

дят в диэлектрич. состоянии при охлаждении, даже если при более высоких  $T$  они проявляли металлич. свойства (см. *Квазидномерные соединения*). Такие переходы металл — диэлектрик могут быть вызваны т. н. пайерлсовской неустойчивостью (см. *Пайерлсовский переход*), влиянием неизбежного беспорядка или достаточно сильным кулоновским отталкиванием электронов. Пайерлсовская неустойчивость присуща практически всем упорядоченным системам с сильной анизотропией одномерного типа. Если при высоких темп-рах молекулы расположены эквидистантно вдоль цепочки, то ниже темп-ры пайерлсовского перехода  $T_p$  они смещаются так, что на поверхности Ферми формируется энергетич. щель, делающая систему диэлектриком при  $T < T_p$  (рис. 2, б). Так, в TTF — TCNQ при  $T = 300$  K

проводимость  $\sigma$  вдоль цепочек примерно в 350 раз выше, чем в перпендикулярных направлениях. Рост  $\sigma$  (т. е. падение  $\rho$ ) при охлаждении продолжается до 60 K, но затем  $\sigma$  резко падает ( $\rho$  возрастает) из-за перехода Пайерлса (рис. 3). Беспорядок подавляет пайерлсовский пе-

ропия движения электронов в этом соединении меньше, чем в TTF — TCNQ, из-за большего перекрытия электронных орбиталей атомов Se молекул TSeT разных цепочек через анионы  $Cl^-$ . Пайерлсовский переход здесь происходит при более низкой темп-ре (24 K) и приводит не к диэлектрическому, а к полуметаллич. состоянию (см. *Полуметаллы*). При давлении выше 4,5 Kбар этот переход исчезает, и соединение остаётся металлом вплоть до  $T \sim 0,1$  K.

Уменьшение одномерного характера движения электронов было достигнуто также в солях Бекгарда  $(TMTSF)_2X$ . Здесь стопки молекул TMTSF образуют слои (рис. 4), и боковые атомы Se этих молекул обеспечивают перекрытие электронных волновых ф-ций соседних цепочек в слое благодаря их сближению на расстоянии, меньшее ван-дер-ваальсовых. При  $T = 300$  K проводимость вдоль стопок катионов (TMTSF) в кристаллах  $(TMTSF)_2ClO_4$  примерно в 25 раз выше, чем поперёк стопок в слое катионов, и в 500 раз выше, чем поперёк слоя катионов. Для кристаллов  $(TMTSF)_2X$  с линейными ( $SCN^-$ ) и октаэдрич. ( $BrO_4^-$ ,  $ReO_4^-$  и др.) анионами характерны структурные переходы с ориентац. упорядочением анионов при низких темп-рах, приводящие к диэлектрич. основному состоянию. Исключением оказывается лишь соединение с  $X = ClO_4^-$ , где после перехода сохраняется металлич. поведение со сверхпроводящим переходом при  $T_c = 1,3$  K. В солях с более симметричными октаэдрич. анионами типа  $PF_6^-$  упорядочение анионов не наблюдается, и в них обнаружены переходы металл—диэлектрик в состоянии с волнами спиновой плотности из-за сильного кулоновского отталкивания электронов

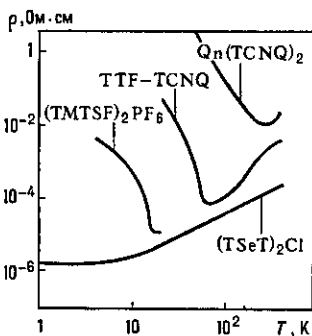


Рис. 3. Зависимость удельного сопротивления  $\rho$  от температуры  $T$  в органических кристаллах с переносом заряда.

