

«ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ» МОДЕЛЬ СВЕРХПРОВОДНИКА. МАГНЕТИЗМ И ODLRO В ВТСП

А. В. Иванов, Е. К. Кудинов

Рассматриваемая модель содержит основные черты модели локализованных пар и биполярной модели. Предполагается, что ответственные за токовые свойства члены гамильтониана малы и в нулевом приближении их вкладом в термодинамические величины можно пренебречь. Возникновение ODLRO описывается в рамках чисто диэлектрического состояния. Гамильтониан модели содержит хаббардовское и обменное взаимодействия, конфигурационное взаимодействие локальных пар и взаимодействие с поляризационными фононами. Хаббардовское и электрон-фононное взаимодействие создают ансамбль некогерентных локализованных состояний, упорядочение которых ведет либо к магнитному порядку, либо к ODLRO.

Модель может рассматриваться как противоположный предельный случай по отношению к модели БКШ. Как и в последней, существование ODLRO обязано конечной массе M ионов и при $M \rightarrow \infty$ температура перехода стремится к нулю (а следовательно, должен быть выражен изотопический эффект, который может быть малым). Однако непрерывного перехода модели БКШ в диэлектрическую модель нет. Модель имеет простую структуру, и ее основные понятия просто интерпретируются на химическом языке, что делает ее удобной в приложениях. Это продемонстрировано на примере интерпретации фазовой диаграммы YBCO. Из модели следует принципиальная возможность существования диэлектрика с ODLRO.

Известные в настоящее время высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП) относятся к семейству окислов переходных металлов (ОПМ). Исследование свойств ОПМ уже давно оформилось как обширный отдел физики твердого тела. Свойства проводящих ОПМ во многом отличаются от свойств обычных металлов, поэтому и модели, используемые для их описания, резко отличаются от модели Ферми-поверхности, являющейся основой при описании обычных металлов.

Основными чертами ОПМ являются: 1) электронные состояния близки к локализованным, т. е. разрешенные зоны узки; 2) высокая поляризуемость решетки вследствие выраженной ионности этих веществ (что приводит к дальнейшему сужению зоны вследствие поляронного эффекта). Это значит, что в нулевом приближении проводящие ОПМ являются диэлектриками, а члены гамильтониана, ответственные за проводимость, малы (ситуация обратна той, что имеет место в обычных металлах). Поэтому в нулевом приближении можно рассмотреть возможность образования аномальных спариваний (ODLRO) в диэлектрическом состоянии. При этом температура T_c перехода в ODLRO и термодинамические характеристики (теплоемкость, термодинамическое критическое поле H_c) определяются в «диэлектрическом приближении», а реальные сверхпроводящие свойства (критический ток) обуславливаются указанными малыми членами.

К настоящему времени опубликовано множество работ, посвященных рассмотрению частных моделей сверхпроводимости, учитывающих эти особенности ОПМ (например, [1-4]). В данной работе проведено рассмотрение условий возникновения ODLRO (и магнитного порядка (МП)) в модели ионного диэлектрика с локализованными электронными состояниями и учетом поляронного эффекта. Гамильтониан такой «диэлектриче-

ской модели» (ДМ) содержит хаббардовский и гейзенберговский члены, а также ответственный за ODLRO член, описывающий взаимодействие локализованных пар и взаимодействие с поляризационными фононами. Важной чертой ДМ является то, что ее параметры допускают интерпретацию на химическом языке (подобно полуэмпирической теории магнетизма Гуденафа). Поэтому в принципе она может подсказать, в каком направлении вести синтез, чтобы получить вещество с заданными параметрами. (Конечно, в отношении ВТСП прежде всего надо выяснить, в какой мере механизм сверхпроводимости в них может быть описан ДМ).

1. Качественное описание модели

Модель основана на следующих соображениях. Энергия ионного кристалла складывается из электростатической энергии ионов (энергия Маделунга), определяемой структурой решетки, и «энергии отталкивания» квантовомеханической природы, которая препятствует сильному сближению ионов. Заряды ионов определяются стехиометрией. Пусть катион имеет несколько зарядовых состояний (несколько значений валентности; медь имеет три таких состояния Cu^+ , Cu^{2+} , Cu^{3+}). Возбуждения, при которых меняется заряд иона n (перенос заряда), сильно меняют маделунговскую энергию (порядка эВ), поэтому n на узле можно считать фиксированным. Но заряд иона не определяет однозначно его состояние, двухзарядное состояние Cu на данном узле решетки может реализоваться как волновой функцией φ_2 (φ_n — волновая функция состояния Cu^{n+}), так и квантомеханической суперпозицией $\bar{\varphi} = 1/\sqrt{2} \cdot (\varphi_2 + e^{i\chi}\varphi_1)$ (и любой суперпозицией с заданным n). Конкретный вид реализации состояния с данным n определяется минимальностью энергии. В частности, основным состоянием может оказаться такое, где катион на узле описывается функцией $\bar{\varphi}$ с χ , не зависящей от номера узла. Поскольку числа электронов в φ_1 и φ_2 отличаются на 2, в таком состоянии $\langle \psi^+(\mathbf{r}) \psi^+(\mathbf{r}') \rangle$ отлично от нуля, т. е. реализуется ODLRO. В состоянии φ_1 находятся два электрона (а в φ_2 — один), поэтому состояние типа $\bar{\varphi}$ может стать выгодным, если взаимодействие двух электронов на узле (энергия Хаббарда) мало. Такое уменьшение может произойти вследствие частичной делокализации электронов Cu^+ из-за их гибридизации с анионными состояниями (частичной ковалентности связи). В ВТСП La_2CuO_4 и YBCO характерные расстояния Cu—O порядка 1.9 \AA — на 20 % меньше суммы ионных радиусов, т. е. степень ковалентности значительна.

Из приведенных рассуждений следует, что частичная ковалентность связей в диэлектрическом ионном кристалле может привести к ODLRO. В следующем разделе формулируется гамильтониан такой модели.

