

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ СОЛЕЙ κ -(BEDT-TTF) $_2$ X

В. А. Иванов*, Е. А. Уголкина, М. Е. Журавлев

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук
117907, Москва, Россия

Поступила в редакцию 30 июля 1997 г.

Изучена электронная структура и проанализирована сверхпроводимость слоистых материалов на основе солей молекулы BEDT-TTF (далее сокращенно ET) с существенными внутримолекулярными взаимодействиями электронов. Для реалистической κ -упаковки ET-молекул в плоскости димеров ET $_2$ получена электронная плотность состояний. На основе рассчитанной электронной структуры исследована симметрия анизотропного сверхпроводящего спаривания. Оценено критическое значение эффективного притяжения электронов для образования связанной пары в пустой решетке. В приближении Бардина–Купера–Шриффера (БКШ) обсуждена связь узлов найденного параметра порядка d -типа на анизотропной поверхности Ферми со свойствами сверхпроводящего конденсата. Полученные результаты согласуются с известными зонными параметрами нормальной фазы и измерениями глубины проникновения магнитного поля, низкотемпературной зависимости теплоемкости и ЯМР в сверхпроводящих солях κ -ET $_2$ X.

1. ВВЕДЕНИЕ

Со времен обнаружения проводимости [1] и сверхпроводимости [2] в органических материалах достигнутый прогресс в их изучении свидетельствует об их важности для фундаментальной науки и приложений. После синтеза молекулы бис(этилендитио)тетраиафульвалена (BEDT-TTF, далее ET) и открытия сверхпроводимости при нормальном давлении в соли β -ET $_2$ I $_3$ [3] соединения κ -ET $_2$ X [4] привлекают разнообразием своих свойств. Несмотря на схожесть их электронной и кристаллической структур и единую концентрацию носителей (половина дырки на молекулу ET), среди соединений κ -ET $_2$ X имеются как полупроводники (например, X=Cu[N(CN) $_2$]Cl, d_8 -Cu[N(CN) $_2$]Br), так и нормальные и сверхпроводящие металлы (например, так называемые «десятиградусники» с $T_c \simeq 10$ K при нормальном внешнем давлении: X = Cu[N(CN) $_2$]Br, Cu[N(CN) $_2$]CN, Cu(NCS) $_2$). Органические сверхпроводники класса κ -ET $_2$ X имеют наивысшие температуры сверхпроводящего перехода среди органических сверхпроводников, достигая в настоящее время $T_c \simeq 13$ K. В то же время металлы κ -ET $_2$ X являются также первыми среди органических, в которых экспериментально по шубниковским осцилляциям удалось выявить топологию поверхности Ферми [5, 6]. Систематические экспериментальные исследования последних лет (см., например, обзоры [7–9]) дают возможность создать общую картину солей κ -ET $_2$ X и выработать подход к ее описанию.

Молекулы ET в проводящей плоскости объединены в димеры-доноры ET $_2$, расположенные в узлах кристаллической решетки перпендикулярно друг к другу, (см. рису-

*E-mail: VONAVI@IONCH.RAN.MSK.RU

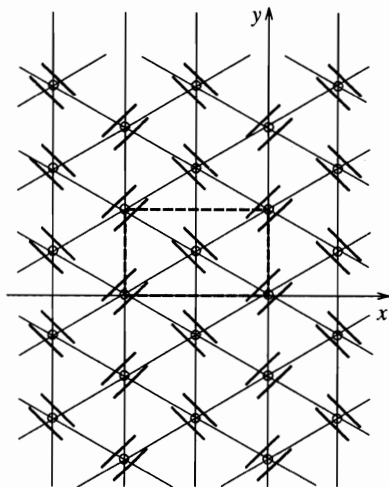


Схема расположения димеров ET_2 в узлах треугольной решетки. Длины сторон кристаллической ячейки (показана штриховой линией) относятся как 1 к $\sqrt{3}$

нок) (так называемое κ -упорядочение молекул ET). Слои однозарядных катион-радикалов ET_2 чередуются с полимерными слоями линейных зигзагообразных анионов X. Межслойное расстояние составляет 15 \AA , что совпадает с параметром решетки висмутовых ВТСП класса 2-2-1-2 и несколько больше межслойного параметра (12 \AA) в ВТСП 1-2-3. Димеры ET_2 зафиксированы в узлах плоской решетки, близкой к треугольной, элементарная ячейка которой — прямоугольник со сторонами a и $\sqrt{3}a$ и включает два димера ET_2 (ниже полагаем, что постоянная решетки $a = 1$). Квантовохимические расчеты свидетельствуют о повышенной электронной плотности на атомах серы и углерода в центральном плоском фрагменте C_2S_4 молекулы ET. Расстояние между плоскими молекулами ET в каждом димере составляет 3.2 \AA , тогда как среднее расстояние между геометрическими центрами соседних димеров ET_2 — около 8 \AA . Преимущественная локализация электронов на центральных фрагментах молекул ET и слабое перекрывание их плотностей между молекулами обуславливают повышенные значения энергии внутримолекулярного кулоновского отталкивания электронов, U_{ET} , и узость энергетических зон в материалах κ - ET_2X . Следует подчеркнуть, что органические соли κ - ET_2X являются в настоящее время материалами со значительно более сильными корреляциями электронов, чем такие неорганические соединения, как ВТСП или оксиды переходных металлов. Недавно класс слоистых органических материалов на основе молекулы ET пополнился двумя новыми сверхпроводниками ET_4X с галоген-ртутными слоями и органическим металлом $ET_8X'(C_6H_5Cl)_2$ [10].

В раннем обзоре [11], а также в [12] была отмечена важность учета электрон-электронных взаимодействий для слоистых солей на основе молекулы ET. Учитывая эти взаимодействия, авторы работы [13] анализировали магнитные свойства солей κ - ET_2X , α - ET_2I_3 , $ET_2MnHg(SCN)_4$, ограничиваясь приближением Хартри-Фока.

Сильные электронные корреляции подавляют зарядовые флуктуации вблизи вершины зоны и уменьшают взаимодействие электронов с фононами решетки. Вместе с тем фононные моды C-S и C=C не влияют на сверхпроводящий изотопический сдвиг ΔT_c , как это следует из измерений T_c в сверхпроводящих солях κ - ET_2X с замещенными изотопами ^{34}S и $^{13}C = ^{13}C$ в центральном фрагменте молекулы ET [8], а также на нормальные свойства солей. Таким образом, роль центральных колебательных мод и электрон-фононного взаимодействия не может быть определяющей в формировании

ряда нормальных и сверхпроводящих свойств солей κ -ET₂X. Поэтому мы пренебрегаем фононами в данном подходе.

Диаграммный метод для обобщенных операторов Хаббарда–Окубо [14] позволяет (в противоположность приближению Хартри–Фока) адекватно учесть сильные электронные корреляции. С его помощью в [15] удалось получить фазовый переход диэлектрик–металл и показать, что все известные в настоящее время соли κ -ET₂X находятся вблизи вычисленной фазовой границы. Последняя определяется отношением амплитуд междимерного и внутримерного туннелирования электронов.

Выполненный в данной работе анализ электронной структуры солей κ -ET₂X и их сверхпроводимости безотносительно к механизму сверхпроводящего спаривания основан на характерной для этих материалов энергетической шкале: $U_{ET} \geq 1$ эВ (внутримолекулярное кулоновское отталкивание электронов), $t_0 \simeq 0.2$ эВ (интеграл внутримерного перескока электронов между молекулами ET в димере ET₂), $t_{1,2,3} \simeq 0.1$ эВ (интегралы междимерного перескока электронов между молекулами соседних димеров). Здесь для упрощения расчетов полагаем, что $U_{ET}/t_{1,2,3} \gg 1$. Поскольку на димер ET₂⁺ приходится три электрона, т. е. одна дырка: ET₂⁺ = (ET_aET_b)⁺, дырочное представление предпочтительнее. В приближении эффективного димерного гамильтониана (см. [13–16]) каждый димер заменяется узлом с двумя вырожденными орбиталями, a и b . Иными словами, металлы κ -ET₂X можно описать дваждывырожденной моделью Хаббарда с одним носителем на узел (димер) и двумя узлами (димерами) в элементарной ячейке на треугольной решетке. Законы дисперсии электронов выписаны в приближении сильной связи для коррелированных электронов. Рассчитаны плотности электронных состояний в нормальной и сверхпроводящей фазах. В приближении слабой связи исследовано анизотропное сверхпроводящее спаривание различной симметрии, оценено критическое для образования куперовских пар значение эффективного электронного притяжения. Сильные электронные корреляции проявляются в перенормировке интегралов переноса электронов и химического потенциала корреляционными факторами. Показано, что найденные нули (узлы) сверхпроводящего параметра порядка на анизотропной «поверхности» Ферми ответственны за описание таких физических величин в солях κ -ET₂X, как безактивационная электронная теплоемкость сверхпроводника, время релаксации ЯМР, глубина проникновения слабого магнитного поля. Рассеяние носителей на немагнитных примесях в разной степени влияет на константы связи с симметрией различной четности [17] и оказывается существенным для несферических ферми-поверхностей [18–21]. В данной работе мы ограничиваемся случаем беспримесных чистых кристаллов κ -ET₂X.

