

Спектральная функция и характер движения электрона проводимости в ориентационно разупорядоченном молекулярном кристалле

В. М. Локтев^{1,2}, С. Г. Шарапов^{1,3}, Х. Бек³

¹ *Институт теоретической физики им. Н. Н. Боголюбова НАН Украины
ул. Метрологическая, 14-б, г. Киев, 03143, Украина*

² *Национальный технический университет «КПИ», пр. Победы, 37, г. Киев, 03056, Украина
E-mail: vloktev@bitp.kiev.ua*

³ *Institut de Physique, Universite de Neuchatel, CH-2000 Neuchatel, Switzerland*

Статья поступила в редакцию 19 сентября 2001 г., после переработки 30 октября 2001 г.

Рассчитана спектральная функция лишней частицы (электрона, дырки), движущейся в молекулярном кристалле без дальнего ориентационного порядка. Показано, что спектральная функция в предположении об экспоненциальном (временном и пространственном) убывании корреляций между углами, определяющими направления осей молекул, резко изменяется при появлении беспорядка. Движение частицы превращается из когерентного в некогерентное (диффузионное), что качественно согласуется с результатами недавно проведенных μSR исследований подвижности электронов в $\beta\text{-N}_2$.

Розраховано спектральну функцію надлишкової частинки (електрона, дірки), що рухається у молекулярному кристалі без далекого орієнтаційного порядку. Показано, що спектральна функція в припущенні про експоненціальне (часове або просторове) спадання кореляцій між кутами, що визначають напрям осей молекул, різко змінюється при появі беспорядку. Рух частинки перетворюється з когерентного на некогерентний (дифузійний), що якісно узгоджується з результатами нещодавно проведених μSR досліджень рухливості електронів в $\beta\text{-N}_2$.

PACS: 72.20.-i, 72.80.Ng

1. Введение

В последние годы достаточно большую популярность и применение получил метод мюонной спиновой релаксации (μSR) исследования твердых тел, в котором измеряются спектральные и релаксационные характеристики мюонов μ^+ , а также образованных ими связанных состояний с электронами, или атомов мюония $\text{Mu} \equiv \mu^+e^-$ (см., например, обзор [1]). Время образования Mu при этом существенно определяется подвижностью электрона, которая в диэлектриках может различаться на несколько порядков. Соответствующее время задержки спин-резонансного сигнала от

Mu по отношению к сигналу от μ^+ , или замедленные образования мюония, фиксируется в магнитном поле, где спин атома Mu имеет свои, существенно отличные от спина μ^+ , частоту прецессии и скорость релаксации. Если подвижность электрона велика, то временная задержка сигнала от прецессирующего спина Mu мала и обычно не превышает (или меньше) 10^{-10} с; в противном случае (например, малая подвижность поляронов либо локализация электрона) она гораздо больше и достигает 10^{-6} с. Таким образом, появляется надежный и сравнительно прямой способ определения, с одной стороны, кинетических парамет-

ров движения (когерентное — некогерентное) квазичастиц, в том числе электронов*, в решетках, а с другой, — данных, позволяющих судить о степени и характере беспорядка в том или ином кристалле.

Особенно эффективным этот метод оказывается в диэлектрических средах, где плотность собственных электронов в зоне проводимости исчезающе мала, а плотность инжектированных в кристалл электронов не настолько велика, чтобы осложняющие одночастичный транспорт эффекты электрон-электронного взаимодействия давали сколько-нибудь заметный вклад и требовали учета. В этих условиях факторами, препятствующими свободному — когерентному — движению одиночного фермиона по кристаллу, являются его (кристалла) собственные возбуждения (фононы, либроны в молекулярных системах), дефекты, наконец, различные типы (статический или динамический) беспорядка. В частности, одним из примеров возникновения последнего в чистом (т.е. без специально введенных дефектов или примесей) кристалле может служить криокристалл азота N_2 , в котором при нормальном давлении и температуре $T_{\alpha\beta} \approx 35,6$ К происходит фазовое превращение I рода из низкотемпературной и полностью упорядоченной α -фазы (структура $P6_3/mmc$) в высокотемпературную пластическую β -фазу, где молекулы, сохраняя трансляционное упорядочение в гексагональную решетку $P6_3/mmc$, оказываются в то же время ориентационно разупорядоченными [2,3]. Поэтому если в α - N_2 можно говорить о либранах, их частотах и дисперсии [4–6], то характер и причина динамического беспорядка в β - N_2 , в котором молекулы N_2 совершают угловое вращательное движение, промежуточное между вполне стандартными либрациями относительно фиксированного по азиму-

тальному углу $\theta_\beta \approx 55^\circ$ ** направления и почти свободной прецессией по углу места ϕ в базисной плоскости, окончательно не установлены. Имеются лишь указания, что большой вклад в свободную энергию неупорядоченного состояния дает энтропия [8]. В целом, изучение β - N_2 на основе модельных парных потенциалов в приближении среднего поля [5–10] позволило определить основные параметры межмолекулярного взаимодействия, приводящие к корректному значению $T_{\alpha\beta}$, а также показать, что учет корреляций между парами вращающихся молекул (ротаторами) приводит к некоторому понижению свободной энергии системы***.

Подобное заключение чрезвычайно важно, ибо позволяет на феноменологическом уровне говорить не об ориентационном беспорядке, который, вообще говоря, трудно оправдать в полной мере в системе взаимодействующих молекул, а об отсутствии дальнего ориентационного порядка, что, как будет видно, допускает его описание с помощью ориентационной корреляционной функции, содержащей два физически очевидных параметра — длину ξ_{or} и время τ_{or} ориентационной корреляции.