2. Гамильтониан ДМ

Структура реальных ВТСП весьма сложна. Это не позволяет надеяться описать их полностью в рамках обозримой модели (как и ОПМ вообще). В частности, в них существуют по крайней мере две группы электронных состояний — электроны анионов (ионы кислорода) и электроны катионов (в известных ВТСП фундаментальную роль, по-видимому, играют ионы Cu). Распределение всех N_T валентных электронов между катионами и анионами определяется химической связью. В результате анионы образуют электронную систему с N_A электронами, а катионы с $N_K = N_T - N_A$ электронами. Предположим, что эти системы связаны слабо, так что в низшем приближении достаточно рассмотреть одну из систем (катионную). Считаем, что электронные (d -) состояния хорошо локализованы, и будем использовать представление функций Ванье $\varphi_m(\mathbf{r})$ (m — вектор узла решетки). Модельный гамильтониан выберем в следующем виде:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_H + \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + \mathcal{H}_3 + \mathcal{H}_p + \mathcal{H}_{ep} + V \equiv \mathcal{H}_D + V,$$

$$\mathcal{H}_H = U \sum_{\mathbf{m}} n_{\mathbf{m}\uparrow} n_{\mathbf{m}\downarrow}, \quad \mathcal{H}_1 = \sum_{\mathbf{m} \neq \mathbf{m}'} \sum_{\sigma\sigma'} J_1 (\mathbf{m} - \mathbf{m}') n_{\mathbf{m}\sigma} n_{\mathbf{m}'\sigma'},$$

$$\mathcal{H}_2 = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{m} \neq \mathbf{m}'} J_2 (\mathbf{m} - \mathbf{m}') \Sigma_{\mathbf{m}} \Sigma_{\mathbf{m}'}, \quad \mathcal{H}_3 = \sum_{\mathbf{m} \neq \mathbf{m}', \sigma} J_3 (\mathbf{m} - \mathbf{m}') a_{\mathbf{m}\sigma}^+ a_{\mathbf{m}-\sigma}^+ a_{\mathbf{m}'-\sigma} a_{\mathbf{m}'\sigma},$$

$$\mathcal{H}_p = \sum_{\mathbf{q}} \hbar \omega_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^+ b_{\mathbf{q}}, \quad \mathcal{H}_{ep} = \frac{1}{2N_0} \sum_{\mathbf{m}\mathbf{q}\sigma} n_{\mathbf{m}\sigma} \gamma_{\mathbf{q}} \hbar \omega_{\mathbf{q}} (e^{i\mathbf{q}\mathbf{m}} b_{\mathbf{q}} + \text{h. c.}),$$

$$\Sigma_{\mathbf{m}}^z = n_{\mathbf{m}\uparrow} - n_{\mathbf{m}\downarrow}, \quad \Sigma_{\mathbf{m}}^+ = 2a_{\mathbf{m}\uparrow}^+ a_{\mathbf{m}\downarrow} = (\Sigma_{\mathbf{m}}^-)^+, \quad (1)$$

$a_{\mathbf{m}\sigma}$, $a_{\mathbf{m}\sigma}^+$ — электронные Ферми-операторы; σ — спиновый индекс; $\omega_{\mathbf{q}}$ — частота фонона с квазиимпульсом \mathbf{q} ; $b_{\mathbf{q}}$, $b_{\mathbf{q}}^+$ — фононные операторы; $\gamma_{\mathbf{q}}$ — константа электрон-фононного взаимодействия. Электронные состояния орбитально не вырождены. N_0 — число узлов решетки. Для прямого кулоновского взаимодействия U , J_1 , J_2 , J_3 выражаются через кулоновский интеграл на функциях Ванье

$$\int \varphi_{\mathbf{m}_1}(\mathbf{r}) \varphi_{\mathbf{m}_2}(\mathbf{r}') \varphi_{\mathbf{m}_3}(\mathbf{r}) \varphi_{\mathbf{m}_4}(\mathbf{r}) V_c(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$$

при $m_1 = m_2 = m_3 = m_4$ (U) и при попарно совпадающих индексах (J_1 , J_2 , J_3). Мы удерживаем главные члены по перекрытию функций $\varphi_{\mathbf{m}}$ на разных узлах. Эти члены описывают различные эффекты кулоновского взаимодействия в «жесткой» решетке. Первый член — хаббардовская энергия (полагая в жесткой решетке $U > 0$). Второй — кулоновское межузельное отталкивание. Третий — обменное взаимодействие. Четвертый — виртуальное туннелирование локальных пар — ответствен за ODLRO. \mathcal{H}_p — гамильтониан фононов, учитывается одна мода. \mathcal{H}_{ep} — электрон-фононное взаимодействие, где оставлены лишь диагональные по узельным индексам члены ($\sim n_{\mathbf{m}\sigma}$) как наибольшие по перекрытию $\varphi_{\mathbf{m}}$ на разных узлах. Полное число электронов N_e фиксировано, $0 \leq N_e \leq 2N_0$. (Для прямого кулоновского взаимодействия $J_2 = J_3$). Мы не связываем себя конкретным видом взаимодействия, так что J_2 , J_3 могут быть и «сверхобменной» природы. (При этом может происходить перепутывание кинетической и потенциальной энергии, что важно иметь в виду при рассмотрении токовых состояний).

Величина $\gamma_{\mathbf{q}} M^{-1/4}$ не зависит от массы иона M , поскольку электрон-фононное взаимодействие происходит от потенциальной энергии взаимодействия электрона с решеткой. Частота $\omega_{\mathbf{q}}$ пропорциональна $M^{-1/2}$.

Предположим, что \mathcal{H}_D содержит только члены потенциальной энергии (прямое кулоновское взаимодействие, «потенциальный» сверхобмен), но, например, не член $\sim J^2/U$ биполярной теории [3], имеющий ту же структуру, что \mathcal{H}_2 , \mathcal{H}_3 . V — «зонный» член

$$V = \sum_{\mathbf{m}\mathbf{m}'\sigma} J (\mathbf{m} - \mathbf{m}') a_{\mathbf{m}\sigma}^+ a_{\mathbf{m}'\sigma}. \quad (2)$$

Он ответствен за токовые свойства системы. Будем считать его малым, так что учет его дает малые поправки в термодинамических величинах.

Однако рассматриваемая система может быть «чисто диэлектрической». Это мы моделируем условием¹

$$J(\mathbf{g}) = 0, \quad (3)$$

т. е. ширина зоны равна нулю. Токовые состояния, связанные с ODLRO, могут возникать только за счет связи такой «диэлектрической» системы

¹ Вопрос об адекватном описании диэлектрического состояния не является тривиальным. Вряд ли можно в настоящее время считать эту задачу окончательно решенной (хотя непригодность зонного описания диэлектрического состояния в ряде ОПМ известна давно). Условие (3) является простейшим условием такого рода.