2. ПЛОТНОСТЬ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ В НОРМАЛЬНОЙ ФАЗЕ

Для соединений κ -ET₂X существенны внутренние степени свободы в ET₂-плоскости: димеризация ET-молекул и наличие двух ET-димеров в элементарной ячейке. В солях κ -ET₂X, различающихся анионами X⁻, слабая асимметрия положения молекул в димере вызывает различие величин междимерных интегралов межмолекулярного перескока $t_{1,2,3}$ [22]. Здесь t_2 обозначает азимутальный интеграл перескока электронов в кристаллографическом направлении b [22], которое в данной работе совпадает с осью y . В [16] для треугольной решетки димеров с различными междимерными интегралами перескока (азимутальный t_2 и неазимутальные t_1 и t_3) в приближении сильной связи

рассчитаны следующие законы дисперсии электронов в нормальной несверхпроводящей фазе:

$$\varepsilon_p^\pm = t_2 \cos p_y \pm \sqrt{t_1^2 + t_3^2 + 2t_1 t_3 \cos(\sqrt{3} p_x)} \cos \frac{p_y}{2}, \quad (1)$$

где квазиимпульсы изменяются в первой зоне Бриллюэна, $|p_y| \leq \pi$, $|\sqrt{3} p_x| \leq \pi$. Расщепление одночастичного спектра (1) связано с наличием двух димеров в элементарной ячейке. Димеризация молекул ЕТ обуславливает дальнейшее расщепление зонного спектра, так что каждая пара одночастичных энергий (1) формирует верхнюю антисвязывающую и нижнюю связывающую энергетические зоны согласно формуле $E_p = \pm t_0 \pm \varepsilon_p^\pm$, где t_0 — внутридимерный интеграл перескока. Следует отметить двулистность двумерной «поверхности» Ферми (линии Ферми), определяемую ветвями спектра (1). Ветвь ε^+ задает открытые участки «поверхности» Ферми, а ε^- определяет ее закрытые участки. Точка Γ ($p_x = p_y = 0$) зоны Бриллюэна оказывается седловой на дисперсионной поверхности $\varepsilon^-(p_x, p_y)$. При малых квазиимпульсах \mathbf{p} участки ε^+ вырастают в эллиптические дуги, а ε^- — в пару гиперболических ветвей [16]. Без учета корреляций электронов полная плотность состояний носителей (на спин и элементарную ячейку) имеет вид

$$\rho(\varepsilon) = \sum_{p_x, p_y} [\delta(\varepsilon - \varepsilon^+/t_2) + \delta(\varepsilon - \varepsilon^-/t_2)], \quad (2)$$

$$\rho(\varepsilon) = \frac{1}{\pi^2} \int_{-1}^1 \frac{dy |\varepsilon - y|}{\sqrt{(1-y)(y_1-y)(y-y_2)(y-y_3)(y-y_4)(y+1)}}$$

для энергии ε , приведенной к безразмерному виду с помощью азимутального перескока t_2 . В формуле (2) обозначено $y = \cos p_y$, а

$$y_{1,2} = \varepsilon + \frac{\Delta^2}{4} \pm \Delta \sqrt{\frac{1}{2} \left(\varepsilon + 1 + \frac{\Delta^2}{8} \right)}, \quad y_{3,4} = \varepsilon + \frac{\delta^2}{4} \pm \delta \sqrt{\frac{1}{2} \left(\varepsilon + 1 + \frac{\delta^2}{8} \right)}, \quad (3)$$

где

$$\Delta = \frac{t_1 + t_3}{t_2}, \quad \delta = \frac{|t_1 - t_3|}{t_2}.$$

Плотность состояний в общем виде (2) не имеет явного аналитического выражения, но ее особенности можно найти по попарному совпадению корней (3) в знаменателе подынтегрального выражения в (2). Из уравнения (2) следует, что нормальная плотность электронных состояний имеет расщепленные логарифмические пики при значениях энергии $\varepsilon = -1 - \delta^2/8$, $\varepsilon = 1 - \Delta$ в окрестности точки $\varepsilon = -1$.

В предельном случае равных неазимутальных интегралов перескока ($\delta = 0$, $t_3 = t_1$) в солях κ -ЕТ₂X, но $t_2 \neq t_{1,3}$, одночастичные энергии (1) сводятся к виду

$$\varepsilon_p^\pm = t_2 \cos p_y \pm 2t_1 \cos \frac{p_y}{2} \cos \frac{\sqrt{3} p_x}{2}. \quad (4)$$

Тогда полная плотность состояний, согласно уравнению (2), задается выражением

$$\rho(\varepsilon) = \frac{1}{\pi^2} \int_{-1}^1 \frac{dy}{\sqrt{(1-y)(y_1-y)(y-y_2)(y+1)}}, \quad (5)$$

где $y_{1,2}$ определены в (3). В области энергий $-(1+\Delta)/2 < \varepsilon < 1-\Delta$ плотность состояний (5) приобретает явный вид

$$\rho(\varepsilon) = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2 q \sqrt{\Delta \sqrt{2+2\varepsilon+\Delta^2/4}}} K\left(\frac{1}{q}\right), \quad (6)$$

$$q = \sqrt{\frac{\left(1 - \varepsilon - \frac{\Delta^2}{2} + \frac{\Delta}{2} \sqrt{2+2\varepsilon+\frac{\Delta^2}{4}}\right) \left(1 + \varepsilon + \frac{\Delta^2}{2} + \frac{\Delta}{2} \sqrt{2+2\varepsilon+\frac{\Delta^2}{4}}\right)}{2\Delta \sqrt{2+2\varepsilon+\frac{\Delta^2}{4}}}},$$

тогда как для энергий $1-\Delta < \varepsilon < 1+\Delta$ получим

$$\rho(\varepsilon) = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2 \sqrt{\Delta \sqrt{2+2\varepsilon+\Delta^2/4}}} K(q), \quad (7)$$

где $K(x)$ — полный эллиптический интеграл первого рода. Как видно из формул (6) и (7), плотность состояний имеет логарифмические расходимости при значениях энергии $\varepsilon = -1$, $\varepsilon = 1 - \Delta$.

В предельном случае полностью изотропного междимерного перескока ($t_3 = t_1 = t_2$) выражения (6), (7) совпадают с плотностью электронных состояний, выведенной в работах [14, 15]. Отметим, что используемая в [23] плотность состояний определена для иного интервала энергий вследствие того, что треугольная решетка там рассматривалась как квадратная с перескоком электронов на вторых соседей в диагональном направлении.

В частном случае одного измерения $\Delta = 0$ и полученная плотность электронных состояний преобразуется к известному виду

$$\rho(\varepsilon) = \frac{2}{\pi^2 \sqrt{(1-\varepsilon)(1+\varepsilon)}} K(0).$$

Здесь логарифмический пик отсутствует, но на границах зоны разрешенных энергий ($\varepsilon = -1$, $\varepsilon = 1$) появляются корневые особенности Ван Хофа, происхождение которых обязано энергетическим множителям перед эллиптическими интегралами в формулах (6) и (7).

