

Письма в ЖЭТФ, том 12, стр. 544 – 547

5 декабря 1970 г.

КООПЕРАТИВНЫЙ ТУННЕЛЬНЫЙ ЭФФЕКТ В КРИСТАЛЛАХ

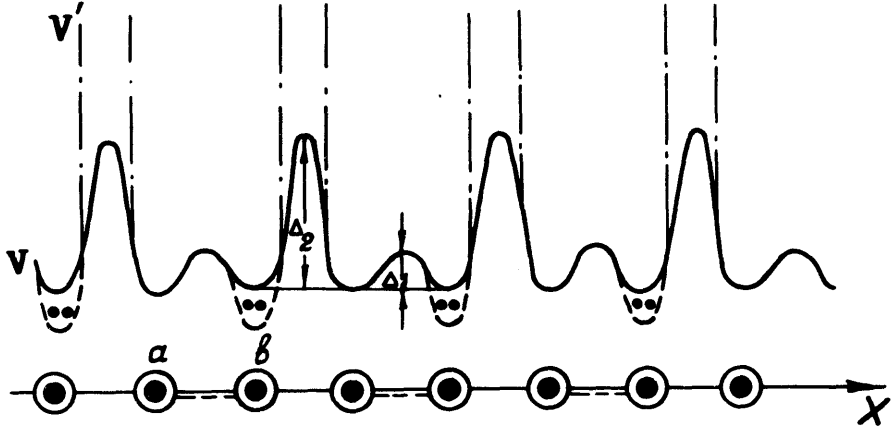
*С.П.Ионов, Г.В.Ионова, В.С.Любимов
А.Ю.Александров*

В кристаллах, состоящих из одномерных молекулярных цепочек, может осуществляться альтернирование межъядерных расстояний, как вследствие конфигурационной неустойчивости, так и вследствие энергетических особенностей упаковки молекул в кристалле.

Цель настоящей работы – показать, что в системах такого типа, когда существенно трехмерное взаимодействие, может наблюдаться эффект упорядоченной локализации электронов по атомным центрам, обусловленный коопера-

тивным процессом. Если в цепочке каждый центр подает в систему по одному электрону, то может возникнуть упорядоченная локализация пар электронов ¹⁾.

Выделим в кристалле бесконечную цепочку $(A)_\infty$, состоящую из слабосвязанных групп атомов (комплексов) A , поставляющих для образования связи в цепочке один электрон. Реальную потенциальную функцию цепочки V аппроксимируем одномерным потенциалом V' (рисунок), который выделяет пару комп-



Потенциальная кривая для полиеновой цепочки $(A)_\infty$. Пунктирной линией обозначена потенциальная кривая при кооперативном процессе

лексов $A - A$ с туннелирующей парой электронов. Такая аппроксимация естественна и представляет собой предельный случай альтернирования. Сбменное взаимодействие между парами электронов будет учтено далее. Для описания электронной системы V' используем формализм квазиспинов, предложенный Де Женном [1] и запишем гамильтониан элементарной ячейки, состоящей из взаимодействующих фрагментов одномерных цепочек,

$$H = 2\Omega \sum_i X_i - \sum_{i,j} I_{ij} Z_i Z_j, \quad (1)$$

где 2Ω есть величина, обратная частоте туннелирования, и представляет собой разницу энергий между последним занятым и первым свободным электронными состояниями в паре комплексов $A - A$; I_{ij} описывает электростатические взаимодействия между парами электронов, находящимися в соседних двойных ямах в элементарной ячейке кристалла; X_i и Z_i — компоненты квазиспинового оператора. Гамильтониан H диагонализуется стандартным способом. Уравнение Гейзенберга для компонент квазиспинов имеет два решения, одно из которых соответствует упорядоченному состоянию, когда пары электронов находятся либо в четных α , либо в нечетных β ямах. В этом случае вследствие кооперативного взаимодействия ямы α и β становятся неэквивалентными и возникает дипольный момент, направленный по оси цепочки. Такой ситуации соответствует решение $\sin \theta = \eta_0 / \eta$, где θ — угол поворота в плоскости XZ , η определяет степень неэквивалентности, а $\eta_0 = 2\Omega / I$, где $I = \sum_{ij} I_{ij}$. Второе

¹⁾ В том случае, когда два соседних центра подают в систему один электрон, будет возникать упорядоченная локализация одного электрона.

