

Пайерлсовская неустойчивость в одномерном металле.

Оглавление

Электроны в периодическом потенциале. Модель слабой связи.....	1
Перестройка спектра при димеризации цепочки.....	4
Пайерлсовский переход при произвольном заполнении зоны проводимости.....	7
Случай двух и трёх измерений.....	8
Экспериментальные примеры пайерлсовской неустойчивости.....	9

Список литературы

- 1: Г.Б.Двайт, Таблицы интегралов и другие математические формулы, 1966
- 2: С.В.Зайцев-Зотов, Размерные эффекты в квазиодномерных проводниках с волной зарядовой плотности, УФН,174, 585 (2004)
- 3: Seiichi Kagoshima, Peierls Phase Transition, Japanese Journal of Applied Physics,20 (1617) (1981)

Электроны в периодическом потенциале. Модель слабой связи.

Рассмотрим модельный случай одномерного металла: цепочки атомов, каждый из которых отдаёт один электрон в «резервуар» электронов проводимости. Пусть атомы расположены эквидистантно на расстоянии a друг от друга. Электроны проводимости взаимодействуют с ионным остовом и друг с другом, что приводит к формированию периодического потенциала $V(x)=V(x+a)$. Рассмотрим этот потенциал как возмущение (это составляет содержание приближения слабой связи), сами электроны считаем свободными — таким образом рассматривается одночастичная задача.

Гамильтониан электрона в таком потенциале:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(x) .$$

Для свободного электрона решением уравнения Шредингера является плоская волна $\Psi = A e^{ikx}$, энергия определяется волновым вектором k : $E(k) = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$. Для цепочки конечной длины $L = Na$ (N - число атомов), возникнет дискретный спектр по k , определяемый периодическими (например) граничными условиями: $k_n = \frac{2\pi n}{L}$. То есть, на одно состояние в k -пространстве приходится интервал одномерного k -пространства $\Delta k = \frac{2\pi}{L}$. Так как электроны являются фермионами, то они заполняют (при нулевой температуре) все состояния внутри ферми-сферы, которая в одномерном случае является отрезком в k -пространстве между $-k_F$ и k_F . Фермиевский волновой вектор определяется числом имеющихся электронов:

$$N_e = 2 \cdot \left(\frac{2k_F}{2\pi/L} \right)$$

$$k_F = \frac{\pi}{2a} \frac{N_e}{N}$$

Для рассматриваемого модельного случая с одним электроном на атом $N_e = N$ и $k_F = \frac{\pi}{2a}$, то есть фермиевский волновой вектор оказывается в точности равен половине бриллюэновского. Поверхность Ферми состоит в одномерном случае из двух точек $\pm k_F$.

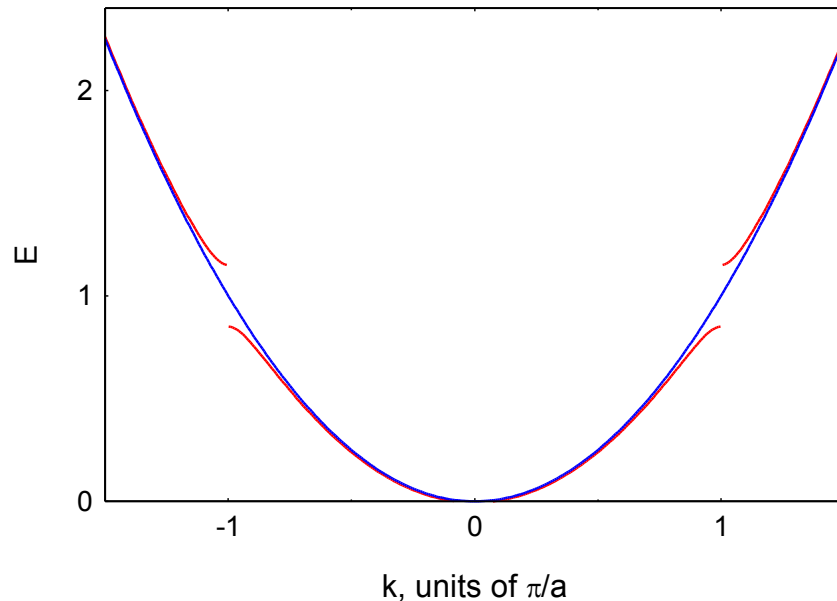


Рисунок 1: Спектр свободного электрона (синий) и спектр электрона в периодическом потенциале (красный).