3. АНИЗОТРОПНОЕ СВЕРХПРОВОДЯЩЕЕ СПАРИВАНИЕ

В работе [14] при исследовании сверхпроводимости в солях κ -ET₂X учтено только эффективное притяжение между электронами ближайших соседей на квадратной ре-

шетке, тогда как их законы дисперсии получены с учетом диагональных межмолекулярных перескоков электронов на соседние димеры, следующие за ближайшими. В рассматриваемой здесь системе координат эффективное притяжение между носителями на ближайших узлах правильной треугольной решетки с одноточечным базисом имеет следующий вид:

$$V(\mathbf{p} - \mathbf{p}') = 2 \left[V_1 \cos(p_y - p'_y) + V_2 \cos \frac{\sqrt{3}(p_x - p'_x) + p_y - p'_y}{2} + V_3 \cos \frac{\sqrt{3}(p_x - p'_x) - (p_y - p'_y)}{2} \right]. \quad (8)$$

Выражение (8) для эффективного межэлектронного притяжения сохраняет симметрию законов дисперсии элементарных возбуждений независимо от механизма сверхпроводящего спаривания. Его разложение для изотропного случая ($V_{1,2,3} = V$) в базисных функциях $\{\eta_i(\mathbf{p})\}$ неприводимого представления точечной группы симметрии треугольной решетки имеет вид

$$V(\mathbf{p} - \mathbf{p}') = 2V \sum_{i=1}^6 \eta_i(\mathbf{p})\eta_i(\mathbf{p}'), \quad (9)$$

где

$$\begin{aligned} \eta_1(\mathbf{p}) &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\cos p_y + 2 \cos \frac{p_y}{2} \cos \frac{\sqrt{3} p_x}{2} \right), \\ \eta_2(\mathbf{p}) &= \frac{2}{\sqrt{6}} \left(\cos p_y - \cos \frac{p_y}{2} \cos \frac{\sqrt{3} p_x}{2} \right), \\ \eta_3(\mathbf{p}) &= \sqrt{2} \sin \frac{p_y}{2} \sin \frac{\sqrt{3} p_x}{2}, \\ \eta_4(\mathbf{p}) &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\sin p_y + 2 \sin \frac{p_y}{2} \cos \frac{\sqrt{3} p_x}{2} \right), \\ \eta_5(\mathbf{p}) &= \frac{2}{\sqrt{6}} \left(\sin p_y - \sin \frac{p_y}{2} \cos \frac{\sqrt{3} p_x}{2} \right), \\ \eta_6(\mathbf{p}) &= \sqrt{2} \cos \frac{p_y}{2} \sin \frac{\sqrt{3} p_x}{2}. \end{aligned} \quad (10)$$

Здесь базисные функции $\eta_1(\mathbf{p})$, $\eta_2(\mathbf{p})$ и $\eta_3(\mathbf{p})$ описывают соответственно анизотропное синглетное s^* -спаривание, $d_{x^2-y^2}$ -спаривание и d_{xy} -спаривание в выбранной системе координат (см. разд. 1). А базисные функции $\eta_{4,5,6}(\mathbf{p})$ являются линейными комбинациями базисных функций триплетного p -спаривания. Выпишем общее уравнение стандартной теории БКШ для сверхпроводящего параметра $\Delta(\mathbf{p})$ и конечных температур:

$$\Delta(\mathbf{p}) = \sum_{p', \alpha = \pm} V(\mathbf{p} - \mathbf{p}') \Delta(\mathbf{p}') \frac{\text{th} \left[\sqrt{(\xi_p^\alpha(\mathbf{p}'))^2 + \Delta^2(\mathbf{p}') / 2T} \right]}{2 \sqrt{(\xi_p^\alpha(\mathbf{p}'))^2 + \Delta^2(\mathbf{p}')}}, \quad (11)$$

где одночастичные энергии коррелированных носителей

$$\xi_p^\alpha = f \varepsilon_p^\alpha - \mu \quad (12)$$

($f = 1/4$ — корреляционный фактор [14–16] для реального заполнения зон в солях κ -ET₂X с одной дыркой на димер), причем энергии ε_p заданы формулами (4) при $t_1 = t_2$, а μ обозначает химический потенциал. Суммирование выполняется по квазиимпульсам \mathbf{p} носителей в ET₂-плоскости.

В действительности, из-за слабой анизотропии междимерного интеграла перескока ($t_1 \neq t_2$) замкнутые участки поверхности Ферми ($\xi_p^- = 0$) отделены от открытых ($\xi_p^+ = 0$) малой щелью, так что в уравнении (11) можно не учитывать взаимные переходы куперовских пар между участками поверхности Ферми разной кривизны. В общем случае следует рассматривать двухзонную модель сверхпроводимости [24, 25].

Чтобы определить тип куперовского спаривания в нашей модели, разложим щель в уравнении (11) по набору $\{\eta_i(\mathbf{p})\}$ базисных функций (10):

$$\Delta(\mathbf{p}) = \sum_{i=1}^6 \Delta_i \eta_i(\mathbf{p}).$$

В результате следующее из (11) с учетом разложения (9) интегральное уравнение для критической температуры T_c сводится к системе алгебраических уравнений

$$\Delta_i = 2V \sum_{\mathbf{p}, j=1, \alpha=\pm}^6 \frac{\text{th}(\xi_p^\alpha / 2T_c)}{2\xi_p^\alpha} \Delta_j \eta_i(\mathbf{p}) \eta_j(\mathbf{p}). \quad (13)$$

В этом случае температура T_c определена условием разрешимости системы уравнений (13), т. е. обращением в нуль определителя размерности 6×6 :

$$\left| \delta_{ij} - 2V \sum_{\mathbf{p}, \alpha=\pm}^6 \frac{\text{th}(\xi_p^\alpha / 2T_c)}{2\xi_p^\alpha} \Delta_j \eta_i(\mathbf{p}) \eta_j(\mathbf{p}) \right| = 0. \quad (14)$$

Для рассматриваемой треугольной решетки димеров большая часть недиагональных элементов матрицы (14) обращается в нуль из-за нечетности подынтегральных выражений относительно переменных p_x или p_y и, таким образом, смешиваются лишь $\eta_1(\mathbf{p})$ с $\eta_2(\mathbf{p})$ и $\eta_4(\mathbf{p})$ с $\eta_5(\mathbf{p})$.

Измерения сдвига Найта (см. [7, 8]) свидетельствуют в пользу синглетной сверхпроводимости солей κ -ET₂X. Анизотропные синглетные d - и s^* -спаривания с узлами сверхпроводящего параметра порядка на «поверхности» Ферми в уравнении (14) распадаются на одномерное d_{xy} -спаривание и смешанное $s^* + d_{x^2-y^2}$ -спаривание в базисных функциях соответственно $\eta_3(\mathbf{p})$ и $\eta_1(\mathbf{p}) + \eta_2(\mathbf{p})$. Для различных значений эффективного межэлектронного притяжения $V_1 \neq V_3 \neq V_2$ (см. (8)) все типы симметрии синглетного спаривания смешиваются между собой, отделяясь, однако, от триплетного p -спаривания.

4. СИММЕТРИЯ СВЕРХПРОВОДЯЩЕГО ПАРАМЕТРА ПОРЯДКА

Далее в секулярном уравнении (14) следует вычислить матричные элементы:

$$\sum_{p, \alpha = \pm} \frac{\text{th}(\xi_p^\alpha / 2T_c)}{2\xi_p^\alpha} \eta_i(\mathbf{p}) \eta_j(\mathbf{p}) = \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \frac{\text{th}(\xi_p^\alpha / 2T_c)}{2\xi_p^\alpha} F_{ij}(\varepsilon), \tag{15}$$

где

$$\begin{aligned} F_{ij}(\varepsilon) &= \sum_{\mathbf{p}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_p^+) \eta_i(\mathbf{p}) \eta_j(\mathbf{p}) + \sum_{\mathbf{p}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_p^-) \eta_i(\mathbf{p}) \eta_j(\mathbf{p}) = \\ &= \frac{\sqrt{3}}{4\pi^2} \int_{-\pi}^{\pi} dp_y \int_{-\pi/\sqrt{3}}^{\pi/\sqrt{3}} dp_x \delta\left(\varepsilon - \cos p_y - 2 \cos \frac{p_y}{2} \cos \frac{\sqrt{3} p_x}{2}\right) \eta_i(\mathbf{p}) \eta_j(\mathbf{p}) + \\ &+ \frac{\sqrt{3}}{4\pi^2} \int_{-\pi}^{\pi} dp_y \int_{-\pi/\sqrt{3}}^{\pi/\sqrt{3}} dp_x \delta\left(\varepsilon - \cos p_y + 2 \cos \frac{p_y}{2} \cos \frac{\sqrt{3} p_x}{2}\right) \eta_i(\mathbf{p}) \eta_j(\mathbf{p}). \end{aligned} \tag{16}$$