реход, но сам он приводит к локализации электронов из-за действующего на них случайного потенциала (см. *Андерсоновская локализация*), и система опять становится диэлектрической при низких темп-рах. Такое поведение наблюдается в солях TCNQ с асимметричными катионами типа  $Q_n(TCNQ)_2$ . Здесь  $\rho$  слегка падает при охлаждении от 300 K до 240 K, но при дальнейшем понижении темп-ры  $\rho$  возрастает из-за локализации электронов в цепочке TCNQ под действием хаотич. потенциала случайно ориентированных катионов  $Q_n$ .

Пайерлсовская неустойчивость может быть подавлена в системах с двумерным или трёхмерным движением электронов, т. е. в кристаллах с достаточно сильным перекрытием электронных волновых функций разных цепочек. Именно на этом пути получены О. п. Впервые металлич. проводимость вплоть до самых низких  $T$  была достигнута в кристаллах  $(TSeT)_2Cl$ . Анизот-

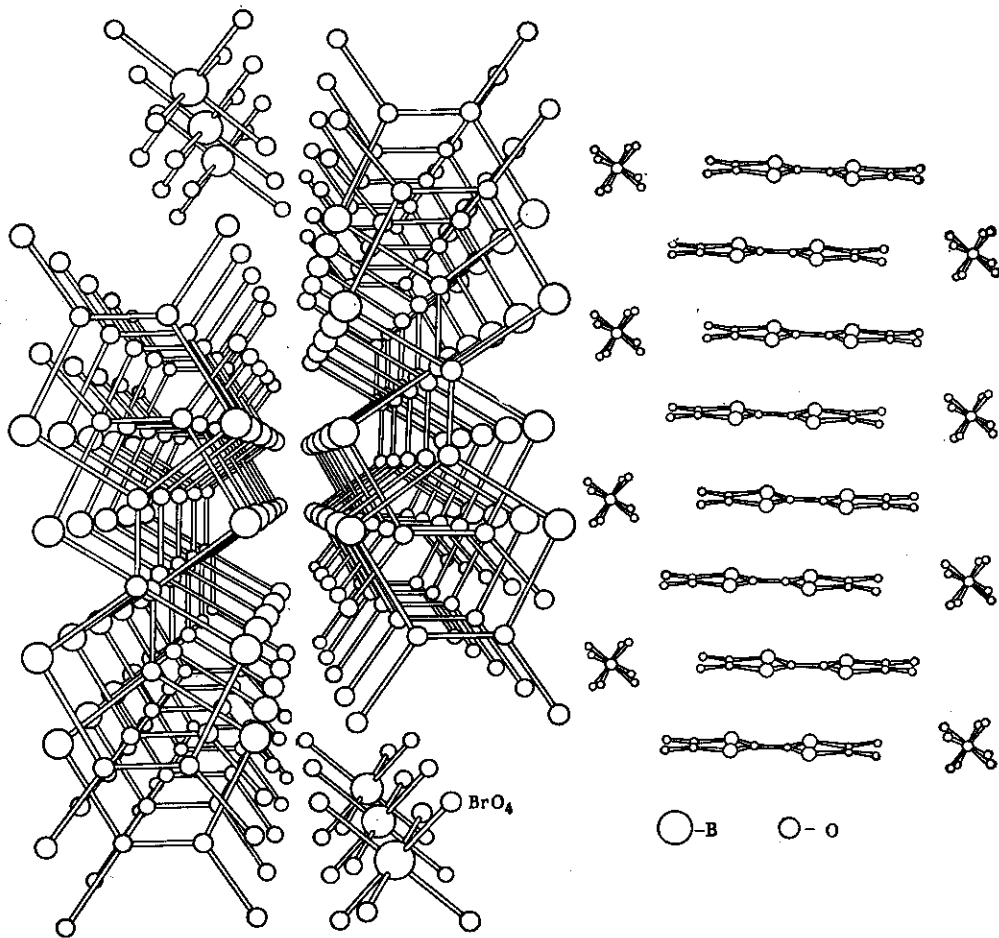


Рис. 4. Кристаллическая структура  $(TMTSF)_2BrO_4$ : вид вдоль стопок (слева) и перпендикулярно стопкам вдоль слоёв TMTSF (справа).