Ищем эффект взаимодействия электронов с потенциалом $V(x)$ по теории возмущений. Матричный элемент оператора возмущения:

$$\langle k | \hat{V}(x) | k' \rangle = A A^* \int V(x) e^{i(k'-k)x} dx = V(k' - k)$$

Интеграл в выражении выше — это фурье-образ потенциала $V(x)$, который для периодической с периодом a функции содержит только гармоники на волновых векторах вида $k_n = \frac{2\pi n}{a} = nK$.

Разложение потенциала $V(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} V_n e^{iK_n x}$, в силу вещественности потенциала $V_n = V_{-n}^*$, в силу произвольности выбора нуля отсчёта энергии можно положить $V_0 = 0$.

Поправка к энергии первого порядка теории возмущений $\delta E^{(1)}(k) = \langle k | \hat{V} | k \rangle = V_0$ обращается в ноль в силу выбора нуля отсчёта $V_0 = 0$.

Поправки второго порядка имеют вид:

$$E_k^{(2)} = \sum_{k' \neq k} \frac{|V(k - k')|^2}{E_k^{(0)} - E_{k'}^{(0)}} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{|V_n|^2}{E_k^{(0)} - E_{k+Kn}^{(0)}} + \frac{|V_{-n}|^2}{E_k^{(0)} - E_{k-Kn}^{(0)}}.$$

Эти поправки имеют особенность¹ вблизи границ зоны Бриллюэна $k = \pm \frac{\pi}{a}(2l+1)$.
 Например, при $k = \frac{\pi}{a}$ во втором слагаемом при $n=1$ знаменатель обращается в ноль ($E^{(0)}(k) = E^{(0)}(-k)$).

Эта проблема связана с вырождением по энергии состояний на границе зоны Бриллюэна, делающим неприменимыми вычисления по теории возмущений для невырожденных состояний. Для решения этой задачи нужно диагонализировать матрицу гамильтониана с учётом возмущения. На границе зоны эта диагонализация соответствует первому порядку теории возмущений для вырожденного уровня. Несмотря на непрерывность спектра по волновому вектору, задача упрощается тем, что ненулевые матричные элементы возмущения есть только между состояниями, отличающимися на $k_n = \frac{2\pi n}{a} = Kn$, фрагмент этой матрицы имеет вид:

$$\begin{pmatrix} E^{(0)}(k-2K) & V_1 & V_2 & V_3 & V_4 \\ V_1^* & E^{(0)}(k-K) & V_1 & V_2 & V_3 \\ V_2^* & V_1^* & E^{(0)}(k) & V_1 & V_2 \\ V_3^* & V_2^* & V_1^* & E^{(0)}(k+K) & V_1 \\ V_4^* & V_3^* & V_2^* & V_1^* & E^{(0)}(k+2K) \end{pmatrix}$$

Обычно фурье-разложение кристаллического потенциала быстро затухает с ростом гармоник. Кроме того, как видно из вычисления поправки второго порядка, основной вклад вблизи границ зоны Бриллюэна дают состояния с волновыми векторами отличающимися на Kn . Тогда, например для окрестности точки $k = -\frac{\pi}{a}$ остаётся матрица 2×2 :

$$\begin{pmatrix} E^{(0)}(k) & V_1 \\ V_1^* & E^{(0)}(k+K) \end{pmatrix}.$$

Решая задачу на собственные значения, получаем квадратное уравнение:

$$\begin{aligned} \epsilon^2 - (E^{(0)}(k) + E^{(0)}(k+K))\epsilon + E^{(0)}(k)E^{(0)}(k+K) - |V_1|^2 &= 0 \\ \epsilon = \frac{1}{2} \left[E^{(0)}(k) + E^{(0)}(k+K) \pm \sqrt{(E^{(0)}(k) - E^{(0)}(k+K))^2 + 4|V_1|^2} \right] \end{aligned}$$

Полученный результат хорошо известен — в периодическом потенциале на границе зоны Бриллюэна происходит разрыв спектра с формированием разрешённых и запрещённых зон. Ширина запрещённой зоны в нашей модели равна $2|V_1|$. Вдали от границы зоны разложение этого выражения даст слагаемое $\frac{V_1^2}{E^{(0)}(k) - E^{(0)}(k+K)}$ из поправки, вычисленной по теории возмущений второго порядка. Отметим, что от перестройки спектра никак не изменятся наши рассуждения про объём в k -пространстве, приходящийся на один электрон. То есть, импульс Ферми из-за открытия щели на границе зоны Бриллюэна не изменится (а энергия Ферми, конечно, изменится).