с другой системой подвижных (itinerant) электронов. Эту связь представим так:

$$V' = \sum_{\mathbf{m}, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} [L(\mathbf{m}, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) a_{\mathbf{m}\uparrow}^+ a_{\mathbf{m}\downarrow}^+ c_{\mathbf{k}_1\downarrow} c_{\mathbf{k}_2\uparrow} + \text{h. c.}], \quad (4)$$

где c, c^+ — Ферми-операторы подвижных электронов (ими могут быть, например, примесные электроны). Пусть в системе подвижных электронов, рассматриваемой изолированно, ODLRO не возникает. Тогда за счет взаимодействия (4) ODLRO в диэлектрической системе индуцирует ODLRO в системе подвижных электронов, что приведет к эффектам сверхпроводимости в объединенной системе. Заменяя в (4) $a_{\mathbf{m}\uparrow}^+ a_{\mathbf{m}\downarrow}^+$ на среднее значение, определяемое ODLRO в диэлектрической системе, и диагонализуя гамильтониан подвижных электронов, получим щель Δ в их спектре. При этом очевидно, что связь Δ с T_c не может иметь универсального характера. В отсутствие подвижных электронов ODLRO в диэлектрической системе в равновесных свойствах проявится лишь как термодинамический фазовый переход. Однако не исключено существование нетривиальных эффектов, связанных с реакцией такой системы на внешние воздействия.

В дальнейшем мы будем называть модель, описываемую гамильтонианом \mathcal{H}_D , диэлектрической моделью, не связывая себя предположениями о конкретных механизмах, определяющих параметры модели.

3. Типы упорядочения в модели «жесткой» решетки

Рассмотрим, какие типы порядка могут возникнуть в модели «жесткого» диэлектрика, когда в гамильтониане (1) отброшены члены $\mathcal{H}_p + \mathcal{H}_{sp} + V$. Однако мы допустим, что U может быть и отрицательным (последнее возможно, по-видимому, лишь в поляризующейся решетке). Будем для простоты игнорировать возможность зарядового упорядочения (волны зарядовой плотности). Система описывается таким гамильтонианом

$$\mathcal{H}_D^1 = \mathcal{H}_H + \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + \mathcal{H}_3. \quad (5)$$

В (5) за ODLRO ответствен лишь последний член. Остальные не могут обеспечить когерентность фаз аномальных средних в объеме системы из-за их инвариантности относительно унитарного преобразования с параметрами $\chi_{\mathbf{m}}, a_{\mathbf{m}\sigma} \rightarrow e^{i\chi_{\mathbf{m}}} a_{\mathbf{m}\sigma}$. Это делает аддитивную величину $\sum_{\mathbf{m}} \langle a_{\mathbf{m}\uparrow}^+ a_{\mathbf{m}\downarrow}^+ \rangle$, характеризующую ODLRO, полностью неопределенной.² Состояния гамильтониана типа (5) исследовались в ряде работ (модель локальных пар, биполяронная сверхпроводимость). Приведем некоторые конкретные результаты. Полагаем, что J_2, J_3 отличны от нуля лишь для ближайших соседей, $\mathbf{m} - \mathbf{m}' = \mathbf{g}$. Величины J_1 имеют смысл кулоновского отталкивания на разных узлах, $J_1 > 0$. Будем считать, что энергия Маделунга стабилизирует заряд на узле (см. раздел 1), тогда в \mathcal{H}_1 можно положить $\sum_{\sigma} n_{\mathbf{m}\sigma} = \nu = N_e/N_0$ и опустить этот член, учитывая, что он стабилизирует систему в смысле $d\mu/d\nu > 0$. Мы будем учитывать возможность удвоения МП и ODLRO.

² Необходимую фиксацию пространственных фазовых соотношений обеспечивает также член «переноса» (2). Поэтому первые три члена в (5) вместе с V уже могут обеспечить ODLRO, так как член V нарушает упомянутую инвариантность. Очевидно, T_c должна обращаться в нуль при $J \rightarrow 0$ ввиду восстановления этой инвариантности. Заметим, что если ограничиться наряду с V учетом только хаббардовского члена, то после перехода в \mathbf{k} -представление мы сведем задачу к системе зонных электронов с четырехфермионным взаимодействием. Проводя стандартную процедуру БКШ, мы получим при $U < 0$ в пределе $J \rightarrow 0$ $T_c \sim |U| \neq 0$. С другой стороны, при малом V можно применить теорию возмущения по V и получить в гамильтониане член вида $\Sigma (J^2/U) a_{\mathbf{m}\uparrow}^+ a_{\mathbf{m}\downarrow}^+ a_{\mathbf{m}'\downarrow} a_{\mathbf{m}'\uparrow}$; это дает $T_c \rightarrow 0$ при $J \rightarrow 0$ (что представляется правильным). Все это показывает, что применение процедуры БКШ к случаю конечной зоны требует некоторых мер предосторожности.

1) Основное состояние. Волновую функцию основного состояния ищем в виде

$$\Phi = \prod_{\mathbf{m}} \hat{R}_{\mathbf{m}} |0\rangle = \prod_{\mathbf{m}} \left\{ \varepsilon_1(\mathbf{m}) a_{1\mathbf{m}\uparrow}^+ a_{1\mathbf{m}\downarrow}^+ + \frac{u_2}{2} [(1 + \varepsilon_2) a_{2\mathbf{m}\uparrow}^+ + (1 - \varepsilon_2) a_{2\mathbf{m}\downarrow}^+] + u_3 \right\} |0\rangle, \quad (6)$$