решение соответствует неупорядоченному состоянию. В приближении молекулярного поля критическая температура перехода порядок-беспорядок определяется [2]

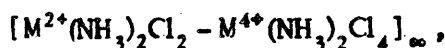
$$kT_k = \frac{\Omega}{\operatorname{ar\,th}[2\Omega/l(1-x)]}, \quad (2)$$

где $x = \rho_i / \rho_{i+1}$ есть степень делокализации электронов по цепочке, характеризующая величину барьера Δ_2 (рисунок) и ρ_i и ρ_{i+1} электронная плотность на связях $(A = A)_i$ и $(A - A)_{i+1}$. В слабо связанной цепочке $\Delta_1 \neq \Delta_2$ из-за конфигурационной неустойчивости. Предполагая линейную зависимость длины связи от ее заселенности $r_i = L - \omega \rho_i$ и экспоненциальную зависимость ин-

теграла связи $\beta(r_i) = \beta_0 \exp\left(-\frac{r_i}{a}\right)$, получим

$$\rho_i - \rho_{i+1} = \frac{a}{\omega} \ln \frac{\beta(r_i)}{\beta(r_{i+1})} \equiv \frac{a}{\omega} \ln \gamma.$$

Если γ близко к единице, то альтернирование заселенностей сильное, когда $a/\omega \gg \ln \gamma$. Это условие реализуется в слабо связанной цепочке, где $a \gg \omega$. Существует критическое значение степени делокализации $x_{кр} = 1 - 2h\Omega/l$, при $x > x_{кр}$ упорядоченное состояние невозможно. Предложенная модель локализации электронов вследствие кооперативного упорядочивания при $T < T_k$ объясняет аномально высокие значения диэлектрической проницаемости цепочек. Описанный эффект локализации электронных пар осуществляется в цепочках полупроводниковых кристаллов с шириной запрещенной зоны $2\Omega = 0,1 - 0,5$ эВ типа



где $M = \text{Pd}, \text{Pt}$ [3, 4] и возможно, в кристаллах $D_2\text{SbCl}_6^{1)}$, где $D = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{NH}_4$ и в кристаллах тетрааминодиметана (ТАХМ) [5], последние обладают высокой диэлектрической проницаемостью при гелиевых температурах.

Кристаллы $D_2\text{SbCl}_6$ состоят из отдельных октаэдров, центры которых отстоят друг от друга на расстоянии $7,5 + 10,66 \text{ \AA}$, так что двухэлектронная делокализация является вполне осуществимой, как это имеет место в туннелях Джозефсона [6]. Методом ядерного γ -резонанса (ЯГР) при температуре жидкого азота установлено наличие ионов сурьмы разной степени окисления (Sb^{3+} и Sb^{5+}), что и указывает на эффект локализации пар электронов вследствие кооперативного процесса. Отметим, что в тех случаях, когда температура фазового перехода выше критической температуры кооперативного туннельного двухэлектронного перехода, последнюю можно определить методом ЯГР по слиянию двух максимумов поглощения в один (при отсутствии квадрупольного расщепления).

¹⁾ Результаты работы будут опубликованы в журнале "Письма в ЖЭТФ" в 1971 г.

В последующих публикациях будут сделаны оценки T_k для конкретных систем для случая сильного электрон-фононного взаимодействия.

Поступила в редакцию
27 октября 1970 г.

Литература

- [1] R.G.De Gennes. *Solid-State Comm.*, 1, 137, 1963.
 - [2] И.В.Стасюк, Р.Р.Левицкий, Ы.И.Литвинов. *УФЖ*, 15, 3, 470, 1970.
 - [3] C.Brosset. *Ark. Kem. Min.*, A25, 1, 1948.
 - [4] T.W.Thomas, A.E.Underhill. *Chem. Comm.*, 22, 1344, 1969.
 - [5] А.И.Буравов, М.П.Хидекель, И.Ф.Шеголев, Э.Б.Ягубский. *Письма в ЖЭТФ*, 12, 142, 1970.
 - [6] И.О.Кулик, И.К.Янсон. *Эффект Джозефсона в сверхпроводящих туннельных структурах*. М., Изд., Наука, 1970 стр. 17.
-