¹ Знаменатель обращается в ноль и при $k = -k'$ в силу чётности $E(k)$, но при этом и числитель обращается в ноль при $k' \neq k + Kn$.

Напомним, что для наличия проводимости необходимо, чтобы в спектре электронов имелась частично заполненная зона. В противном случае приложение слабого электрического поля не сможет вызвать дрейф электронов, так как даже минимальное изменение распределения электронов по квазиимпульсам будет требовать конечного изменения энергии, определяемого щелью. В частности, в модельном случае одного электрона на атом первая зона оказывается заполненной ровно наполовину.

Перестройка спектра при димеризации цепочки.

Пусть теперь наша цепочка атомов димеризуется: атомы попарно сближаются (например, все чётные атомы немного смещаются к своим соседям справа). Эта деформация кристалла конечно приводит к потере упругой энергии пропорциональной квадрату смещения. Посмотрим, что при этом произойдёт с электронным спектром.

При удвоении периода цепочки изменится и пространственная периодичность потенциала — теперь он периодичен с периодом $2a$, соответственно зона Бриллюэна в k -пространстве сжимается вдвое. На качественном уровне видно, что (аналогично нашим рассуждениям выше) должна открыться щель на волновом векторе $\pm \frac{\pi}{2a} + \frac{\pi}{a}l$. При этом в модельном случае одного электрона на атом первая зона (которая в недимеризованной цепочке заполнена ровно на половину) оказывается заполнена *полностью* — то есть цепочка перестаёт быть металлом и становится диэлектриком. Также на качественном уровне видно, что при открытии щели энергия электронов в первой зоне уменьшается — то есть для электронного газа эта димеризация выгодна (рисунок 2).

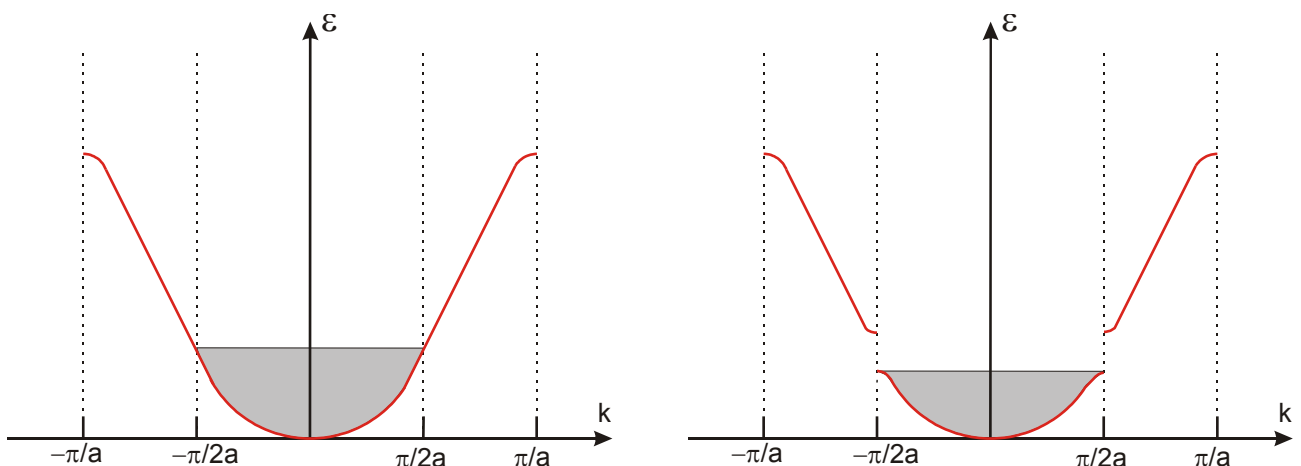


Рисунок 2: Схема заполнения электронных состояний до (слева) и после (справа) димеризации цепочек.