$u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 = 1$; $\varepsilon_i(\mathbf{m})$ либо 1 (нет удвоения порядка данного типа), либо при удвоении равна +1 на одной подрешетке и -1 на другой.³ Исследование основного состояния (5) показывает, что минимуму энергии соответствует либо МП без ODLRO ($u_1 = 0$ или $u_3 = 0$), либо ODLRO без МП, когда $u_2 = 0$ («нормальное» состояние (N) с $\langle \Sigma \rangle = \langle a_{\uparrow}^+ a_{\downarrow}^+ \rangle = 0$ всегда имеет большую энергию, чем одно из упорядоченных). Обозначим $I_2 = zJ_2$, $I_3 = zJ_3$, z — число ближайших соседей. Достаточно рассмотреть случай $\nu < 1$; случай $\nu > 1$ сводится к $\nu < 1$ заменой $\nu \rightarrow 2 - \nu$. МП описывается функцией

$$\Phi_M = \prod_{\mathbf{m}} (\sqrt{\nu} a_{\mathbf{m}\uparrow}^+ + \sqrt{1 - \nu}) |0\rangle \quad (7)$$

(это ферромагнитный порядок, реализующийся при $I_3 < 0$; если $I_3 > 0$, реализуется АФ упорядочение). Волновая функция ODLRO такова

$$\Phi_S = \prod_{\mathbf{m}} \left(\sqrt{\frac{\nu}{2}} a_{\mathbf{m}\uparrow}^+ a_{\mathbf{m}\downarrow}^+ + \sqrt{\frac{2 - \nu}{2}} \right) |0\rangle \quad (8)$$

(при $I_3 < 0$; при $I_3 > 0$ происходит разбиение на подрешетки).

Нормальное состояние характеризуется теми же средними от $\sum_{\uparrow} n_{\uparrow}$, $n_{\uparrow} n_{\downarrow}$, что и (7), (8), но аномальные средние $\langle \Sigma \rangle$, $\langle a_{\uparrow}^+ a_{\downarrow}^+ \rangle$ на нем равны нулю (это можно представить как хаотическое изменение направления спина от узла к узлу в (7) и как наличие множителя при втором члене в (8) типа $e^{i\chi_{\mathbf{m}}}$ с хаотически меняющейся фазой). Очевидно, имеются два типа нормальных состояний. В частности, состояние, соответствующее ODLRO, интерпретируется как состояние, в котором есть локальные пары, но они не упорядочены по фазе.

В зависимости от соотношения между параметрами U , I_2 , I_3 , ν реализуются следующие расположения состояний N , S , M в порядке возрастания энергии (рис. 1)

а) $U > 0$

$$\begin{aligned} & (M, N, S), \quad U > (2 - \nu) |I_3|, \\ & (M, S, N), \quad (2 - \nu) |I_3| > U > (2 - \nu) |I_3| - \nu |I_2|, \\ & (S, M, N), \quad U < (2 - \nu) |I_3| - \nu |I_2|, \end{aligned} \quad (9)$$

последнее возможно лишь при $(2 - \nu) |I_3| - \nu |I_2| > 0$,

б) $U < 0$

$$\begin{aligned} & (S, N, M), \quad U < -\nu |I_2|, \\ & (S, M, N), \quad -\nu |I_2| < U < (2 - \nu) |I_3| - \nu |I_2|, \\ & (M, S, N), \quad U > (2 - \nu) |I_3| - \nu |I_2|, \end{aligned} \quad (10)$$

последнее при $(2 - \nu) |I_3| - \nu |I_2| < 0$. Очевидна тенденция: при больших $U > 0$ выгоден магнитный порядок, а при больших $|U|$, $U < 0$ —

³ Поскольку операторы $\hat{R}_{\mathbf{m}}$, $\hat{R}_{\mathbf{m}'}$ не коммутируют, то в определении следует задать их порядок в Φ . Аномальные средние на разных узлах в состоянии (6), вообще говоря, отличны от нуля, а величина их $\langle a_{\mathbf{m}\sigma}^+ a_{\mathbf{m}'\sigma'}^+ \rangle$ при заданных \mathbf{m} , \mathbf{m}' существенно зависит от этого порядка. Средняя энергия в состоянии Φ для гамильтониана (5) не зависит от этого порядка, поскольку в (5) опущены члены $J(\mathbf{m}_1 \mathbf{m}_2 \mathbf{m}_3 \mathbf{m}_4)$, где все \mathbf{m} различны (в случае хорошо локализованных $\varphi_{\mathbf{m}}$ они меньше удержанных на множитель $\sim \exp(-a_0/l_0)$, a_0 — постоянная решетки, l_0 — длина локализации функции Ванье; соответственно температура перехода ODLRO второго типа ниже, чем для «одноузельного» ODLRO типа (8)). Из указанного следует, что в случае локализованных электронных состояний возможны два типа ODLRO (пары локализованы либо на одном, либо на паре разных узлов; в последнем случае энергия Хаббарда менее существенна). Здесь рассматриваем только «одноузельный» ODLRO.

ODLRO. При заданных значениях параметров состояния с большей энергией могут реализовываться как метастабильные.

2) Конечные температуры. Запишем гамильтониан молекулярного поля

$$H_M = \sum_m H_m, \quad H_m = -\mu(n_{m\uparrow} + n_{m\downarrow}) + U n_{m\uparrow} n_{m\downarrow} - I_2 \sigma \Sigma_m^z + 2I_3 p (a_{m\uparrow}^+ a_{m\downarrow}^+ + \text{h. c.}) \quad (11)$$

(члены с J_1 переопределяют химпотенциал μ). Здесь

$$\sigma = \frac{1}{2} \langle \Sigma_m^z \rangle, \quad p = \langle a_{m\uparrow}^+ a_{m\downarrow}^+ \rangle, \quad \langle \dots \rangle = \text{Sp} (e^{-\beta H_m} \dots) / \text{Sp} e^{-\beta H_m}. \quad (12)$$

(При необходимости можно учесть возможность разбиения на подрешетки). Наличие хаббардовского члена не позволяет диагонализировать H_m линейно

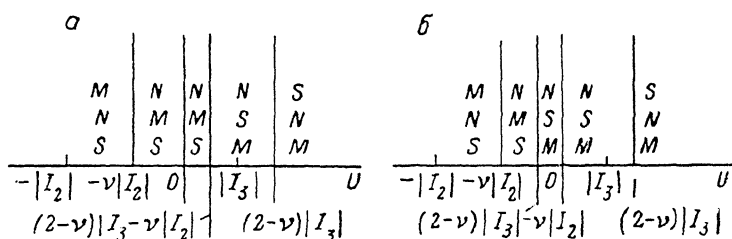


Рис. 1. Расположение состояний N, S, M по энергии в зависимости от U ($\nu < 1$). Энергия увеличивается снизу вверх.