По-видимому, первыми, кто провели измерения транспорта избыточных электронов в молекулярном кристалле, были Сторчак и др. [12], которые исследовали твердый раствор $Ag_x(N_2)_{1-x}$ в широком диапазоне составов по x . При достаточно больших концентрациях Ag (до 20–25%), когда этот раствор оказывается в состоянии ориентационного стекла, что подтверждается независимыми тепловыми [13] и структурными [14] данными, его μSR отклик резко изменяется. На этом основании в работе [12] был сделан, казалось бы, достаточно естественный вывод о том, что в исследуемой неупорядоченной среде

* Везде ниже мы используем термин электрон, подразумевая, однако, что это может быть и дырка, а также, вообще говоря, экситон малого радиуса.

** В принципе, экспериментальные данные (дифракция рентгеновских лучей, рассеяние нейтронов и т.д.) допускают интерпретацию и с точки зрения другой картины — статического беспорядка, в котором имеется 12 эквивалентных положений молекул N_2 в пространственной группе $P6_3/mmc$ с тем же углом θ_β между осью молекулы и осью C_6 кристалла [7]. В настоящее время, однако, более принятым все же считается динамический беспорядок с нескоррелированными вращениями молекул вокруг этой оси.

*** Уместно заметить, что учтенные в [8] корреляции между ближайшими в гексагональных плоскостях молекулами показали, что угол между последними должен составлять 180° . Представляется, однако, что с плоскостью, имеющей ось 6-го порядка, симметрично лучше согласуются «тройные» корреляции, т.е. корреляции с углом 120° между ближайшими соседями. Тогда подобная структура была бы аналогична 120° треугольной спиновой структуре β - O_2 , в которой тоже отсутствует дальний порядок [11]. Но исследование этого вопроса выходит за рамки данного сообщения.

$Ag_x(N_2)_{1-x}$ происходит локализация движущейся легкой частицы — электрона, аналогичная локализации диффундирующих примесонов в квантовых кристаллах (см. [1]). Необходимо, однако, заметить, что в упомянутых квантовых системах потенциал дефекта может быть сопоставим либо даже существенно (на несколько порядков величины, как в случае квантовой диффузии) превышать ширину зоны, которая в классических молекулярных кристаллах типа N_2 является значительно более широкой [3]. Кроме того, и это важно, в системах, подобных $Ag_x(N_2)_{1-x}$, где беспорядок не спонтанный, а обусловлен наличием примесной подсистемы, теряется не только ориентационная, но и, строго говоря, трансляционная симметрия. И *a priori* трудно сказать, потеря какой из них более существенно отражается на транспорте квантовой частицы. Тем более что, как известно [15,16], отсутствие дальнего структурного (или, что то же, трансляционного) порядка само по себе немедленно сказывается на динамической структурной функции низкоразмерных динамических решеток.

Из сказанного становится очевидным, что кристалл $\beta-N_2$ как пластическая криосистема может быть отнесен, в известном смысле, к прямо противоположному примеру: во-первых, в нем ориентационный беспорядок является спонтанным, ибо связан с внутренними (термодинамическими) причинами; во-вторых, он однороден, поскольку остается чистым и сохраняющим полную трансляционную инвариантность; наконец, в-третьих, его, без сомнения, $3D$ решетка в хорошем приближении может считаться слабоанизотропной.

В связи с этим возникает достаточно конкретная задача о движении электрона проводимости в ориентационно неупорядоченном молекулярном кристалле. Попытка ее решения, исходя из вида спектральной функции, характеризующей такое движение, предпринята в настоящей работе на примере криокристалла $\beta-N_2$.

2. Гамильтониан кристалла и корреляционная функция ориентаций

Прежде чем приступить к расчету спектральной функции кристалла, напомним, что молекула N_2 образуется из атомов N, имеющих внешнюю электронную конфигурацию $2s^2p^3$. При этом p_x -, p_y - и p_z -состояния p -оболочки формируют связывающие и антисвязывающие молекулярные орбитали так, что нижайшим состоянием молекулы N_2 оказывается $1\Sigma_g^+$, когда все внешние 6 электронов полностью заселяют первые из этих молеку-

лярных состояний. Тогда лишний электрон, поступающий в кристалл и делающий одну из молекул заряженной, может занимать любую, но, скорее, ту из антисвязывающих p -орбиталей (состояния $3\Sigma_u^-$, $5\Sigma_g^+$ и $7\Sigma_u^-$), зона сформированная которой будет наиболее широкой либо иметь наименьшую энергию. Тем самым энергетическая щель между соответствующей зоной проводящих состояний и основным состоянием диэлектрического кристалла, скорее всего, будет существенно меньше величины 10 эВ, которая указана в работе [12], где неявно предположено, что зона проводимости кристалла N_2 формируется из более высоколежащих $3s$ -состояний атомов N, т.е. находится в той области энергий, где кристалл дипольно поглощает. Но и величин $\approx 2-3$ эВ вполне достаточно, чтобы пренебречь наличием в этом кристалле тепловых электронов в зоне проводимости, полученной из антисвязывающих состояний молекулы N_2 .

Гамильтониан движущегося по кристаллу электрона в простейшем приближении может быть представлен в виде

$$H_{el} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{p}} \sum_{\sigma} t_{\mathbf{n}, \mathbf{n}+\mathbf{p}}(\theta_{\mathbf{n}}, \varphi_{\mathbf{n}}; \theta_{\mathbf{n}+\mathbf{p}}, \varphi_{\mathbf{n}+\mathbf{p}}) a_{\mathbf{n}\sigma}^+ a_{\mathbf{n}+\mathbf{p}\sigma}, \quad (1)$$