Вычислим этот выигрыш в энергии. Пусть V_d гармоника разложения потенциала с периодом $2a$. Ясно, что основной вклад в изменение энергии дадут состояния вблизи $\pm \frac{\pi}{2a}$ («глубокие» электронные состояния почти не изменятся). Рассмотрим для определённости точку $\frac{\pi}{2a}$. Так как при $T=0$ нас интересует только нижняя (полностью заполненная после димеризации) зона, энергия электронов вблизи края зоны:

$$\epsilon = \frac{1}{2} \left[E^{(0)}(k) + E^{(0)}\left(k - \frac{\pi}{a}\right) - \sqrt{\left(E^{(0)}(k) - E^{(0)}\left(k - \frac{\pi}{a}\right)\right)^2 + 4|V_d|^2} \right],$$

здесь под $E^{(0)}(k)$ подразумевается энергия электрона в недимеризованной цепочке. В интересующей нас окрестности точки $\frac{\pi}{2a}$ она может быть представлена линейной зависимостью:

$$\begin{aligned} E^{(0)}(k) &= a + b \left(k - \frac{\pi}{2a} \right) = a + b \delta \\ E^{(0)}\left(k - \frac{\pi}{a}\right) &= a - b \left(k - \frac{\pi}{a} + \frac{\pi}{2a} \right) = a - b \delta \end{aligned} ,$$

здесь $\delta = k - \frac{\pi}{2a}$ - отличие волнового вектора от границы зоны, в интересующей нас области $\delta < 0$. В модели свободных электронов невозмущённый димеризацией спектр совпадает со спектром свободного электрона и для коэффициентов a и b тогда можно записать: $a = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{2a} \right)^2 = \frac{\hbar^2}{8ma^2}$ и $b = \frac{\hbar^2}{m} \frac{\pi}{2a} = \frac{\hbar^2}{2\pi ma}$.

Соответственно, изменение энергии электрона с волновым вектором k при димеризации:

$$\Delta E(k) = E^{(0)}(k) - \epsilon(k) = b \delta + \sqrt{b^2 \delta^2 + |V_d|^2} .$$

Остаётся просуммировать это по всем электронам, что сводится к интегрированию:

$$\Delta E = 2 \cdot 2 \cdot \frac{L}{2\pi} \int_{-D}^0 \left(b \delta + \sqrt{b^2 \delta^2 + |V_d|^2} \right) d \delta ,$$

здесь множители 2 связаны с учётом второй границы зоны на $-\frac{\pi}{2a}$ и спином электрона, параметр обрезания D ограничивает область линейного приближения $E^{(0)}(k)$ (фактически, считаем что на большем удалении димеризация спектр электронов не изменила).

Этот интеграл может быть вычислен аналитически², но для получения ответа можно воспользоваться приближёнными соображениями. Мы предполагаем малость V_d . Тогда, за исключением малой окрестности нуля $D' \sim \frac{|V_d|}{b}$, дающей в интеграл малый вклад порядка

$$\frac{2L}{\pi} \frac{|V_d|^2}{b} ,$$

под корнем можно считать $b \delta \gg |V_d|$ и можно разложить корень под

интегралом, удерживая в ходе вычислений только логарифмически расходящуюся особенность:

$$\begin{aligned} \Delta E &\approx \frac{2L}{\pi} \int_{-D}^{-D'} \left(b \delta + |b \delta| \left(1 + \frac{|V_d|^2}{(b \delta)^2} \right) \right) d \delta \approx \frac{2L}{\pi} \int_{-D}^{-D'} \frac{|V_d|^2}{b | \delta |} d \delta = - \frac{2L}{\pi} \frac{|V_d|^2}{b} \cdot \ln \left(\frac{D}{D'} \right) \approx \\ &\approx - \frac{2L}{\pi} \frac{|V_d|^2}{b} \cdot \ln \left(\frac{bD}{|V_d|} \right) . \end{aligned}$$

Заметим, что потенциал V_d линеен по смещению³. Таким образом, при димеризации

2 По [1] (230.01) $\int \sqrt{x^2 + a^2} dx = \frac{x \sqrt{x^2 + a^2}}{2} + \frac{a^2}{2} \ln |x + \sqrt{x^2 + a^2}|$.