Результаты вычислений функций $F_{ij}(t)$ (16) от переменной $t = \sqrt{3 + 2\varepsilon}$ для различных типов сверхпроводящего синглетного спаривания имеют вид

$$\begin{aligned} F_{11}(t) &= \frac{1}{3\pi^2} \left\{ 4I_2 - 2(1 + t^2)I_1 + \left[\frac{(t^2 - 1)^2}{4} - 2 - t^2 \right] I_0 \right\}, \\ F_{22}(t) &= \frac{1}{6\pi^2} \left\{ I_2 + (t^2 - 5)I_1 + \left[\frac{(t^2 - 1)^2}{4} + 1 - t^2 \right] I_0 \right\}, \\ F_{33}(t) &= \frac{1}{2\pi^2} \left\{ I_2 - \frac{(t^2 - 1)^2}{2} I_{-1} - (3 + t^2)I_1 + \left[\frac{(t^2 - 1)^2}{4} - 1 + t^2 \right] I_0 \right\}, \\ F_{12}(t) &= \frac{\sqrt{2}}{3\pi^2} \left\{ I_2 - \frac{t^2 - 11}{4} I_1 - \left[\frac{(t^2 - 1)^2}{8} + 2 - \frac{t^2}{2} \right] I_0 \right\}. \end{aligned} \tag{17}$$

Здесь введены обозначения

$$\begin{aligned} I_0 &= \int_{-1}^1 \frac{dy}{\sqrt{G(y)}}, \quad I_1 = \int_{-1}^1 \frac{y dy}{\sqrt{G(y)}}, \quad I_{-1} = \int_{-1}^1 \frac{dy}{(y + 1)\sqrt{G(y)}}, \\ I_2 &= \int_{-1}^1 \frac{(y + 1)^2 dy}{\sqrt{G(y)}} = \frac{t^2 + 3}{2} (I_0 + I_1) - \left(\frac{t^2 - 1}{2} \right)^2 I_{-1} + \frac{\sqrt{G(y)}}{y + 1}, \\ G(y) &= (y + 1) \left(y - \frac{t^2 - 1 - 2t}{2} \right) \left(\frac{t^2 - 1 + 2t}{2} - y \right) (1 - y). \end{aligned} \tag{18}$$

Для безразмерных энергий в области $-3/2 < \varepsilon < -1$, т.е. $0 < t < 1$, интегралы (18) выражаются через эллиптические интегралы:

$$\begin{aligned} I_0 &= \frac{4}{\sqrt{(3-t)(1+t)^3}} K(k), \\ I_1 &= \frac{4}{\sqrt{(3-t)(1+t)^3}} \left[-K(k) + \frac{(t-1)^2}{2} \Pi \left(\frac{\pi}{2}, \frac{4t}{(1+t)^2}, k \right) \right], \\ I_{-1} &= \frac{4}{(t-1)^2 \sqrt{(3-t)(1+t)^3}} \left[\frac{(3-t)(t+1)}{2} E(k) + \frac{(t-1)^2}{2} K(k) \right], \end{aligned} \quad (19)$$

где $k^2 = 16t/(3-t)(1+t)^3$.

В интервале энергий $-1 < \varepsilon < 3$, т.е. $1 < t < 3$, интегралы (18) имеют вид

$$\begin{aligned} I_0 &= \frac{1}{\sqrt{t}} K(q), \\ I_1 &= \frac{1}{\sqrt{t}} \left[-K(q) + \frac{(t-1)^2}{2} \Pi \left(\frac{\pi}{2}, \frac{(3-t)(t+1)}{4}, q \right) \right], \\ I_{-1} &= \frac{4}{(t-1)^2(t+1)^2 \sqrt{t}} \left[2tE(q) + \frac{(t-1)^2}{2} K(q) \right] \end{aligned} \quad (20)$$

с модулем $q = 1/k$. В формулах (19) и (20) величины $K(k)$, $E(k)$ и $\Pi(\pi/2, n, k)$ обозначают полные эллиптические интегралы соответственно первого, второго и третьего рода в нормальной форме Ляжандра.

Из возможных симметрий сверхпроводящих фаз, следующих из решения секулярного уравнения (14), реализуется фаза, которой отвечает наивысшая критическая температура T_c сверхпроводящего перехода. Соответствующий ей тип параметра порядка и будет определять искомый тип симметрии анизотропного сверхпроводящего спаривания. Матричные элементы (15) уравнения (14) преобразуются к виду

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \frac{\text{th}(\xi_p/2T_c)}{2\xi_p} F_{ij}(\varepsilon) = \int_{-\omega_c}^{\omega_c} d\varepsilon \frac{\text{th}(\xi_p/2T_c)}{2\xi_p} F_{ij}(\varepsilon) = \int_{\xi(-\omega_c)}^{\xi(\omega_c)} d\xi \frac{\text{th}(\xi/2T_c)}{2\xi f} F_{ij}(\varepsilon(\xi)),$$

где ω_c — параметр обрезания спаривательного взаимодействия (8) в уравнениях (13) и (14). В последнем уравнении точке расходимости $\xi = 0$ соответствует $\varepsilon = \mu/f$, где значение химического потенциала $\mu/f = -0.415$ получено в работе [16] и соответствует реальному заполнению энергетических зон в солях κ -ET₂X.

Применяя логарифмическое приближение к элементам секулярного уравнения (14), находим, что для d_{xy} -спаривания критическая температура T_c сверхпроводящего перехода удовлетворяет отдельному уравнению

$$1 = \frac{2V}{f} F_{33} \ln \frac{\omega_c f}{2T_c}, \quad (21)$$

а значит, соответствующая константа связи равна при $f = 1/4$ (ср. (17))

$$\lambda_{xy} = 8V F_{33} (1.47). \quad (22)$$

Критическая температура для сверхпроводимости с параметром порядка смешанной симметрии $s^* + d_{x^2-y^2}$ задается квадратным уравнением

$$\begin{vmatrix} 1 - 8VF_{11} \ln \frac{\omega_c}{8T_c} & -8VF_{12} \ln \frac{\omega_c}{8T_c} \\ -8VF_{12} \ln \frac{\omega_c}{8T_c} & 1 - 8VF_{22} \ln \frac{\omega_c}{8T_c} \end{vmatrix} = 0. \quad (23)$$

Для расчета коэффициентов F_{ij} в матричных элементах (см. соотношения (17)–(20)) полезно знать следующие найденные численные значения эллиптических интегралов: $K(0.99) = 3.35$; $E(0.99) = 1.03$; $\Pi(\pi/2; 0.94; 0.99) = 24.65$. Подставляя их в уравнение (16), в результате вычислений получаем

$$F_{11}(1.47) = \frac{1.60}{\pi^2}; \quad F_{22}(1.47) = \frac{0.36}{\pi^2}; \quad F_{33}(1.47) = \frac{2.09}{\pi^2}; \quad F_{12}(1.47) = \frac{(-0.48)}{\pi^2}.$$

Тогда из уравнения (23) следует, что константы связи, соответствующие спариванию смешанной симметрии $d_{x^2-y^2} + s^*$, равны $\lambda_{x^2-y^2+s^*} = 8VF_{1,2}$, где $F_1 = 1.76/\pi^2$ и $F_2 = 0.20/\pi^2$, т.е. обе константы связи оказываются величинами меньшими, чем константа связи в уравнении (21) для сверхпроводящего d_{xy} -спаривания. Отсюда заключаем, что сверхпроводящий параметр порядка с симметрией типа d_{xy} наиболее предпочтителен в рассматриваемой модели сверхпроводящих солей κ -ET₂X.