ным преобразованием a, a^+ . Однако можно найти собственные значения и собственные функции E_i, Φ_i оператора H_m

$$H_m \Phi_{m_i} = E_i \Phi_{m_i}. \quad (13)$$

Представим

$$\Phi_{m_i} = (u_1^- a_{\uparrow}^+ a_{\downarrow}^+ + u_2 a_{\uparrow}^+ + u_3 a_{\downarrow}^+ + u_4^-) |0\rangle$$

(в дальнейшем опускаем узельные индексы), находим ($\sum u_i^2 = 1$)

$$E_1 = -(\mu + I_2 \sigma), \quad u_1 = u_3 = u_4 = 0, \quad u_2 = 1, \quad \Phi_1 = a_{\uparrow}^+ |0\rangle, \quad (14a)$$

$$E_2 = -(\mu - I_2 \sigma), \quad u_1 = u_2 = u_4 = 0, \quad u_3 = 1, \quad \Phi_2 = a_{\downarrow}^+ |0\rangle, \quad (14b)$$

$$E = E_+, \quad u_2 = u_3 = 0, \quad \Phi_+ = \frac{1}{\sqrt{E_+^2 + (2I_3 p)^2}} (E_+ a_{\uparrow}^+ a_{\downarrow}^+ + 2I_3 p) |0\rangle, \quad (15a)$$

$$E = E_-, \quad u_2 = u_3 = 0, \quad \Phi_- = \frac{1}{\sqrt{E_-^2 + (2I_3 p)^2}} (E_- a_{\uparrow}^+ a_{\downarrow}^+ + 2I_3 p) |0\rangle, \quad (15b)$$

$$E_{\pm} = -(\mu - U/2) \pm \sqrt{(\mu - U/2)^2 + (2I_3 p)^2}. \quad (16)$$

Функция распределения представляется в виде $\rho = \prod_m \rho_m$, где ρ_m — функция распределения на узле m

$$\rho_m = Z^{-1} \{ e^{-\beta E_1} \langle 0 | a_{\uparrow} | \dots | a_{\uparrow}^+ | 0 \rangle + e^{-\beta E_2} \langle 0 | a_{\downarrow} | \dots | a_{\downarrow}^+ | 0 \rangle + \\ + 1/2 \sqrt{(\mu - U/2)^2 + (2I_3 p)^2} [E_+^{-1} e^{-\beta E_+} \langle 0 | E_+ a_{\downarrow} a_{\uparrow} + 2I_3 p | \dots | E_+ a_{\uparrow}^+ a_{\downarrow}^+ + 2I_3 p | 0 \rangle - \\ - E_-^{-1} e^{-\beta E_-} \langle 0 | E_- a_{\downarrow} a_{\uparrow} + 2I_3 p | \dots | E_- a_{\uparrow}^+ a_{\downarrow}^+ + 2I_3 p | 0 \rangle] \}, \quad (17)$$

$$Z = e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2} + e^{-\beta E_+} + e^{-\beta E_-}. \quad (18)$$

(При вычислении среднего от оператора \hat{A} надо вместо точек подставить \hat{A}). Поскольку при $T=0$ реализуется либо чистый МП, либо ODLRO,

в уравнениях самосогласования можно сразу положить либо $\sigma=0$ (ODLRO), либо $p=0$ (МП). Приведем уравнения для температуры перехода T_c , N_N :

а) ODLRO

$$\nu/2 = Z^{-1} [e^{\beta c \bar{\mu}} + e^{\beta c (2\bar{\mu} - U)}], \quad (19)$$

$$1 = 2I_3 Z^{-1} \frac{1 - e^{\beta c (2\bar{\mu} - U)}}{2\bar{\mu} - U}, \quad (20)$$

б) МП

$$\nu/2 = Z^{-1} [e^{\beta c \bar{\mu}} + e^{\beta c (2\bar{\mu} - U)}], \quad (21)$$

$$1 = Z^{-1} 2\beta_c I_2 e^{\beta c \bar{\mu}}, \quad (22)$$

$$\mu = \bar{\mu} + 2I_1 \nu, \quad I_1 = \sum_g J_1(g), \quad \beta_c = \frac{1}{kT_c}, \quad \frac{1}{kT_N},$$

$$Z = 1 + 2e^{\beta c \bar{\mu}} + e^{\beta c (2\bar{\mu} - U)}. \quad (23)$$

Простое исследование дает семейство кривых $T_c(\nu)$, $T_N(\nu)$ при $-\infty < U < +\infty$ (рис. 2). Они не меняются при замене ν на $2-\nu$ (сим-

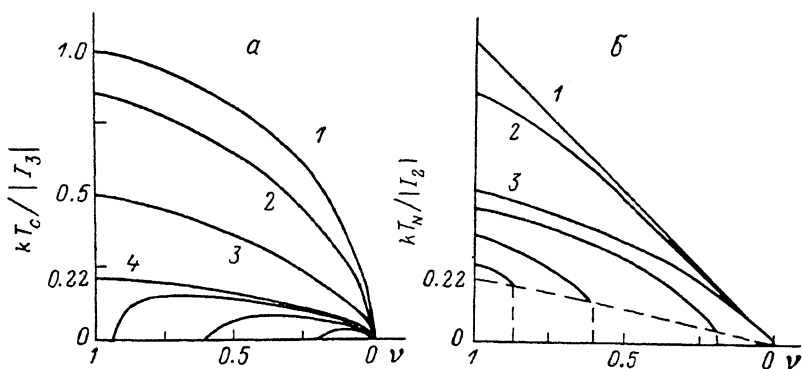


Рис. 2. Семейство кривых $kT_c^{(\nu)} / |I_3|$ (а) и $kT_N(\nu) / |I_2|$ (б) в зависимости от параметра U .

а: $U = -\infty$ (1), $-2|I|$ (2), 0 (3), $+0.56|I_3|$ (4). Кривая 4 с отрезком оси ординат (0, 0.22) — сепаратриса, разделяющая два типа кривых; б: $U = +\infty$ (1), $|I_2|$ (2), 0 (3), остальные $U < 0$. При $U = -0.56|I_2|$ кривая вырождается в отрезок оси ординат (0, 0.22). Штриховая линия — $T_{Nc}(\nu)$. Ниже нее нет устойчивых состояний МП.