который в приближении сильной связи полностью адекватен молекулярным кристаллам [3]. В (1) $a_{\mathbf{n}\sigma}^+$ и $a_{\mathbf{n}+\mathbf{p}\sigma}$ — операторы рождения или уничтожения электрона со спином σ на ближайших молекулах \mathbf{n} и $\mathbf{n} + \mathbf{p}$, ориентация которых задается углами $\theta_{\mathbf{n}}, \varphi_{\mathbf{n}}$ и $\theta_{\mathbf{n}+\mathbf{p}}, \varphi_{\mathbf{n}+\mathbf{p}}$ соответственно; $t_{\mathbf{n}, \mathbf{n}+\mathbf{p}}(\theta_{\mathbf{n}}, \varphi_{\mathbf{n}}; \theta_{\mathbf{n}+\mathbf{p}}, \varphi_{\mathbf{n}+\mathbf{p}})$ — матричный элемент перескока электрона между этими молекулами. Зависимость $t_{\mathbf{n}, \mathbf{n}+\mathbf{p}}(\theta_{\mathbf{n}}, \varphi_{\mathbf{n}}; \theta_{\mathbf{n}+\mathbf{p}}, \varphi_{\mathbf{n}+\mathbf{p}})$ от углов поворота, в принципе, может быть произвольной, однако в $\beta-N_2$ имеется одно, отмеченное выше, существенное упрощение — дезориентация молекул N_2 в кристалле задается лишь углами места $\varphi_{\mathbf{n}}$, поскольку все азимутальные углы одинаковы: $\theta_{\mathbf{n}} = \theta_{\beta}$. Учет этого факта существенно упрощает расчет, так как делает функцию $t_{\mathbf{n}, \mathbf{n}+\mathbf{p}}(\theta_{\beta}; \varphi_{\mathbf{n}}; \varphi_{\mathbf{n}+\mathbf{p}})$ фактически двухпараметрической. Тогда переход от операторов $a_{\mathbf{n}\sigma}^+$ и $a_{\mathbf{n}\sigma}$, заданных в (1) в собственных осях квантования, в лабораторную систему эквивалентен, как нетрудно убедиться, их умножению на фазовые множители $\exp(\pm i\varphi_{\mathbf{n}})$, целиком обусловленные p -характером молекулярных состояний. Предполагая при этом, что углы $\varphi_{\mathbf{n}}$ и $\varphi_{\mathbf{n}+\mathbf{p}}$ ближайших соседних молекул в достаточной мере, как утверждается в [8], скоррелированы, пренебрежем

в гамильтониане H_{el} соответствующими градиентами, приведя его к стандартному виду:

$$H_{el} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \varepsilon(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}\sigma}^+ a_{\mathbf{k}\sigma}, \quad (2)$$

где в приближении эффективной массы и пренебрежении слабой анизотропией гексагональной решетки $\beta\text{-N}_2$ $\varepsilon(\mathbf{k}) \equiv t(\mathbf{k}, \theta_\beta) \approx \mathbf{k}^2/2m^*$, где \mathbf{k} и m^* — волновой вектор и эффективная масса движущейся в кристалле заряженной частицы.

Дисперсия $\varepsilon(\mathbf{k})$ есть не что иное, как отсчитанная от дна зоны проводимости кинетическая энергия электрона в кристаллической решетке (в частности, $\alpha\text{-N}_2$) с дальним трансляционным и ориентационным порядками. Если по какой-то причине один из них (в случае $\beta\text{-N}_2$ — ориентационный) отсутствует, то вычислить в явном виде зависимость $\varepsilon(\mathbf{k})$ становится практически невозможным. Можно, однако, найти спектральную функцию, которая соответствует плотности состояний электрона в зоне проводимости этой среды. Для этого необходимо рассчитать мацубаровскую функцию Грина

$$\begin{aligned} G(\mathbf{n}, \tau) &= -G(\mathbf{n}, \tau + \beta) = \\ &= - \langle a_{\mathbf{n}\sigma}(\tau) e^{i\varphi_{\mathbf{n}}(\tau)} a_{\mathbf{0}\sigma}^+ e^{-i\varphi_{\mathbf{0}}(0)} \rangle \approx G^{(0)}(\mathbf{n}, \tau) D_{or}(\mathbf{n}, \tau), \end{aligned} \quad (3)$$

в которой

$$G^{(0)}(\mathbf{n}, \tau) = - \langle a_{\mathbf{n}\sigma}(\tau) a_{\mathbf{n}\sigma}^+ \rangle \quad (4)$$

— функция Грина электрона в идеальном кристалле, τ — мнимое время, $\beta \equiv 1/T$, а

$$D_{or}(\mathbf{n}, \tau) = \langle e^{i\varphi_{\mathbf{n}}(\tau)} e^{-i\varphi_{\mathbf{0}}(0)} \rangle \quad (5)$$

— корреляционная функция ориентаций, или углов, чей вид должен подбираться из физических соображений. Запись (3) отражает тот факт, что рождение или уничтожение электрона на какой-либо молекуле с произвольной по углу φ ориентацией соответствует состояниям, заданным в собственной (т.е. связанной с этой молекулой и ее осью) системе координат, и так же, как и в случае гамильтониана, необходим переход в лабораторную систему, сводящийся для p -функций к соответствующим фазовым множителям. В отличие, однако, от оператора Гамильтона (2), где прямым перескоком электрона связаны лишь ближайшие молекулы, ориентации которых близки, расстояние $|\mathbf{n}|$ между соответствующими углами в (5) произвольно, так что разность $\varphi_{\mathbf{n}} - \varphi_{\mathbf{0}}$ может

быть любой от 0 до 2π . Отметим также, что использованная в (3) факторизация соответствует длинноволновому приближению, принятому при получении (2), или пренебрежению слагаемыми, описывающими непосредственное рассеяние электрона на флуктуациях ориентаций, и что функция $G(\mathbf{n}, \tau)$, как и $\varepsilon(\mathbf{k})$, не зависит от переменной σ ввиду отсутствия каких-либо спиновых взаимодействий. Существенно, что малость градиентов характеризует лишь плавность пространственного изменения углов $\varphi_{\mathbf{n}}$, а также, вообще говоря, и $\theta_{\mathbf{n}}$; при этом энергия и импульс электрона могут быть любыми (в пределах, разумеется, зон проводимости и Бриллюэна). Использование же простейшего закона дисперсии не является принципиальным и обусловлено в основном возможностью проведения расчета в аналитическом виде.