3 Линейность потенциала V_d по смещению достаточно очевидна. Приведём здесь некоторые подтверждающие соображения. Выберем произвольную пару ионов в недимеризованной цепочке и

цепочки проигрыш в потенциальной упругой энергии деформации решётки квадратичен по смещению, а выигрыш в кинетической энергии электронов из-за перестройки зоны пропорционален произведению квадрата смещения на его логарифм. Поэтому, *независимо от значений констант* (константы упругости, эффективной массы, периода решётки) при достаточно малом смещении выигрыш в кинетической энергии для одномерной цепочки окажется больше проигрыша в упругой энергии. Следовательно, одномерный проводник с одним электроном на атом (с заполненной наполовину зоной проводимости) оказывается всегда неустойчив к димеризации, причём этот переход сопровождается изменением проводящих свойств образца от металлических (в недимеризованной фазе) к изолирующим (в димеризованной). Эту неустойчивость называют пайерлсовской неустойчивостью, а сам переход с димеризацией цепочки — пайерлсовским переходом.

Можно также заметить, что при повышении температуры электроны будут попадать в состояния над ферми-поверхностью, то есть состояния с $k > k_F = \frac{\pi}{2a}$, энергия которых повышается при димеризации. Таким образом, выигрыш в энергии, вычисленный нами при нулевой температуре, будет уменьшаться и при некоторой температуре димеризация станет невыгодной — то есть должен возникнуть фазовый переход по температуре.

Отметим также, что искажение решётки при её димеризации нарушает трансляционную симметрию. Поэтому имеет место непрерывный фазовый переход, а величина деформации может рассматриваться как параметр порядка.

зафиксируем точку отсчёта в центре этой пары. В отсутствие димеризации очевидно $V_d=0$. Положительным будем считать смещение, если в выбранной паре ионы сближаются. Очевидно, что изменение электростатического потенциала в выбранной точке отсчёта меняет знак при смене знака смещения: так как эффект ближних ионов определяющий (помимо спада кулоновского потенциала дальние ионы экранируются полем других электронов), то при их сближении потенциал увеличивается, при их удалении — уменьшается. Это изменение очевидно линейно по смещению.

Пайерлсовский переход при произвольном заполнении зоны проводимости.

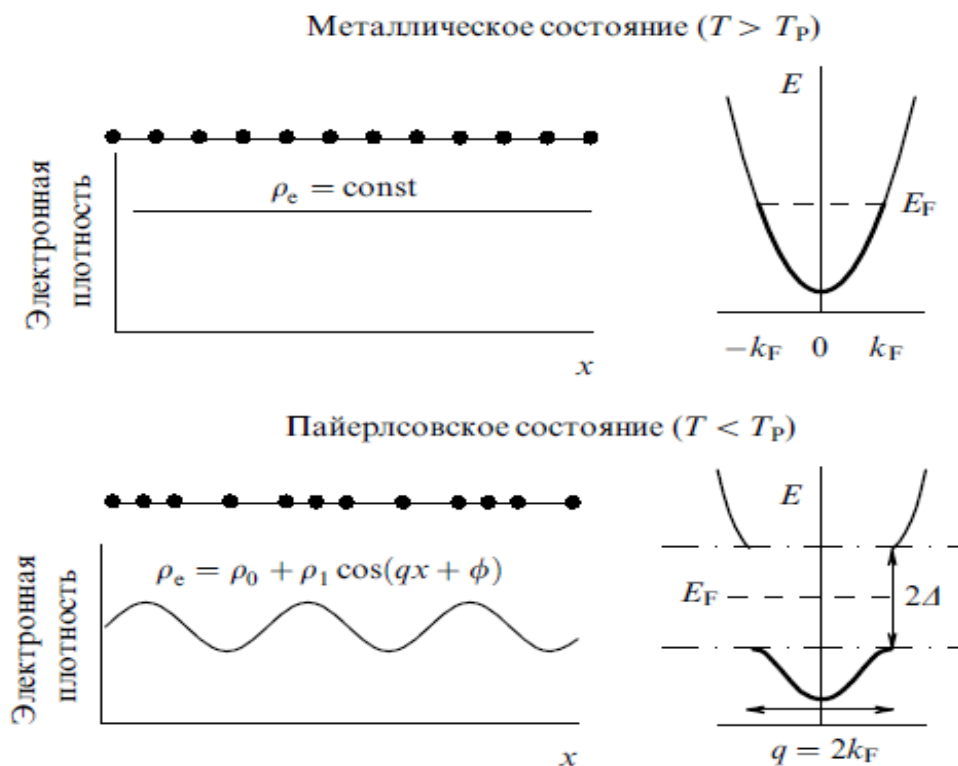


Рисунок 3: Формирование волны зарядовой плотности с волновым вектором q . Из статьи [2].