Для амплитуды эффективного парного взаимодействия $V = 0.022$, приведенной к безразмерному виду с помощью интеграла междимерного перескока t , отношение соответствующих критических температур $T_c^{d_{xy}}/T_c^{s^*+d_{x^2-y^2}} = 1.65$. При этом, если параметр обрезания ω_c эффективного притяжения V по порядку величины совпадает с интегралом перескока: $\omega_c = t \simeq 0.1$ эВ, в логарифмическом приближении температура сверхпроводящего перехода T_c для реализующегося d_{xy} -спаривания равна 10 К (см. (21)).

5. ЭЛЕКТРОННАЯ ПАРА В ПУСТОЙ РЕШЕТКЕ ДИМЕРОВ ET₂

В предыдущем разделе рассчитана константа сверхпроводящего спаривания и показано, что в системе реализуется анизотропное d -спаривание. Для рассеяния пары частиц в куперовском s -канале (с нулевым орбитальным квантовым числом $l = 0$) положительный сдвиг фазы $\delta_{l=0}(E_F) > 0$, обусловленный рассеянием на двумерной решетке при ненулевой энергии Ферми (куперовская сверхпроводящая неустойчивость), необходимо влечет и значение фазового сдвига $\delta_{l=0}(0) > 0$ на пустой решетке (связанное двухчастичное состояние) [26, 27].

Отличие от s -спаривания, в случае d - или p -спаривания образование куперовской пары и возникновение связанного состояния двух электронов в пустой решетке представляют собой различные проблемы, и одна не вытекает из другой. В рассматриваемой модели сверхпроводников κ -ET₂X куперовские пары могут образовываться и при значениях эффективного межэлектронного притяжения, меньших необходимого для формирования связанной пары в пустой решетке. Чтобы рассчитать критическое значение межэлектронного взаимодействия, формирующего связанное состояние пары электронов в пустой треугольной решетке, следует исходить из уравнения Бете–Солпитера для T -матрицы рассеяния, которое имеет следующий вид:

$$T_{pp'}(E) = V_{pp'} + \frac{\Omega}{(2\pi)^2} \int \frac{V_{pp'} T_{p'p''}(E)}{E - 2\varepsilon_p^-} dp'_x dp'_y, \quad (24)$$

где ε_p^- — одночастичная энергия из уравнения (4), а $\Omega = \sqrt{3}$ — объем элементарной ячейки рассматриваемой решетки димеров (ее постоянная $a = 1$, см. Введение).

Для найденного в предыдущем разделе анизотропного d_{xy} -спаривания спаривательное взаимодействие описывается выражением

$$V_{pp'} = -2V \sin \frac{p_x}{2} \sin \frac{p_y}{2} \sin \frac{p'_x}{2} \sin \frac{p'_y}{2}.$$

Полагая, что матрица рассеяния сохраняет такую же симметрию, и подставляя ее в виде

$$T_{pp'}(E) = C \sin \frac{p_x}{2} \sin \frac{p_y}{2} \sin \frac{p'_x}{2} \sin \frac{p'_y}{2}$$

в уравнение (24), получаем уравнение для амплитуды C матрицы рассеяния:

$$C = -2V - C \frac{V}{t} \frac{\Omega}{(2\pi)^2} \int \frac{dy dz}{\varepsilon - z} \sqrt{1 - \left[\frac{\cos y - z}{2 \cos(y/2)} \right]^2} \left(\sin \frac{y}{2} \right)^2, \quad (25)$$

где интегрирование выполняется по такой области переменных y и z , где подынтегральное выражение в (25) вещественно. Поскольку мы ищем условия образования связанной пары в пустой решетке, энергия пары ε несколько ниже дна зоны $\varepsilon_{min}^-/t = -3/2$. Для оценки интеграла в уравнении (25) заменим множители вне корня под интегралом их значениями в точке максимума подынтегрального выражения. После этого несложно найти критическое значение амплитуды взаимодействия V , при котором матрица рассеяния меняет знак и возникает связанное состояние двух электронов:

$$V^{cr} \simeq \frac{2\pi}{3} t, \quad (26)$$

где численный коэффициент отражает симметрию треугольной решетки.

Следует заметить, что вычисленное пороговое значение амплитуды взаимодействия (26) для связанной пары в d_{xy} -канале для нашей треугольной решетки ET_2 меньше, чем для квадратной решетки в модели Хаббарда [28], но несколько превышает критическое значение, вычисленное для t - J -модели на квадратной решетке [29]. Ранее [30–32] в приближении среднего поля в модели Хаббарда было показано, что включение вторых соседей на квадратной решетке также понижает пороговое значение притяжения, необходимое для s -спаривания.

6. ПЛОТНОСТЬ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ В СВЕРХПРОВОДЯЩЕЙ ФАЗЕ

Узлы полученного в разд. 4 сверхпроводящего параметра порядка Δ_d как на открытых, так и на замкнутых участках двулистной «поверхности» Ферми проявляются в поведении плотности электронных состояний в сверхпроводящей фазе и существенны для описания таких экспериментально измеряемых физических величин, как электронная теплоемкость, скорость релаксации ЯМР, глубина проникновения магнитного поля в сверхпроводящем состоянии и др.

Плотность состояний в сверхпроводящей фазе для энергии $E > 0$ определяется формулой

$$\rho_s^\pm(E) = \frac{\sqrt{3}}{4\pi^2} \int_{-\pi}^{\pi} dp_y \int_{-\pi/\sqrt{3}}^{\pi/\sqrt{3}} \delta\left(E - \sqrt{(\xi_p^\pm)^2 + \Delta_p^2}\right) dp_x, \quad (27)$$

где параметр порядка

$$\Delta_p = \Delta_0 \sin \frac{p_y}{2} \sin \frac{\sqrt{3} p_x}{2}$$

и одночастичные энергии коррелированных носителей

$$\xi_p^\pm = ft \left(\cos p_y \pm 2 \cos \frac{p_y}{2} \cos \frac{\sqrt{3} p_x}{2} \right) - \mu,$$

ср. (12). При выводе формулы (27) использован тот факт, что факторы когерентности $1 \pm \xi_p / \sqrt{\xi_p^2 + \Delta_p^2}$ выпадают при интегрировании из-за нечетности по энергии ξ_p вторых слагаемых.

Величина Δ_p мала вблизи ее четырех узлов на поверхности Ферми внутри первой зоны Бриллюэна в окрестностях прямых $p_x = 0, p_y = 0$. Разложим ξ_p и Δ_p в уравнении (26) по малым их отклонениям от значений в узлах параметра порядка $\Delta_p = 0$ на «поверхности» Ферми $\mu(p_x, p_y)$. В результате вычислений находим, что вблизи узла

$$p_x = 0, \quad p_y = 2 \arccos \left(\sqrt{\frac{3}{4} + \frac{\mu}{2ft}} - \frac{1}{2} \right)$$

на открытом участке поверхности Ферми ($\xi^+ = 0$) плотность электронных состояний $\rho_s^+(E)$ равна

$$\rho_s^+(E) = \frac{E}{2\pi\Delta_0 ft \sin^2 \frac{p_y}{2} \left(2 \cos \frac{p_y}{2} + 1 \right)}. \quad (28)$$

Аналогично, вблизи узла

$$p_y = 0, \quad p_x = \frac{2}{\sqrt{3}} \arccos \left(\frac{1}{2} - \frac{\mu}{2ft} \right)$$

на замкнутом участке поверхности Ферми ($\xi^- = 0$) плотность $\rho_s^-(E)$ определяется выражением

$$\rho_s^-(E) = \frac{E}{2\pi\Delta_0 ft \sin^2 \frac{\sqrt{3} p_x}{2}}. \quad (29)$$

Внутри стандартной сверхпроводящей щели s -типа плотность состояний равна нулю. Для анизотропного параметра порядка симметрии d_{xy} электронная плотность состояний (28), (29) в сверхпроводящей фазе, как и следовало ожидать, оказывается бесщелевой и линейно зависимой от энергии вблизи поверхности Ферми. Отметим, что

участки поверхности Ферми с разной кривизной (ξ^+ и ξ^-) дают различные коэффициенты в этой линейной зависимости.

