 16$) и радиус солитона достаточно велик. Учитывая также выполнение и критерия адиабатичности, ($n = 2$) можно сказать, что на сегодня $K(\text{def})\text{TCР}$ является, по видимому, единственным соединением, где солитоны не разрушаются квантовыми флуктуациями и неоднородностью, и, таким образом, могут давать вклад в проводимость. Этот вывод объясняет наблюдение двух активационных режимов в температурной зависимости проводимости $\sigma(T)$ [4], с энергиями активации E_s и Δ . При этом в согласии с предыдущей оценкой отношение $\Delta / E_s \approx 3$. При температурах $T < 80 \text{ К}$ σ определяется активацией солитонов. В области медленного роста при $80 \text{ К} < T < 200 \text{ К}$ солитонная проводимость насыщается и является проводимостью Фрелиха с сорванным пиннингом, а при $T > 200 \text{ К}$ проводимость определяется активацией электронов через щель. Изменение σ на два порядка в области $200 \text{ К} < T < 350 \text{ К}$ свидетельствует о малой подвижности солитонов по сравнению с электронами.

Авторы выражают признательность Л.П.Горькову и И.Е.Дзялошинскому за интересные обсуждения результатов работы.

Институт теоретической физики
им. Л.Д.Ландау
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
7 февраля 1980 г.
После переработки
6 марта 1980 г.

Литература

- [1] J.M.Williams, K.D.Keefer, D.M.Washecheck, N.P.Enright. Inorg. Chem., 15, 2446, 1976.
- [2] A.N.Reis, S.W.Peterson, D.M.Washecheck, J.S.Miller. Inorg. Chem., 15, 2455, 1976.
- [3] E.F.Steigmeier., D.Baeriswyl, H.Anderset, J.M.Williams. Proc. Conf. on Quasi-One-Dimensional Conductors, Dubrownik, v.2, 229, 1978.
- [4] K.Carneiro, J.M.Williams, C.S.Jacobsen. ibid, 213
- [5] P.A.Lee, P.W.Anderson, T.M.Rice. Solid St. Comm., 14, 703, 1974;
С.А.Бразовский, И.Е.Дзялошинский. ЖЭТФ, 71, 2338, 1976.