При заполнении зоны проводимости, отличном от половинного также возможен переход рассмотренного типа. При этом искажения решётки описываются законом типа $\Delta r_i = \delta \cdot \cos(q r_i)$ с волновым вектором $q = 2k_F$. При возникновении таких модуляций положения кристалла в потенциале взаимодействия электронов и ионов возникнет гармоника на волновом векторе q , учёт которой неизбежно приведёт к возникновению щели в спектре и к образованию полностью заполненной зоны.⁴ Выигрыш и проигрыш в энергии при этом оцениваются аналогично тому, как это было сделано в случае димеризации. Такой переход также называют образованием состояния с волной зарядовой плотности.

В металлическом состоянии электроны делокализованы и электронная плотность постоянна по образцу. В состоянии с волной зарядовой плотности электроны локализованы и плотность электронов имеет максимумы совпадающие с положением наибольшей концентрации ионов.

⁴ В случае димеризации волновой вектор формирующейся волны равен $\frac{\pi}{a}$. В более общем случае волна зарядовой плотности может иметь произвольный (в том числе и несоизмеримый) волновой вектор.

Случай двух и трёх измерений.

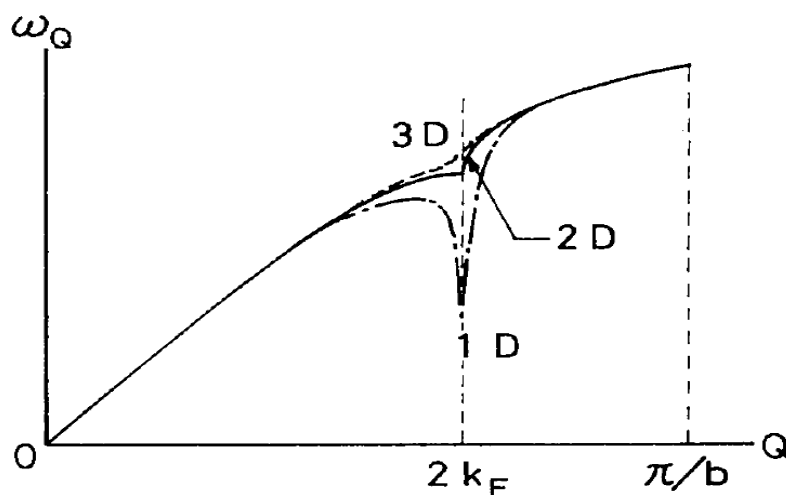


Рисунок 4: Схематическое изображение аномалии Кона фоннного спектра в случае разных размерностей пространства. Из работы [3].

Логарифмический выигрыш в энергии электронов в одномерном случае возникал из-за того, что ферми-поверхностью в одномерном случае является пара точек. Поэтому, понижение при димеризации энергии в одной паре точек ферми-поверхности приводило к понижению всего уровня энергии Ферми. В случае большего числа измерений это не так — граница возникающей после перестройки решётки зоны Бриллюэна может лишь «касаться» Ферми поверхности в счётном числе точек⁵. Отсюда уже качественно ясно, что перестройка спектра затронет лишь часть электронов и необходимо ожидать уменьшения выигрыша в энергии.

Точный анализ показывает, что в двумерном и в трёхмерном случаях оказывается неверно утверждение, что *при сколь угодно слабой* связи электронной и решёточной подсистем будет выгодна перестройка решётки с образованием состояния волны зарядовой плотности. Отсюда также следует, что в реальных кристаллах (неизбежно трёхмерных) с квазиодномерными проводящими подсистемами переход также может наблюдаться лишь при достаточно слабой связи между проводящими цепочками.

При этом, однако, некоторые следы от понижения энергии системы электронов при возможной димеризации прослеживаются в так называемой аномалии Кона — смягчении фоннного спектра (обычно продольных фононов) в металлах на удвоенном волновом векторе Ферми (рисунок 4). В одномерном случае в точке пайерлсовского перехода смягчение фоннной моды оказывается полным: частота зануляется на удвоенном фермиевском волновом векторе, что соответствует формированию статической структуры волны зарядовой плотности. В случае более высокой размерности имеется некоторая относительно небольшая особенность спектра в этой точке.