Записывая теперь для (3) частотно-импульсное представление, нетрудно получить выражение в виде свертки

$$\begin{aligned} G(\mathbf{k}, i\omega_n) &= \\ &= T \sum_{m=-\infty}^{\infty} \int \frac{d^3p}{(2\pi)^3} G^{(0)}(\mathbf{p}, i\omega_m) D_{or}(\mathbf{k} - \mathbf{p}, i\omega_n - i\omega_m), \end{aligned} \quad (6)$$

где

$$G^{(0)}(\mathbf{k}, i\omega_n) = \frac{1}{i\omega_n - \varepsilon(\mathbf{k})} \quad (7)$$

— фурье-образ корреляционной функции (4) с мацубаровскими ферми-частотами $\omega_n = \pi T(2n + 1)$ и

$$D_{or}(\mathbf{q}, i\Omega_n) = \int_0^\beta d\tau \sum_{\mathbf{n} \neq 0} e^{i\Omega_n \tau - i\mathbf{q}\mathbf{n}} D_{or}(\mathbf{n}, \tau) \quad (8)$$

— фурье-образ корреляционной функции (5), в котором $\Omega_n = 2\pi Tn$ — мацубаровские бозе-частоты.

Если вид функции $G^{(0)}(\mathbf{n}, \tau)$ может быть прямо восстановлен по известному для него фурье-представлению (например, (7)), то функция $D_{or}(\mathbf{n}, \tau)$ должна быть, как отмечалось выше, задана. Ее пространственно-временное поведение определяется видом межмолекулярного взаимодействия, в которое даже для такой сравнительно простой молекулы, как N_2 в основном состоянии, дают вклад несколько различных составляющих [3-10]. Очевидно, расчет этой функции для подсистемы ротаторов при конечной температуре представляет собой отдельную и, вообще говоря, трудоем-

кую задачу. Поэтому, интересуясь лишь общим поведением спектральных характеристик электрона, выберем ее в достаточно общем и простом виде, удовлетворяющем принципу ослабления корреляций и асимптотическому поведению на больших расстояниях в 3D системах [17]:

$$D_{\text{ор}}(\mathbf{n}) = \frac{r_0}{|\mathbf{n}|} e^{-|\mathbf{n}|/\xi_{\text{ор}}} \quad (9)$$

Функция (9), содержащая параметр r_0 размерности длины, равный по порядку межмолекулярному расстоянию, приведена для статического случая, когда ослабление, соответствующее радиусу $\xi_{\text{ор}}$ ориентационных корреляций, происходит в пространстве. Несомненно, $\xi_{\text{ор}}$ есть функция T , вид которой зависит от ряда факторов (взаимодействий, размерности пространства). Они, как правило, приводят к тому, что $\xi_{\text{ор}}$ является убывающей функцией T . Ее конкретный вид установлен лишь для нескольких физических ситуаций, в частности, для высокотемпературной фазы в переходе Березинского – Костерлица – Таулесса [18]. В исследуемом случае α - β -переход в твердом азоте является фазовым превращением I рода, в связи с чем поведение $\xi_{\text{ор}}$, с необходимостью отвечая условию $d\xi_{\text{ор}}(T)/dT < 0$, вряд ли проявляет критическое поведение при приближении к $T_{\alpha\beta}$, и возникающая после перехода β -фаза, по-видимому, сразу может характеризоваться конечной и плавно убывающей с ростом T величиной $\xi_{\text{ор}}(T)$, которая по сути и является единственным физическим параметром, характеризующим неупорядоченную ориентационную подсистему β -N₂ в случае статического беспорядка.

Фурье-образ (8) для коррелятора (9) (а по сути – экранированного кулоновского потенциала) имеет стандартный вид:

$$D_{\text{ор}}(\mathbf{q}, i\Omega_n) = \frac{\delta_{n0}}{T} \frac{4\pi r_0}{\mathbf{q}^2 + \xi_{\text{ор}}^{-2}} \quad (10)$$

Следуя [19,20], можно обобщить выражение (10), получив для коррелятора $D_{\text{ор}}(\mathbf{r}, t)$ пространственно-временную форму, опираясь на его заданное частотно-импульсное представление. Действительно, пусть оно имеет вид

$$D_{\text{ор}}(\mathbf{q}, i\Omega_n) = \frac{4\pi c^2}{T[c^2\mathbf{q}^2 + c^2\xi_{\text{ор}}^{-2} + \Omega_n^2 + 2\tau_{\text{ор}}^{-1}|\Omega_n|]} \quad (11)$$

в котором c – константа размерности скорости, а $\tau_{\text{ор}}$ – характерное время, описывающее, как будет видно, скорость убывания ориентационных

корреляций. Тогда, делая для (11) обратное фурье-преобразование по частотам, получаем выражение для запаздывающей функции Грина, временная часть которой может быть записана следующим образом:

$$D_{\text{ор}}^R(\mathbf{q}, t \gg \tau_{\text{ор}}) \sim \begin{cases} \exp(-t/\tau_{\text{ор}}), & c^2q^2 > \tau_{\text{ор}}^{-2} - c^2\xi_{\text{ор}}^{-2}; \\ \exp(-t/\tilde{\tau}_{\text{ор}}), & c^2q^2 < \tau_{\text{ор}}^{-2} - c^2\xi_{\text{ор}}^{-2}, \end{cases} \quad (12)$$