метричны относительно оси $\nu=1$). Заметим, что область малых ν (или $2-\nu$) плохо описывается теорией среднего поля и при достаточно малых ν возможно разупорядочение. В области $U > 0$ для T_c и $U < 0$ для T_N имеются точки неустойчивости данной фазы. В результате система переходит в стабильную при данных значениях параметров фазу. Для ODLRO при заданном $U > 0$ с ростом ν T_c в некоторой точке ν_c обращается в нуль, и далее фаза не существует (переход I рода в МП). Для МП существует кривая $T_{Nc}(\nu)$ — геометрическое место точек (T_N, ν_c) окончания фазы. Важно отметить, что T_N при изменении ν и постоянном U меняется не более чем в ~ 2.5 раза в области $1 > \nu > 0.2-0.3$.

4. Роль электрон-фононного взаимодействия

Из сказанного ранее видно, что основным условием реализации ODLRO локальных пар является отрицательность U . Но в жесткой решетке электроны всегда будут отталкиваться, хотя эффект электронной поляризации может значительно уменьшить U . Механизмом, который может обратить знак U , является эффект поляризации решетки. Поэтому учет электрон-фононного взаимодействия (ЭФВ) жизненно важен. Методика работы с ЭФВ в форме (1) хорошо развита, и мы воспользуемся ее

результатами в той форме, как она изложена в [5]. Каноническое преобразование [6]

$$W = e^{-S}, \quad S = \sum_{m\sigma} S_{m\sigma} n_{m\sigma}, \quad S_m = -\frac{1}{\sqrt{2N_0}} \sum_{\mathbf{q}} \gamma_{\mathbf{q}} (e^{-i\mathbf{q}m} b_{\mathbf{q}}^+ - \text{h. c.}) \quad (24)$$

исключает в (1) линейный по фононам член. В (1) произойдут следующие изменения: 1) U заменится на $U_{\text{ef}} = U - 2E_p$,

$$E_p = \frac{1}{2N_0} \sum_{\mathbf{q}} \gamma_{\mathbf{q}}^2 \hbar \omega_{\mathbf{q}}, \quad (25)$$

E_p — поляронный сдвиг; 2) $J_1(\mathbf{g})$ заменится на $\tilde{J}_1 = J_1 - R(\mathbf{g})$,

$$R(\mathbf{g}) = \frac{1}{2N_0} \sum_{\mathbf{q}} \gamma_{\mathbf{q}}^2 \hbar \omega_{\mathbf{q}} \cos \mathbf{q}\mathbf{g}, \quad (26)$$

$R(\mathbf{g})$ — эффективное притяжение; 3) $a_{m\sigma}$ перейдет в $a_{m\sigma} e^{-S_m}$. При этом в члене взаимодействия пар возникает операторный множитель

$$J_3(\mathbf{m}\mathbf{m}') \rightarrow J_3(\mathbf{m}\mathbf{m}') e^{2S_m} e^{-2S_{m'}}. \quad (27)$$

Итак, поляронный эффект приводит к следующим изменениям. 1) Уменьшается U_{ef} , причем если U достаточно мало, U_{ef} может стать отрицательным — эффект, благоприятствующий ODLRO. 2) Эффективное притяжение (26) уменьшает кулоновское отталкивание; при достаточно сильной связи результирующим эффектом может стать притяжение, что дестабилизирует систему и в рамках модели является для ODLRO неблагоприятным фактором.⁴ 3) Роль (27) можно оценить при $kT \ll \hbar \omega_0$ (ω_0 — характерная частота поляризационных фононов), заменив оператор в (27) диагональным по фононному вакууму матричным элементом,⁵ что сведется к замене J_3 на $\tilde{J}_3 = J_3 e^{-2S_0}$,

$$S_0(\mathbf{g}) = \frac{1}{2N_0} \sum_{\mathbf{q}} \gamma_{\mathbf{q}}^2 (1 - \cos \mathbf{q}\mathbf{g}). \quad (28)$$

Получаем эффективное уменьшение J_3 (что аналогично известному эффекту сужения поляронной зоны). Поэтому эффект от (27) с ростом силы связи приводит к уменьшению T_c и является неблагоприятным.

Итак, в области температур $kT \ll \hbar \omega_0$ ЭФВ лишь перенормирует параметры гамильтониана (5). Эффекты перенормировки U и J_1 определяются параметрами (25), (26), а перенормировка взаимодействия пар ($\sim e^{-2S_0}$) — (28). Если $\omega_{\mathbf{q}}$ слабо зависит от \mathbf{q} , $\omega_{\mathbf{q}} \simeq \omega_0$, то $E_p \simeq \Gamma \hbar \omega_0$, $\Gamma = 1/2N_0 \cdot \Sigma \gamma_{\mathbf{q}}^2$, $R(\mathbf{g}) = \Gamma_1 \hbar \omega_0$, $\Gamma_1 = 1/2N_0 \cdot \Sigma \gamma_{\mathbf{q}}^2 \cos \mathbf{q}\mathbf{g}$. И если $\gamma_{\mathbf{q}}$ велика в области малых \mathbf{q} (а для поляризационных фононов $\gamma_{\mathbf{q}}^2 \sim 1/q^2$), то фактор $1 - \cos \mathbf{q}\mathbf{g}$ в выражении для S_0 может резко уменьшить S_0 по сравнению с Γ , Γ_1 . Поэтому в принципе возможен случай, когда эффект уменьшения J_3 может быть резко снижен вследствие специфики ЭФВ. От массы иона зависит только $S_0 \sim \sqrt{M}$, но не E_p , R . Поэтому изотопический эффект определяется только уменьшением J_3 , и если $U_{\text{ef}} \gg \tilde{J}_3$, то

$$\Delta T/T_c = -S_0 (\Delta M/M) \quad (29)$$

(«аномальный» изотопический эффект [7]). Из сказанного следует, что сильное ЭФВ необязательно приводит к сильному изотопическому эффекту. Как и в модели БКШ, T_c стремится к нулю при $M \rightarrow \infty$ (но по за-

⁴ Косвенно он может сыграть положительную роль, перестраивая решетку так, чтобы создать благоприятные условия для образования локализованных пар [8].

⁵ Учет поправки от недиагональных членов в (27) показывает, что экспоненциальная зависимость в \tilde{J}_3 сохранится и в следующих порядках.