Сравнивая формулы (28) и (29) и учитывая ранее рассчитанное значение химического потенциала $(\mu/t)f = -0.415$ [16], находим, что коэффициент линейной зависимости плотности на седловом участке «поверхности» Ферми $\xi_p^- = 0$ (см. (29)) примерно в три раза превышает таковой на открытом ее листе $\xi_p^+ = 0$ (см. (28)). Это обстоятельство существенно для описания характеристик сверхпроводящей фазы таких слоистых органических материалов, как κ -ET₂X.

7. ХАРАКТЕРИСТИКИ СВЕРХПРОВОДЯЩЕЙ ФАЗЫ

По причине малой в сверхпроводящих солях κ -ET₂X длины когерентности лондонская глубина проникновения магнитного поля $\lambda_{\alpha\alpha}$ в направлении α в локальном электродинамическом приближении [33, 34] выражается формулой:

$$\frac{c^2}{4\pi n e^2} \lambda_{\alpha\alpha}^{-2} = \sum_p \left(\frac{\partial \xi_p}{\partial p_\alpha} \right)^2 \left\{ -\frac{\partial N_F(\xi_p)}{\partial \xi_p} - \left[-\frac{\partial N_F(E_p)}{\partial E_p} \right] \right\}, \quad (30)$$

где n — концентрация сверхпроводящих носителей, α — ориентация экранирующего сверхпроводящего тока относительно осей координат, N_F — функция распределения Ферми–Дирака, ξ_p — одночастичная энергия электронов в нормальной фазе (см. (4)), отсчитанная от энергии Ферми μ и $E_p = \sqrt{\xi_p^2 + \Delta_p^2}$. Рассчитывая глубину проникновения магнитного поля, направленного перпендикулярно слою ET₂, в (30) следует использовать соответствующие законы дисперсии ξ_p : ξ_p^+ для расчета λ_{xx} и ξ_p^- для расчета λ_{yy} . При нулевой температуре второе слагаемое в уравнении (30) равно нулю, а производная от распределения Ферми–Дирака в формуле (30) обращается в δ -функцию. В результате получаем

$$\begin{aligned} \lambda_{xx}^{-2} &\propto \frac{3}{4\pi^2} f^2 \left\{ -I_2^x + (2\mu + 4)I_1^x + (3 - \mu^2)I_0^x \right\}, \\ \lambda_{yy}^{-2} &\propto \frac{1}{\pi^2} f^2 \left\{ \frac{3 - \mu^2}{4} I_0^y - \frac{\mu}{2} I_1^y + \frac{(\mu + 1)^2}{2} I_{-1}^y - \frac{1}{4} I_2^y \right\}. \end{aligned} \quad (31)$$

Здесь величины $I_0^i, I_{-1}^i, I_1^i, I_2^i$ определены эллиптическими интегралами

$$I_2^i = \left(\frac{\mu}{ft} + 3 \right) I_1^i + \left(\frac{\mu}{ft} + 3 \right) I_0^i + \left(\frac{\mu}{ft} + 1 \right)^2 I_{-1}^i + \frac{\sqrt{G(y)}}{y + 1},$$

где интегрирование в выражениях, определяющих $I_0^i, I_{-1}^i, I_1^i, I_2^i$, ведется в пределах от y_2 до μ для λ_{xx} и от μ до y_1 для λ_{yy} , а y_1 и y_2 определены в (3).

Электронные корреляции обеспечивают коэффициенты f и f^2 в (31) и перенормируют химический потенциал μ , от которого зависят значения неполных эллиптических интегралов, определяющих $\lambda_{xx,yy}$.

Вычисляя величины $I_0^i, I_{-1}^i, I_1^i, I_2^i$ в уравнениях (31), получаем близкое к единице отношение глубин проникновения магнитного поля вдоль выбранных координатных

осей x и y на треугольной решетке димеров:

$$\frac{\lambda_{xx}}{\lambda_{yy}} \approx 1.1. \tag{32}$$

Рассчитанная в предыдущем разделе плотность состояний в сверхпроводящей фазе позволяет найти температурную зависимость электронной теплоемкости и скорости спин-решеточной релаксации на электронах проводимости в плоскости ET_2 . В отличие от глубины проникновения магнитного поля эти величины определяются плотностью состояний, усредненной по обоим листам поверхности Ферми.

Линейная зависимость плотности состояний от энергии в сверхпроводящей фазе приводит к квадратичной температурной зависимости электронной теплоемкости, отнесенной к элементарной ячейке слоя димеров ET_2 :

$$C_s = 2 \sum_{p\alpha} \xi_p^\alpha \frac{\partial N_F}{\partial T} = 2 \int_0^\infty \beta E^2 \frac{\partial N_F}{\partial T} dE = 6\beta T^2 \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^x + 1} = 9\beta\zeta(3)T^2 = 10.8\beta T^2. \tag{33}$$

Здесь коэффициент β равен сумме коэффициентов при энергиях E в плотности состояний в сверхпроводящей фазе согласно уравнениям (28) и (29), а $\zeta(3)$ — дзета-функция Римана. Отметим, что основной вклад в теплоемкость (33) вносят электроны на замкнутом седловом участке поверхности Ферми $\xi_p^- = 0$. Подставляя в (33) реалистичские для солей κ - ET_2X значения параметров $t = 0.12$ эВ, $\Delta_0 = (2.5-3.5)T_c$ [35, 36] и $T_c = 10$ К, получим, что электронная теплоемкость на моль в сверхпроводящей фазе равна $C_m = \alpha T^2$, где $\alpha = N_A \beta k_B^3 / 2$ изменяется от 1.59 до 2.23 мДж/К³·моль, что согласуется с результатами измерений, в которых экспериментальные значения α оцениваются как 2.2 мДж/К³·моль для образцов сверхпроводника κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Vr с $T_c = 11.6$ К и менее 3.53 мДж/К³·моль для κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ с $T_c = 10$ К [37].

При низких температурах скорость спин-решеточной релаксации $R = 1/T_1$ ядерных магнитных моментов центральных атомов углерода ¹³C в молекуле ET на электронах проводимости определяется в сверхпроводящей фазе соотношением [33]

$$R_s \approx \sum_p \sum_{p'} \frac{E_p E_{p'} + \Delta_p \Delta_{p'} + \xi_p \xi_{p'}}{2E_p E_{p'}} \frac{N_F(E_p) - N_F(E_{p'})}{\exp[(E_p - E_{p'})/T] - 1} \delta(E_{p'} - E_p - \nu), \tag{34}$$

где $E_p = \sqrt{\xi_p^2 + \Delta_p^2}$, ν — частота переменного магнитного поля. Вблизи узлов Δ_p справедливы равенства

$$\Delta_{p'} = \pm \Delta_p \left(1 + \frac{\nu}{E_p} \right), \quad \xi_{p'}^\alpha = \pm \xi_p^\alpha \left(1 + \frac{\nu}{E_p} \right).$$

Области интегрирования в (34) определяют смену знаков Δ_p и $\Delta_{p'}$, а также ξ_p и $\xi_{p'}$. В результате вычислений получаем, что отношение скоростей релаксации в сверхпроводящей и нормальной фазах определяется выражением

$$\frac{R_s}{R_n} = \frac{2}{T} \int_0^w \frac{\beta^2 E^2}{\rho^2(\mu)} \frac{\exp(E/T)}{(e^{E/T} + 1)(e^{(E+\nu)/T} + 1)} dE. \tag{35}$$

Здесь параметр β определен в (33), а ρ — нормальная плотность состояний на уровне Ферми, w — граничная энергия, ниже которой сверхпроводящая плотность состояний линейна. Учитывая, что радиочастота $\nu \sim 10$ МГц $\sim 10^{-4}$ К, а при низких температурах $w \gg T$, получаем

$$\frac{R_s}{R_n} = \frac{2T^2\beta^2\zeta(2)}{\rho^2(\mu)} \left(1 - \frac{\nu}{T} \frac{\ln 2}{\zeta(2)} \right). \quad (36)$$

В нормальной фазе по закону Корринги $R_n \propto T$, поэтому $R_s \propto T^3$.

Электронные корреляции влияют на величину коэффициента β в (33) и (36) через фактор $f = 1/4$ и перенормированный химический потенциал.

Полученная зависимость (36) отличается от экспоненциально малой, $R_s \propto \exp(-\Delta/T)$, при низких температурах в сверхпроводниках с традиционным s -спариванием.

8. ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Аналитически заданные ветви (1) спектра элементарных возбуждений в представленной модели солей κ -ET₂X обеспечивают двулистную анизотропную «поверхность» Ферми (линии Ферми) с открытым, положительной кривизны, и замкнутым седловым участками. Анизотропия поверхности Ферми проявляется в особенностях плотности электронных состояний в нормальной (разд. 2) и сверхпроводящей (разд. 6) фазах и естественно отражена в симметрии эффективного притяжения электронов (8), (9) (разд. 3). Для синглетного спаривания в пределе чистых кристаллов получено, что в нашей модели осуществляется сверхпроводимость с параметром порядка d -симметрии вида

$$\Delta_p = \Delta_0 \sin \frac{p_y}{2} \sin \frac{\sqrt{3} p_x}{2}$$

(разд. 4) в выбранной системе координат (разд. 2), который имеет по паре нулей (узлов) на каждом участке поверхности Ферми внутри первой зоны Бриллюэна в направлениях $p_x = 0$ и $p_y = 0$. Согласно разд. 4 и 5, соответствующая константа сверхпроводящей связи обеспечивается амплитудой эффективного притяжения носителей $V < V_c$, которая, однако, недостаточна для образования связанного состояния электронов в этом же d -канале на пустой решетке. Свойства спектра элементарных возбуждений (1) проявляются не только в нормальной плотности электронных состояний, проанализированной в разд. 2, но и в плотности состояний в сверхпроводящем конденсате с вычисленным в разд. 4 анизотропным параметром порядка. Вблизи положения нулей параметра порядка на линиях Ферми рассчитанная в разд. 6 плотность электронных состояний не имеет щели в сверхпроводящей фазе и линейна по энергии, см. (28), (29). В результате число элементарных возбуждений оказывается не экспоненциальным по температуре, а степенным. Как следствие получено, что в сверхпроводящей фазе электронная теплоемкость квадратична по температуре (33), а скорость спин-решеточной релаксации $1/T_1$ кубична при низких температурах (см. (36)).

Влияние топологии анизотропной поверхности Ферми на плотность электронных состояний и характеристики сверхпроводящей фазы для параметра порядка в случае

изотропного s -спаривания исследовалось в ранних ссылках (см. обзор [38]). В настоящее время для анализа анизотропных сверхпроводящих параметров порядка используются, как правило, изотропная поверхность Ферми и квадратичные дисперсионные соотношения для электронов. Для трехмерных сверхпроводников вблизи узлов параметра порядка в случае анизотропного d -спаривания на сферической поверхности Ферми плотность электронных состояний пропорциональна квадрату энергии, как следует из соображений симметрии в работе [39] или из расчетов (например, [40]).

В данной работе на примере слоистых соединений κ -ET₂X изучено влияние топологии двумерной поверхности Ферми на свойства сверхпроводящего конденсата. Согласно формулам (28) и (29), плотность электронных состояний на седловом участке поверхности Ферми в три раза выше, чем на ее открытой части, что проявляется в электронной теплоемкости сверхпроводника. Поэтому в ET-сверхпроводниках без седловых поверхностей Ферми следует ожидать заниженных значений пропорциональных T^2 вкладов в теплоемкость. В самом деле, в слоистых сверхпроводниках α -ET₂NH₄Hg(SCN)₄ нет седловых участков поверхности Ферми и, согласно измерениям [41, 42], не наблюдается значительного вклада ($\propto T^2$) в теплоемкость. Таким образом, при анализе свойств солей κ -ET₂X нельзя заменять ее поверхность Ферми окружностью (цилиндром), как это зачастую делается (см., например, [43]) по аналогии со свободным электронным газом.

Но следует заметить, что, согласно формуле (32), анизотропия «поверхности» Ферми сохраняет практически одинаковыми главные значения тензора глубины проникновения магнитного поля в плоскости ET₂.

Найденная кубическая температурная зависимость скорости релаксации спинов на электронах проводимости согласуется с экспериментально обнаруженной для ядерных магнитных моментов центральных изотопов углерода $R_s(^{13}\text{C}) \propto T^3$ в сверхпроводниках κ -ET₂X [44–46] при низких температурах $T \ll T_c$. Отсутствие в этих измерениях пика Хибеля–Сликтера при $T \leq T_c$ может быть объяснено тем, что по причине сильных корреляций электронов вклад в скорость ядерной релаксации дают только средние нормального типа, тогда как одноузельные аномальные средние вида $\langle a_{\uparrow}^{(+)}(t)a_{\downarrow}^{(+)} \rangle$ исчезают [47] при условии $U_{\text{ET}}/t_{1,2,3} \gg 1$. Однако при этом нельзя исключать и влияние дополнительных механизмов релаксации, например, за счет примесей. В данной работе мы ограничивались случаем беспримесных сверхпроводников, пренебрегая затуханием элементарных возбуждений. Формула (34) неприменима к спин-решеточной релаксации протонов на краевых фрагментах молекул ET, где следует учитывать релаксацию на нормальных электронах в сердцевине вихрей.

Заметим, что квадратичная температурная зависимость электронной теплоемкости измерялась ранее и в ВТСП 1–2–3 [48]. Известны также измеренные в ВТСП кубические низкотемпературные зависимости скорости спин-решеточной релаксации, $R_s \propto T^3$ [49, 50] и отсутствие сдвига Найта. Эти экспериментальные данные интерпретировались в рамках сверхпроводящего спаривания с параметром порядка симметрии $d_{x^2-y^2}$ для слоев CuO₂ [51, 52]. Такой тип спаривания соответствует симметрии d_{xy} в системе координат, выбранной в данной работе.

Корреляционный фактор $f = (4 - 3n)/4$ ($n = 1$ — число дырок на димер) влияет на свойства сверхпроводящего конденсата, в том числе на T_c . В нормальной фазе его учет приводит к переходу дисперсионного соотношения (1) в (12) для коррелированных носителей. Вытекающее отсюда четырехкратное сужение зоны проводимости может быть ответственно за различие оптических и циклотронных масс [53–55], а так-

же за уменьшение поперечного сечения дырочных орбит, обнаруженное по магнитным осцилляциям в соли κ - $\text{ET}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ [56]. Из формулы (12) следует, что необходимая для магнитного пробоя щель между замкнутым и открытым участками поверхности Ферми должна быть

$$\xi_p^+ - \xi_p^- = 2f \cos \frac{p_{y0}}{2} |t_1 - t_3| \simeq \frac{|t_1 - t_3|}{4} \approx 4 \text{ мэВ}$$

($p_{y0} \approx 2\pi/3$) для реалистической разницы неазимутальных интегралов перескока $t_{1,3}$. Эта величина согласуется с измеренной в [57–60].

В [61] по сигналам ЭПР в меди обнаружено изменение концентрации Cu^{2+} в акцепторном слое сверхпроводника κ - $\text{ET}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3 = \kappa$ - $\text{ET}_2^{1-x}\text{Cu}_{2-x}^+\text{Cu}_x^{2+}(\text{CN}^-)_3$, т. е. увеличение концентрации x парамагнитных ионов Cu^{2+} уменьшает концентрацию $1-x$ дырочных носителей в донорном слое ET_2 , что ведет к росту корреляционного фактора $f = (1+3x)/4$ и понижению T_c согласно формулам (20), (21) из разд. 4. Этот вывод согласуется с наблюдениями авторов работы [61].

Современная методика барических экспериментов позволяет воздействовать внешним давлением вдоль определенных кристаллографических направлений синтезируемых образцов κ - ET_2X . В этой связи представленная аналитическая формулировка электронной структуры и свойств солей κ - ET_2X через амплитуды междимерных $t_{1,2,3}$ и внутридимерного t_0 интегралов перескока может быть полезной.

Следует отметить, что из формул (33), (34) вытекает следующая взаимосвязь ядерной релаксации (в нулевом магнитном поле) и электронной теплоемкости в сверхпроводящей фазе κ - ET_2X :

$$\frac{R_s C_n^2}{R_n C_s^2} = \frac{4\zeta^3(2)}{81\zeta^2(3)} = 0.29, \quad (37)$$

где электронная теплоемкость в нормальной фазе определяется формулой $C_n = 2\zeta(2)\rho(\mu)T$. Представляет интерес экспериментальная проверка соотношения (37), отклонение от которого свидетельствовало бы о дополнительных механизмах релаксации.