где $\tilde{\tau}_{\text{ор}}^{-1} \equiv \tau_{\text{ор}}^{-1} - \sqrt{\tau_{\text{ор}}^{-2} - c^2(\mathbf{q}^2 + \xi_{\text{ор}}^{-2})}$ (> 0). Отметим, что в обоих случаях выражение, полученное для $D_{\text{ор}}^R(\mathbf{q}, t)$, согласуется с предлагавшимся ранее коррелятором

$$D_{\text{ор}}^R(\mathbf{r}, t) = \left(\frac{r_0}{r}\right)^{T/2\pi J} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{ор}}(T)} - \frac{r}{\xi_{\text{ор}}(T)}\right), \quad (13)$$

который описывает пространственно-временное поведение корреляций углов в спиновой 2D XY-модели [21] (J – константа, связанная с обменным взаимодействием). В то же время следует обратить внимание, что формулы (12) и (13) физически не тождественны, поскольку, как следует из (12), определяемая ими скорость распада корреляций зависит от волнового вектора. В частности, она минимальна для $\mathbf{q} = 0$ и достигает максимального значения $\tau_{\text{ор}}^{-1}$, когда $c^2q^2 > \tau_{\text{ор}}^{-2} - c^2\xi_{\text{ор}}^{-2}$. Такое поведение, возможно, свидетельствует, что на больших $|\mathbf{n}|$ ориентации настолько независимы, что их корреляции уже не «ощущают» каких бы то ни было возбуждений среды, энергия которых зависит от \mathbf{q} . В этом смысле предложенная феноменологическая форма (11) является наиболее общей независимо от конкретного спектра возбуждений неупорядоченной ориентационной подсистемы молекулярной среды. Кроме того, феноменологические параметры $\xi_{\text{ор}}$ и $\tau_{\text{ор}}$, имеющие простое физическое содержание, не могут быть, строго говоря, полностью произвольными, и, например, в теории критических явлений между ними имеется связь: когда $T \rightarrow T_c + 0$, то и $\xi_{\text{ор}} \rightarrow \infty$, и $\tau_{\text{ор}} \rightarrow \infty$ [21]. Мы же, рассматривая случай перехода I рода, будем предполагать эти параметры независимыми. Заметим, наконец, что наибольший вклад в свертку (6) вносит член с $n = m$, который и представляет собой вклад от статического коррелятора. Другими словами, именно пространственное ослабление статических угловых корреляций в первую очередь сказывается на движении электрона в кристалле без дальнего ориентационного порядка.

Последнее весьма существенно, так как речь идет о среде, в которой параметр ориентационного порядка равен нулю, а ее свойства могут быть заданы только корреляционной функцией (так называемое корреляционное упорядочение). Специфика $\beta\text{-N}_2$, отмечавшаяся выше и сильно облегчающая расчет, состоит в частичном сохранении порядка, или неизменности величин проекций молекул N_2 на ось C_3 кристалла. Это, однако, не отражается на характере его основного состояния, где полностью (если не считать корреляции) разупорядочены поперечные относительно оси C_3 проекции внутримолекулярных осей, а от температуры зависит не соответствующий азимутальный угол, а, главным образом, корреляционные длина и время.

Можно полагать, что после определения корреляционной функции в форме (13) специфика рассматриваемой системы, в известной мере, теряется и дальнейший расчет, так или иначе, относится к достаточно широкому классу сред, где движение частицы (или квазичастицы) происходит на неупорядоченном по какому-либо параметру фоне. Необходимым условием этого служит представимость функции Грина частицы в такой среде в факторизованном виде (3), что не всегда очевидно и требует проверки в каждом отдельном случае. Другое важное обстоятельство — возможность использования гамильтониана свободной частицы; в противном случае, длинноволновое приближение неприменимо, а опущенные в (2) процессы рассеяния требуют непосредственного учета.

3. Различные случаи ориентационных корреляций

Спектральная функция электрона определяется следующим соотношением:

$$A(\mathbf{k}, \omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G(\mathbf{k}, \omega + i0), \quad (14)$$

где функция Грина определяется равенством (3); при этом

$$G(\mathbf{k}, i\omega_n) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{A(\mathbf{k}, \omega)}{i\omega_n - \omega} \quad (15)$$

и, соответственно,

$$G^{(0)}(\mathbf{p}, i\omega_n) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{A^{(0)}(\mathbf{p}, \omega)}{i\omega_n - \omega}. \quad (16)$$

Таким же образом определяется и спектральная функция

$$A_{\text{ор}}(\mathbf{q}, \Omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} D_{\text{ор}}(\mathbf{q}, \Omega + i0), \quad (17)$$

причем

$$D_{\text{ор}}(\mathbf{q}, i\Omega_n) = \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega \frac{A_{\text{ор}}(\mathbf{q}, \Omega)}{i\Omega_n - \Omega}. \quad (18)$$

Очевидно, что в ориентационно упорядоченной фазе спектральная функция электрона

$$A(\mathbf{k}, \omega) = A^{(0)}(\mathbf{k}, \omega) = \delta(\omega - \varepsilon(\mathbf{k})), \quad (19)$$

которая отличается от обычной (см. [22]) отсутствием химического потенциала в аргументе δ -функции. Последнее обусловлено рассмотрением лишь избыточных электронов в диэлектрике, при достаточно малой плотности которых поверхность Ферми не формируется.