кону $e^{-\sqrt{\mu}}$). Во всяком случае можно утверждать, что механизм сверхпроводимости, соответствующий ДМ, характеризуется выраженным изотопическим эффектом.

5. Интерпретация некоторых экспериментальных данных по ВТСП на основе диэлектрической модели

Подробное обсуждение наблюдаемых свойств ВТСП выходит за рамки данной статьи. Сейчас нашей целью является показать, как «работает» ДМ.

Рассмотрим экспериментальную фазовую диаграмму $YBa_2Cu_3O_{6.5+\delta}$ [8] (рис. 3). При $\delta=0$ и стандартных валентностях Y^{3+} , Ba^{2+} , O^{2-} медь находится в двухзарядном состоянии (однако есть серьезные основания приписать меди в слоях CuO_2 заряд $+2.5$ [9]). Полагая, что Cu^0 отсутствует, отождествим состояния Cu^{n+} с состояниями модели следующим естественным образом: $Cu^+ - a^{\uparrow}a^{\downarrow} | 0 \rangle$ (двойка, заполнена $3d$ -оболочка), $Cu^{2+} - a^+ | 0 \rangle$ (один электрон), $Cu^{3+} - | 0 \rangle$ (дырка). При изменении

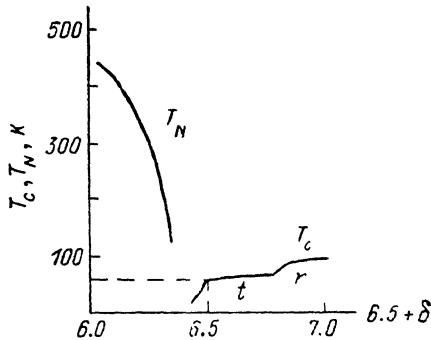


Рис. 3. Зависимость T_N , T_c от δ для $YBa_2Cu_3O_{6.5+\delta}$.

Слева от $\delta=0$ реализуется АФ состояние, справа — сверхпроводящее. Скачок в T_c при $\delta \sim 0.3$, возможно, связан с переходом тетрагональной (t) структуры в ромбоэдрическую (r).

от 7.0 до 6.0 имеется тенденция к уменьшению заряда Cu (т. е. к росту ν). Рассмотрим АФ состояние на рис. 3. Если считать, что при изменении δ меняется только ν и принять его максимально возможным $2 > \nu > 1$, то, как видно из рис. 2, б, T_N меняется при этом не более чем в ~ 2 раза, а эксперимент дает ~ 5 раз. Большее изменение T_N возможно, если допустить, что в окрестности $\delta=0$ реализуется состояние Cu^{3+} (т. е. ν близко к нулю). Это кажется маловероятным. Но если предположить, что при изменении δ меняется также U от отрицательных при $\delta=0$ до положительных при $\delta=-0.5$ значений, то даже при $\nu=const$ T_N может меняться в ~ 4 раза. (Изменением I_2 это нельзя объяснить, так как сверхобмен должен скорее уменьшаться с уменьшением количества кислорода).

Поведение T_c при $\delta > 0$ можно объяснить стабилизацией параметров при $\delta > 0$ (кислород входит лишь в слой CuI , который, по-видимому, не участвует в сверхпроводимости) либо появлением двухфазности. Наиболее важно, что предлагаемое объяснение поведения T_N согласуется именно с таким поведением U , которое благоприятствует появлению сверхпроводимости в области $\delta > 0$. Это также коррелирует с фактом отсутствия сигнала ЭПР в сверхпроводящей области [10],⁶ т. е. отсутствия Cu^{2+} (Cu^{3+} может находиться в бесспиновом состоянии, Cu^{2+} — нет). Из выражения для матрицы плотности (17) видно, что при $|U| \gg kT_c$ доля неспаренных электронов $\sim e^{-|U|/kT}$ и мала при $|U| \gg kT \gg kT_c$. (Отсюда можно оценить, что $|U| \gg$ порядка десятых эВ).

Итак, с точки зрения ДМ наблюдаемое поведение $T_N(\delta)$ свидетельствует в пользу того, что с увеличением δ от $\delta=-0.5$ хаббардовская энергия уменьшается, становясь отрицательной. Следует иметь в виду, что при $U < 0$ рост $|U|$ в конце концов приведет к нарушению условия устойчивости $\partial\mu/\partial\nu > 0$.

Для определенного заключения о применимости модели для описания сверхпроводящей области $0 < \delta < 0.5$ требуется более полный анализ

⁶ Авторы благодарны М. П. Петрову, обратившему их внимание на этот факт.

экспериментальных данных (который в настоящее время проводится). Однако отсутствие сигнала ЭПР в этой области согласуется с картиной локализованных пар.

Необходимое для описываемого механизма резкое уменьшение энергии Хаббарда в жесткой решетке U по сравнению с U_0 — энергией Хаббарда в изолированном ионе (порядка эВ) можно объяснить поляризацией ионов O^{2-} окружения катиона. Качественно это можно описать эффективной диэлектрической постоянной ϵ_{ef} , $U = U_0/\epsilon_{ef}$; ϵ_{ef} должна быть порядка десяти. Намек на причину сильной зависимости ϵ_{ef} (а следовательно, и U) от концентрации O содержится в формуле Лоренц—Лорентца

$$(\epsilon - 1)/4\pi = N\alpha \left(1 - \frac{4\pi}{3} N\alpha \right) \quad (30)$$

(α — поляризация иона, N — концентрация ионов), когда $N\alpha$ близко к $3/4\pi$. Этот вопрос является задачей квантовой химии.

6. Обсуждение результатов

Дать надежные оценки различным членам гамильтониана (1) затруднительно, и можно усомниться, реализуются ли надлежащие соотношения между параметрами (1), чтобы возник ODLRO. Например, совместимы ли малость (и изменение знака) U и диэлектрический характер состояния. В действительности главным допущением является предположение, что основное состояние диэлектрика характеризуется суперпозицией функций с разным числом электронов на узле типа (6) (другими словами, катионы находятся в локализованном состоянии с промежуточной валентностью). Тогда гамильтониан (1) описывает систему в окрестности такого состояния, а вопрос о возникновении основного состояния остается в стороне.