Данная работа сделана при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований.

Литература

1. H. Akamatsu and H. Inokuchi, J. Chem. Phys. **18**, 810 (1950); H. Akamatsu, H. Inokuchi, and Y. Matsunaga, Nature **173**, 168 (1954).
2. D. Jerome, A. Mazaud, M. Ribault, and K. Bechgaard, J. Phys. Lett. **41**, L95 (1980); K. Bechgaard, C. S. Jacobsen, K. Mortensen et al., Sol. St. Comm. **33**, 1119 (1980).
3. Э. Б. Ягубский, И. Ф. Щеголев, В. Н. Лаухин и др., Письма в ЖЭТФ **39**, 12 (1984); В. Ф. Каминский, Т. Г. Прохорова, Р. П. Шибаева и др., Письма в ЖЭТФ **39**, 15 (1984).
4. H. Urayama, H. Yamochi, G. Saito et al., Chem. Lett. **1**, 55 (1988).
5. М. В. Карцовник, В. Н. Лаухин, В. И. Нижанковский, А. А. Игнатъев, Письма в ЖЭТФ **47**, 302 (1988); М. В. Карцовник, П. А. Кононович, В. Н. Лаухин, И. Ф. Щеголев, Письма в ЖЭТФ **48**, 498 (1988).

6. K. Murata, N. Toyota, Y. Honda et al., *J. Phys. Soc. Jap.* **57**, 1540 (1988).
7. D. Jerome, in *Organic Conductors*, ed. by J.-P. Farges, Marcel Dekker (1994), Ch. 10, p. 405.
8. K. Kanoda, Kotai Buzuri — *Solid State Physics* [in Japanese] **30**, 240 (1995).
9. T. Ishiguro and K. Yamaji, *Organic Superconductors*, Solid State Science Vol. 88, Springer-Verlag, Tokyo (1990).
10. Р. Б. Любовский, С. И. Песоцкий, А. Гилевский, Р. Н. Любовская, *ЖЭТФ* **107**, 1618 (1995).
11. L. N. Bulaevskii, *Adv. Phys.* **37**, 443 (1988).
12. N. Toyota, E. W. Fenton, T. Sasaki, and M. Tachiki, *Sol. St. Comm.* **72**, 859 (1989).
13. H. Kino and H. Fukuyama, *J. Phys. Soc. Jap.* **65**, 2158 (1996).
14. V. Ivanov and K. Kanoda, *Physica C* **268**, 205 (1996); *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **285**, 211 (1996).
15. V. A. Ivanov, *Physica C* **271**, 127 (1996).
16. V. Ivanov, K. Yakushi, and E. Ugolokova, *Physica C* **275**, 26 (1997).
17. Е. З. Кучинский, М. В. Садовский, М. А. Эркабаев, *ЖЭТФ* **104**, 3550 (1993).
18. R. Fehrenbacher and M. R. Norman, *Phys. Rev. B* **50**, 3495 (1994).
19. A. A. Abrikosov, *Physica C* **214**, 103 (1993).
20. L. A. Openov, V. F. Elesin, and A. V. Krasheninnikov, *Physica C* **275**, 53 (1996).
21. А. И. Посаженикова, М. В. Садовский, *Письма в ЖЭТФ* **63**, 347 (1996).
22. K. Oshima, T. Mori, H. Inokuchi et al., *Phys. Rev. B* **38**, 938 (1988).
23. Y. Hasegawa, P. Lederer, T. M. Rice et al., *Phys. Rev. Lett.* **63**, 907 (1989).
24. В. А. Москаленко, М. Е. Палистрант, В. М. Вакалюк, *УФН* **161**, 155 (1991).
25. А. А. Горбачевич, Ю. В. Копаев, *Письма в ЖЭТФ* **51**, 327 (1990).
26. K. Miyake, *Prog. Theor. Phys.* **69**, 1794 (1983).
27. M. Randeria, J.-M. Duan, and L.-Y. Shieh, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 981 (1989).
28. V. A. Ivanov, P. E. Kornilovich, and V. V. Bobryshev, *Physica C* **235-240**, 2369 (1994).
29. M. Yu. Kagan and T. M. Rice, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 3771 (1994).
30. R. Micnas, J. Ranninger, and S. Robaszkiewicz, *J. Phys. C* **21**, L145 (1988).
31. F. J. Ohkawa and H. Fukuyama, *J. Phys. Soc. Jap.* **53**, 4344 (1984).
32. C. Lacroix, C. Bastide, and A. da Rosa Simoes, *Physica B* **163**, 124 (1990).
33. *Superconductivity*, ed. by R. D. Parks, Plenum Press, New York-London (1981).
34. M. Frick and T. Schneider, *Z. Phys. B* **78**, 159 (1990).
35. M. Dressel, O. Klein, G. Grüner et al., *Phys. Rev. B* **50**, 13603 (1994).
36. M. Lang, N. Toyota and T. Sasaki, and H. Sato, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1443 (1992).
37. Y. Nakazawa and K. Kanoda, *Phys. Rev. B* **55**, 8670 (1997); *Physica C* **282-287**, 1897 (1997).
38. Б. Т. Гейликман, *УФН* **88**, 327 (1966).
39. Г. Е. Воловик, Л. П. Горьков, *Письма в ЖЭТФ* **61**, 1412 (1985).
40. Y. Hasegawa, *J. Phys. Soc. Jap.* **65**, 3131 (1996).
41. B. Andracka, G. R. Stewart, K. D. Carbon et al., *Phys. Rev. B* **42**, 9963 (1990).
42. Y. Nakazawa, A. Kawamoto, and K. Kanoda, *Phys. Rev. B* **52**, 12890 (1995).
43. T. Ichinomiya and K. Yamada, *J. Phys. Soc. Jap.* **65**, 1764 (1996).
44. S. M. de Soto, C. P. Slichter, A. M. Kini et al., *Phys. Rev. B* **52**, 10364 (1995).
45. H. Mayaffre, P. Wzietek, D. Jerome et al., *Phys. Rev. Lett.* **75**, 4122 (1995).
46. K. Kanoda, K. Miyagawa, A. Kawamoto, and Y. Nakazawa, *Phys. Rev. B* **54**, 76 (1996).
47. Ю. В. Копаев, Л. Р. Тагиров, *Письма в ЖЭТФ* **49**, 437 (1989).
48. K. A. Moler, D. J. Vaar, J. C. Urbach et al., *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2744 (1994).
49. T. Imai, T. Shimizu, H. Yasuoka et al., *J. Phys. Soc. Jap.* **57**, 2280 (1988).
50. Y. Kitaoka, S. Hiramatsu, Y. Konori et al., *Physica C* **153**, 83 (1988).
51. N. Bulut and D. J. Scalapino, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2898 (1991).
52. J. P. Lu, *Modern Phys. Lett. B* **6**, 547 (1992).
53. J. Caulfield, W. Lubczynski, F. L. Pratt et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 2911 (1994).
54. F. L. Pratt, J. Singleton, M. Kurmoto et al., in *The Physics and Chemistry of Organic Superconductors*, ed. by G. Saito and S. Kagoshima, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1990), p. 200.

55. A. Ugawa, G. Ojima, K. Yakushi, and H. Kuroda, *Phys. Rev. B* **38**, 5122 (1988).
56. M. V. Kartsovnik, G. Yu. Logvenov, H. Ito et al., *Phys. Rev. B* **52**, 15715 (1995).
57. T. Sasaki, H. Sato, and N. Toyota, *Physica C* **185-189**, 2687 (1991).
58. C.-P. Heidman, H. Müller, K. Biberacher et al., *Synth. Met.* **41-43**, 2029 (1991).
59. J. Wosnitza, G. W. Crabtree, H. H. Wang, et al., *Phys. Rev. B* **45**, 3018 (1992).
60. J. Caulfield, J. Singleton, F. L. Pratt et al., *Synth. Met.* **61**, 63 (1993).
61. T. Komatsu, N. Matsukawa, T. Inoue, and G. Saito, *J. Phys. Soc. Jap.* **65**, 1340 (1993).