Спектральная плотность, отвечающая (11), имеет вид

$$A_{\text{ор}}(\mathbf{q}, \Omega) = -\frac{8r_0 c^2}{T} \frac{\Omega \tau_{\text{ор}}^{-1}}{(\Omega^2 - c^2 \mathbf{q}^2 - c^2 \xi_{\text{ор}}^{-2})^2 + 4\Omega^2 \tau_{\text{ор}}^{-2}}. \quad (20)$$

Теперь, подставляя (16) и (18) в (6) и суммируя по мацубаровским частотам, приходим к окончательному выражению для (14), которое представляется интегралом

$$A(\mathbf{k}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dv \left[\frac{1}{1 + e^{v/T}} - \frac{1}{1 - e^{(v-\omega)/T}} \right] \times \int_{\text{BZ}} \frac{d^3 p}{(2\pi)^3} A^{(0)}(\mathbf{p}, v) A_{\text{ор}}(\mathbf{k}-\mathbf{p}, \omega-v), \quad (21)$$

где интегрирование по \mathbf{p} ограничено зоной Бриллюэна BZ. В приведенной форме выражение (21) включает как статический случай, для описания которого достаточно ограничиться коррелятором $D_{\text{ор}}(\mathbf{q}, i\Omega_n)$ в виде (10), так и динамический слу-

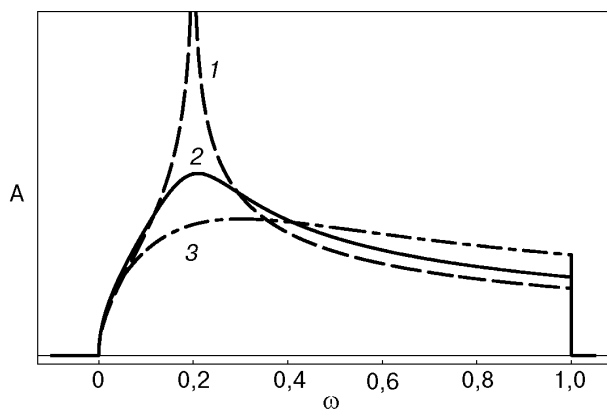


Рис. 1. Трансформация спектральной функции электрона $A(\mathbf{k}, \omega)$ в молекулярном кристалле при учете лишь статического ориентационного беспорядка для различных значений $\Omega_{\text{ор}}$, или $\xi_{\text{ор}} (\equiv 1/\sqrt{2m^* \Omega_{\text{ор}}})$: 1 – $\Omega_{\text{ор}} = 0$, или $\xi_{\text{ор}} = \infty$; 2 – $\Omega_{\text{ор}} = 10^{-3}$, или $\xi_{\text{ор}} = 31,6a$; 3 – $\Omega_{\text{ор}} = 10^{-2}$, или $\xi_{\text{ор}} = 10a$ ($a \sim r_0$ – постоянная решетки, частота ω задана в единицах ширины зоны проводимости, которая при численном счете положена равной $W = 1/(2m^* a^2)$ и отсчитывается от ее дна). Значение энергии $\mathbf{k}^2/2m^* = 0,2W$.

чай, описываемый формулой (11). В целях удобства рассмотрим эти случаи отдельно ввиду того обстоятельства, например, что первый из них – статический – допускает аналитическое изучение.

3.1. Статические ориентационные корреляции

Формальные вычисления в статическом случае аналогичны тем, что были сделаны и изложены в

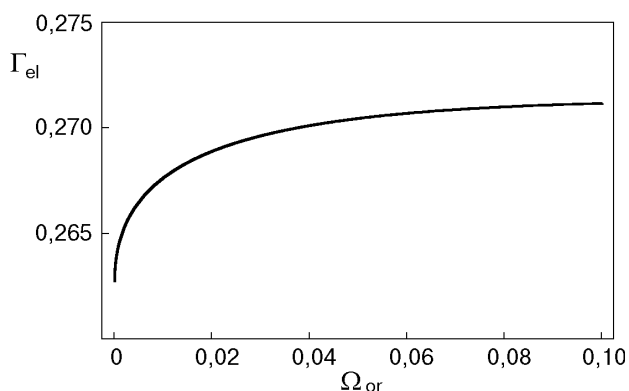


Рис. 2. Зависимость Γ_{el} от $\Omega_{\text{ор}} \equiv 1/(2m^* \xi_{\text{ор}}^2)$. Нормировка и значение $\mathbf{k}^2/2m^*$, как и на рис. 1.

работах [11,19] для 2D системы, поэтому здесь приведем лишь окончательный результат:

$$A(\mathbf{k}, \omega) = \frac{A_0}{2\sqrt{W}\epsilon(\mathbf{k})} \ln \frac{(\sqrt{\epsilon(\mathbf{k})} + \sqrt{\omega})^2 + \Omega_{\text{ор}}}{(\sqrt{\epsilon(\mathbf{k})} - \sqrt{\omega})^2 + \Omega_{\text{ор}}} \theta(\omega)\theta(W - \omega), \quad (22)$$

где $\Omega_{\text{ор}} \equiv 1/(2m^* \xi_{\text{ор}}^2)$ – характерная энергия, играющая роль щели, которая возникает в спектре длинноволновых корреляций ориентаций вследствие их экспоненциального убывания, $W \equiv 1/(2m^* r_0^2)$ – ширина зоны проводимости, $\theta(x)$ – ступенчатая функция. Константа A_0 , которая является функцией \mathbf{k} и $\Omega_{\text{ор}}$ в (22), выбирается таким образом, чтобы выполнялось соотношение [22]

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\omega A(\mathbf{k}, \omega) = 1. \quad (23)$$