Рассмотренную выше диэлектрическую модель сверхпроводника можно рассматривать как противоположный предельный случай по отношению к модели БКШ. Проведенное рассмотрение обнаруживает принципиальное отличие ДМ от теории БКШ: в ДМ за ODLRO ответствен лишь член \mathcal{H}_3 (виртуальный «перескок» пары с узла на узел), причем знак этого члена не играет роли. Добавим к гамильтониану (5) немалый зонный член вида (2). Обработывая эту модель по БКШ, мы видим, что неэффективные для ODLRO в ДМ члены (хаббардовский, межузельный и обменный) $\mathcal{H}_H + \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2$ теперь играют определяющую роль, причем результирующее взаимодействие должно быть притяжением. При этом, как отмечалось в разделе 3 (сноска 2), при $V \rightarrow 0$ результат БКШ не переходит в результат ДМ, $kT_c \sim I_3$. Весьма актуальным в этой связи является построение интерполяционной модели, связывающей БКШ и ДМ. (Возможно, ключ к решению этой задачи — в отмеченной в разделе 3 фазовой инвариантности).

Поскольку в гамильтониане ДМ обменные \mathcal{H}_2 члены и члены \mathcal{H}_3 , определяющие ODLRO, вообще говоря, сравнимы по величине, то в ДМ естественно конкурируют МП и ODLRO. При этом МП переходит в ODLRO, когда U изменяется от положительных к отрицательным значениям. Особенно прозрачен предел больших $|U|$. При $U > 0$ в случае $v < 1$ энергетически выгодна суперпозиция электрона $|1\rangle$ и дырки $|0\rangle$ на узле, при $v > 1$ — пары $|2\rangle$ и $|1\rangle$: обменное взаимодействие приводит к упорядочению уже существующих на узлах спинов. При $U < 0$ выгодной становится суперпозиция $|0\rangle$ и $|2\rangle$, а \mathcal{H}_3 обеспечивает упорядочение фаз, приводя к ODLRO. На языке валентности это значит, что смешивание состояний валентности, отличающихся на единицу, может привести к МП, а на двойку — к ODLRO. Таким образом, \mathcal{H}_H определяет тип состояний смешанной валентности, а $\mathcal{H}_2, \mathcal{H}_3$ — их упорядочение.

ДМ является «тривиализацией» моделей локальных пар, поскольку в ней опущен «зонный» член.⁷ Это придает ДМ большую гибкость, позво-

⁷ Модель биполярной сверхпроводимости, как она представлена в [3], является по сути дела частным случаем ДМ, поскольку учитывается лишь один из многих возможных механизмов косвенного взаимодействия пар (т. е. конкретный вид I_3).

для учета реальную структуру ионных состояний, наличие нескольких систем электронов и т. п. Ввиду гайтлер-лондоновского характера ДМ ее основные понятия допускают «химическую» интерпретацию. В самом деле, нахождение основных величин модели U , J_2 , J_3 является задачей квантовой химии. Уже на данном уровне на ее основе можно интерпретировать некоторые экспериментальные факты, касающиеся ВТСП⁸ (этому будет посвящено отдельное сообщение). Такой анализ может, в частности, указать на характер зависимости параметров модели от состава (подобно зависимости U от δ в разделе 5). При этом исследования в области МП могут оказаться важными для понимания механизма ODLRO.

Отметим, что ДМ допускает существование изолятора с ODLRO. Исследование его свойств представляет определенный интерес.

Главной особенностью веществ, которые могут описываться ДМ, является малость энергии Хаббарда $U > 0$ в жесткой решетке и достаточно сильное ЭФВ, чтобы $U - 2E_p$ стало отрицательным. (Возможно, что обеспечение малых U требует особой специфики кристалла, отсутствующей в большинстве их). По-видимому, наличие большого числа сильно поляризующихся ионов O^{2-} при определенной их координации и обеспечивает эту малость. Электрон-фононная связь не должна быть слишком сильной, так как при сильном ЭФВ резко уменьшается J_3 (определяющее T_c) из-за фактора e^{-2S_0} .

Наиболее выгодным с точки зрения высокой T_c является упомянутый в разделе 4 случай большого Γ (большой поляронный сдвиг) при малом S_0 («слабая автолокализация»). Здесь уменьшение J_3 из-за поляронного эффекта мало. Можно ожидать (это требует более подробного рассмотрения), что в условиях, когда S_0 мало, влияние тепловых фононов на T_c будет малым, т. е. T_c (которая $\sim J_3$) может быть много больше $\hbar\omega_0$. При этом мал и изотопический эффект.

Приведенные здесь условия могут показаться довольно специфическими, однако это вполне гармонирует с тем, что высокотемпературная сверхпроводимость является достаточно редким явлением.

Авторы благодарны С. Н. Дороговцеву, М. П. Петрову, Ю. А. Фирсову за полезные обсуждения. Авторы благодарят М. В. Красинькову за информацию о ряде экспериментальных фактов, касающихся ВТСП, и ознакомление их с работой [9] до ее опубликования.

Список литературы

- [1] Emery V. J. // Phys. Rev. 1976. V. B14. N 3. P. 2989—2999.
- [2] Robaszkiewicz S., Micnas R., Chao K. A. // Phys. Rev. 1981. V. 23B. N 3. P. 1447—1458.
- [3] Александров А. С. // ЖФХ. 1983. Т. 57. № 2. С. 273—284.
- [4] Anderson P. V. // Science. 1987. V. 235. N 4793. P. 1196—1198.
- [5] Поляроны / Под ред. Ю. А. Фирсова. М., 1975. 424 с.
- [6] Ланг И. Г., Фирсов Ю. А. // ЖЭТФ. 1962. Т. 43. № 6. С. 1843—1861.
- [7] Александров А. С. // Письма ЖЭТФ. 1988. Т. 47. № 12. С. 642—643.
- [8] Tanegai T. et al. // Jap. J. Appl. Phys. 1988. V. 27. N 6. P. L1074—L1076.
- [9] Красинькова М. В., Мойжес Б. Я. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 10. С. 2905—2909.
- [10] Bowden G. J. et al. / J. Phys. C. 1987. V 20. N 23. P. L547—L552.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
24 октября 1988 г.

⁸ Очень существенными в этом аспекте представляются соображения о роли нейтральности, высказанные в [9].