Отметим также логарифмический характер спектральной функции (22) и то обстоятельство, что даже при $\xi_{\text{ор}} \rightarrow \infty$ она не переходит в $A^{(0)}(\mathbf{k}, \omega)$ из-за наличия «алгебраического» $1/|\mathbf{n}|$ множителя в корреляторе (9). Выражение для $A(\mathbf{k}, \omega)$ свидетельствует, что максимум спектральной функции формируется на энергиях $\omega \approx \epsilon(\mathbf{k})$, а его интенсивность $\sim \ln \xi_{\text{ор}}$, т.е. растет очень медленно. Из (22) также видно, что спектральная функция для случая статических корреляций равна нулю в областях как ниже дна, так и выше потолка зоны проводимости, что обеспечивается θ -функциями. Примеры явного вида функции $A(\mathbf{k}, \omega)$ для разных значений корреляционной длины показаны на рис. 1, из которого следует сколь быстро с уменьшением $\xi_{\text{ор}}$ спектральная функция становится практически независимой от энергии ω . На рис. 2 мы приводим ширину Γ_{el} распределения спектральной плотности в зависимости от $\xi_{\text{ор}}$; при этом сама Γ_{el} оценивалась из равенства $\Gamma_{\text{el}} = \sqrt{\langle \omega^2 \rangle - \langle \omega \rangle^2}$, где $\langle \omega \rangle$ и $\langle \omega^2 \rangle$ – первый и второй моменты функции $A(\mathbf{k}, \omega)$. Величина Γ_{el}^{-1} непосредственно задает время жизни электрона τ_{el} в состоянии с данной энергией, и чем меньше τ_{el} , тем быстрее свободное движение электрона превращается в некогерентное.

3.2. Динамические ориентационные корреляции

Случай динамических корреляций требует интегрирования выражения (21) со спектральной

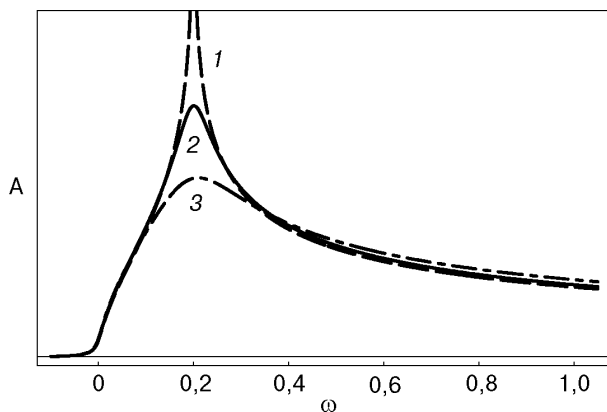


Рис. 3. Трансформация спектральной функции электрона $A(\mathbf{k}, \omega)$ в молекулярном кристалле при учете динамического ориентационного беспорядка для различных значений Ω_{or} , или $\xi_{or} (\equiv 1/\sqrt{2m^* \Omega_{or}})$: 1 — $\Omega_{or} = 0$, или $\xi_{or} = \infty$; 2 — $\Omega_{or} = 10^{-3}$, или $\xi_{or} = 31,6a$; 3 — $\Omega_{or} = 10^{-2}$, или $\xi_{or} = 10a$. Величина $\tau_{or}^{-1} = 0,05W$. Нормировка по ω и значение $k^2/2m^*$, как и на рис. 1.

плотностью (20) для коррелятора D_{or} . Выполняя интегрирование по импульсам*, приходим к окончательному результату

$$A(\mathbf{k}, \omega) =$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} dv \left[\frac{1}{1 + e^{(v+\omega)/T}} - \frac{1}{1 - e^{v/T}} \right] f(\mathbf{k}, \omega; v) \theta(\omega+v), \quad (24)$$

где использованы следующие обозначения:

$$f(\mathbf{k}, \omega; v) = \frac{A_0}{4\pi T} \frac{1}{\sqrt{W\epsilon(\mathbf{k})}} \left(\text{arctg} \frac{x_+ - a}{b} - \text{arctg} \frac{x_- - a}{b} \right); \quad (25)$$

$$a = \frac{\omega^2}{2mc^2} - \Omega_{or}; \quad b = \frac{\omega}{mc^2 \tau_{or}};$$

$$x_{\pm} = (\sqrt{\epsilon(\mathbf{k})} \pm \sqrt{\omega + v})^2.$$

Формула (24) интегрировалась численно, соответствующие кривые приведены на рис. 3, главное отличие которого от рис. 1 состоит в появле-

нии у спектральной функции длинноволнового (область $\omega < 0$) и коротковолнового ($\omega > W$) участков. Качественное же ее поведение соответствует статическому случаю в широком диапазоне значений времени корреляций τ_{or} . Подобная слабая зависимость спектральной функции от соответствующего времени релаксации характерна для всех подобных расчетов [11,20].

4. Обсуждение и заключительные замечания

Проведенные вычисления спектральной функции электрона проводимости в ориентационно разупорядоченной, но коррелированной среде показали большую чувствительность этой функции к появлению беспорядка. Будучи δ -образной в кристалле с дальним порядком, эта функция становится практически бесструктурной уже в случае корреляционной длины ξ_{or} , намного превышающей постоянную решетки. В такой ситуации о когерентном движении частицы говорить не приходится — оно превращается в диффузионное и по сути изотропное (если, разумеется, к кристаллу не приложено электрическое поле). Случайные блуждания частицы, которые, как известно [23], соответствуют ее диффузии по среде, препятствуют либо значительно уменьшают вероятность встречи такой частицы с другим объектом, как это имеет место в случае электрона и мюона в твердом β -азоте. Если такое изменение движения имеет место, то сигнал от связанного состояния — атома Ми — будет задерживаться либо вообще отсутствовать. Можно ли при этом однозначно ставить вопрос об андерсоновской локализации электрона? Она несомненно присутствует в примесных (особенно квантовых) кристаллах, где ей способствует сам потенциальный рельеф среды, который может иметь (см. [1]) барьеры, непреодолимые или сильно подавленные при туннелировании для частицы с определенной энергией. Но в том случае, когда примеси отсутствуют и среда в среднем трансляционно упорядочена, переход от когерентного (свободного) движения, характеризующегося определенным значением импульса, в некогерентное (диффузионное) не связан с явлением локализации как таковым, а есть следствие рассеяния на возмущениях (в рассмотренном выше примере — ориентационных) кристалла. Можно также заметить, что андерсоновская локализация свойствен-

* Поскольку оно выполняется первым, то обрезание на верхнем пределе не необходимо, вместо этого достаточно ввести обрезание при окончательном интегрировании по частоте v .

на системах с разбросом одночастичных уровней (диагональный беспорядок [24]); в β -N₂ физическая ситуация другая и случайность (либо разброс значений) характеризует кинетическое слагаемое. Казалось бы, что какова бы ни была его дисперсия, оно всегда должно «размазывать» частицу, хотя возникающие подобным путем протяженные состояния не будут характеризоваться определенным импульсом.

Таким образом, эксперименты [12] действительно дают основание заключить, что отсутствие дальнего порядка в кристаллах существенно влияет на транспортные характеристики (в частности, подвижность) избыточных частиц. Однако из полученных данных еще, по-видимому, не следует, что замедленное формирование мюония служит однозначным свидетельством локализации электронов в твердом диэлектрическом кристалле Ag_x(N₂)_{1-x}. Напомним, что молекулярные параметры атома Ag и молекулы N₂ близки [3]; с другой стороны, для внесенного в систему электрона (в отличие от легированных полупроводников либо допированных ВТСП систем) нейтральный примесный атом Ag не создает кулоновской ямы, могущей его захватить (локализовать). Поэтому процесс диффузии электрона будет продолжаться до тех пор, пока вероятность найти его в произвольной точке кристалла не станет независимой от координаты, но локализованным при этом электрон не будет. Если оценить ширину Γ_{el} спектрального распределения, то видно (см. рис. 2), что она практически равна $(0,25-0,27)W$, а время релаксации электрона $\tau_{el} \approx \Gamma_{el}^{-1}$. И коль скоро, как это обычно бывает в кристаллах [3], $W \sim 10^2-10^3$ см⁻¹, то это означает, что за время $\tau_{el} \sim 10^{-11}-10^{-12}$ с электрон потеряет когерентность. Его подвижность $\mu \sim \tau_{el}$ также становится при этом исключительно малой.

Тем не менее не вызывает сомнений, что μ SR изучение электронной проводимости кристаллов и ее зависимости от таких их характеристик, как ориентационный порядок/беспорядок, примесный состав, температура и т.п. открывают новые возможности как в исследовании отдельных, невзаимодействующих между собой квантовых частиц, так и свойств матриц, в которых они движутся.

Работа частично поддержана Швейцарским национальным научным фондом (SCOPE-project 7UKPJ062150.00/1 и грант 2000-061901.00/1). В. М. Л. благодарит А. П. Бродянского за кон-

сультацию по вопросу о структуре разупорядоченной фазы кристалла азота.

1. V. G. Storchak and V. N. Prokof'ev, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 929 (1998).
2. T. A. Scott, *Phys. Rep.* **27**, 89 (1976).
3. *Кристаллы*, Б. И. Веркин, А. Ф. Прихотыко (ред.), Наукова думка, Киев (1983).
4. A. P. J. Jansen, W. J. Briels, and A. P. van der Avoird, *J. Chem. Phys.* **81**, 3648 (1984).
5. A. P. van der Avoird, W. J. Briels, and A. P. J. Jansen, *J. Chem. Phys.* **81**, 3658 (1984).
6. W. J. Briels, A. P. J. Jansen, and A. P. van der Avoird, *J. Chem. Phys.* **81**, 4118 (1984).
7. J. C. Raich, N. C. Gillis, and T. R. Koehler, *J. Chem. Phys.* **61**, 1411 (1974).
8. A. P. J. Jansen, *J. Chem. Phys.* **88**, 1914 (1988).
9. V. V. Goldman and M. L. Klein, *J. Chem. Phys.* **64**, 1521 (1975).
10. P. V. Dunmore, *J. Low Temp. Phys.* **24**, 397 (1976).
11. В. М. Локтев, С. Г. Шарапов, *ФНТ* **26**, 1214 (2000).
12. V. G. Storchak, D. G. Eshchenko, J. H. Brewer, G. D. Morris, S. P. Cottrell, and S. F. J. Cox, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 166 (2000).
13. L. C. Ward, A. M. Saleh, and D. G. Haase, *Phys. Rev.* **B27**, 1832 (1983).
14. H. Klee and K. Knorr, *Phys. Rev.* **B43**, 8658 (1991).
15. H. J. Mikeska, *Solid State Communs.* **13**, 73 (1973).
16. F. Weling, A. Griffin, and M. Carrington, *Phys. Rev.* **B28**, 5296 (1983).
17. H. E. Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, Oxford University Press, Oxford (1987).
18. J. M. Kosterlitz, *J. Phys.* **C7**, 1046 (1974).
19. V. P. Gusynin, V. M. Loktev, and S. G. Sharapov, *ЖЭТФ* **117**, 1143 (2000).
20. V. P. Gusynin, V. M. Loktev, R. M. Quick, and S. G. Sharapov, *Preprint cond-mat/0007271; Physica C* (in press, 2002).
21. D. L. Huber, *Phys. Lett.* **A68**, 125 (1978).
22. A. A. Abrikosov, L. P. Gorkov, and I. E. Dzyaloshinski, *Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics*, Dover, New York (1975).
23. Ю. Б. Гайдидай, А. А. Сериков, *ТМФ* **27**, 242 (1976).
24. J. M. Ziman, *Models of Disorder*, Cambridge Univ. Press, London (1979).

**The spectral function and the nature of motion
of a conduction electron in orientationally
disordered molecular cryocrystal**

V. M. Loktev, S. G. Sharapov, and H. Beck

The spectral function of an excess particle (electron, hole) which moves in a molecular cryocrystal without long-range orientational

order is obtained. Assuming that the angle correlations decay exponentially (in time and space) it is shown that the spectral function changes abruptly with disordering appears. Thus, the particle movement transforms from coherent to incoherent (diffusive). This behavior is in qualitative agreement with the recent μ SR studies of electron mobility in β -N₂.