⁵ Речь идёт о «касании» исходной ферми-поверхности, известное требование о нормальности ферми-поверхности к границе зоны Бриллюэна приведет к некоторому искажению ферми-поверхности и появлению «перетяжек» между соседними ячейками обратной решётки.

Экспериментальные примеры пайерлсовской неустойчивости.

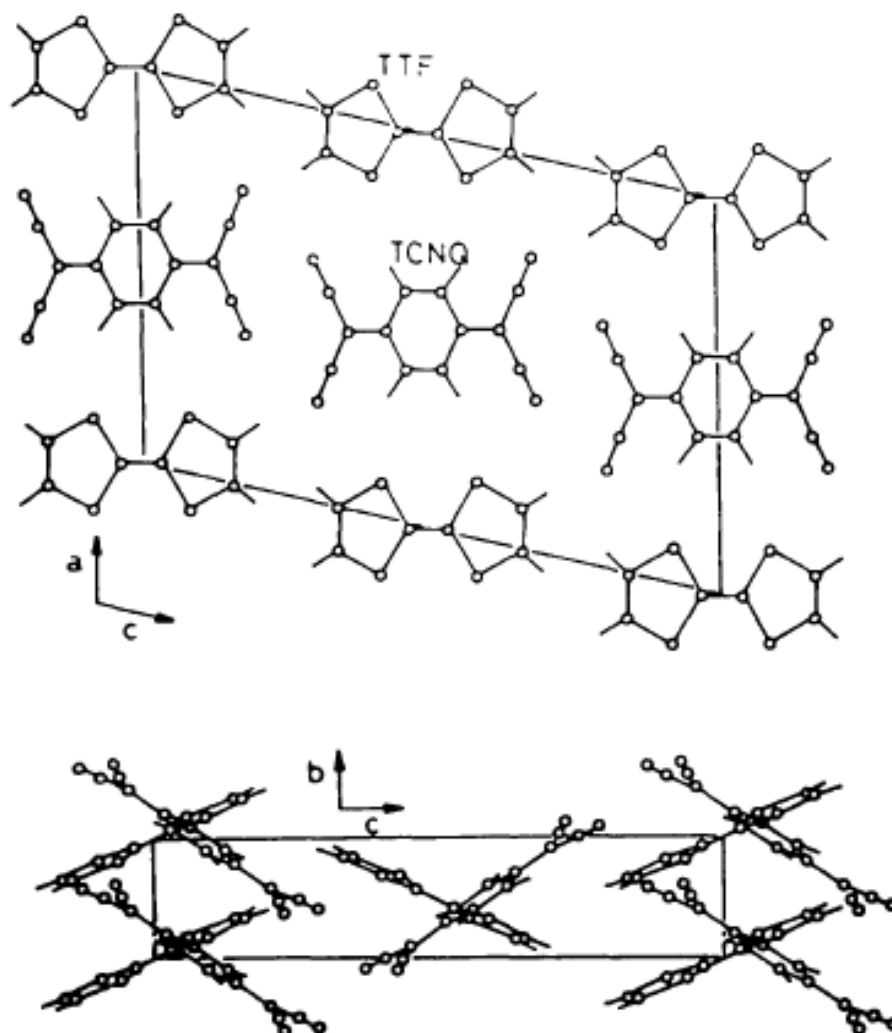


Рисунок 5: Кристаллическая структура TTF-TCNQ. Из работы [3].

Необходимо сразу отметить, что одномерный проводник по определению является плохим проводником — любой дефект приводит к формированию «обрыва провода». Тем не менее существует достаточное количество экспериментальных примеров квазиодномерных проводников, демонстрирующих пайерлсовский переход.

Наиболее известным примером является органическое соединение TTF-TCNQ (тетратиофулвален-тетрацианохинодиметанид). В этом соединении (рисунок 5) плоские молекулы TTF и TCNQ образуют «стопки» вдоль оси *b* кристалла. Каждая молекула имеет π -орбиталь, ориентированную нормально к её плоскости. Перекрытие этих орбиталей приводит к появлению проводимости вдоль оси *b*.

Связь между молекулами TTF и TCNQ приводит к тому, что на молекулах TCNQ образуется в среднем 0.59 электрона на молекулу, а на молекулах TTF — соответственно 0.59 дырки на молекулу. Проводимость в направлении *b* (вдоль «стопок» молекул) примерно в 100 раз лучше, чем в поперечном направлении [3].

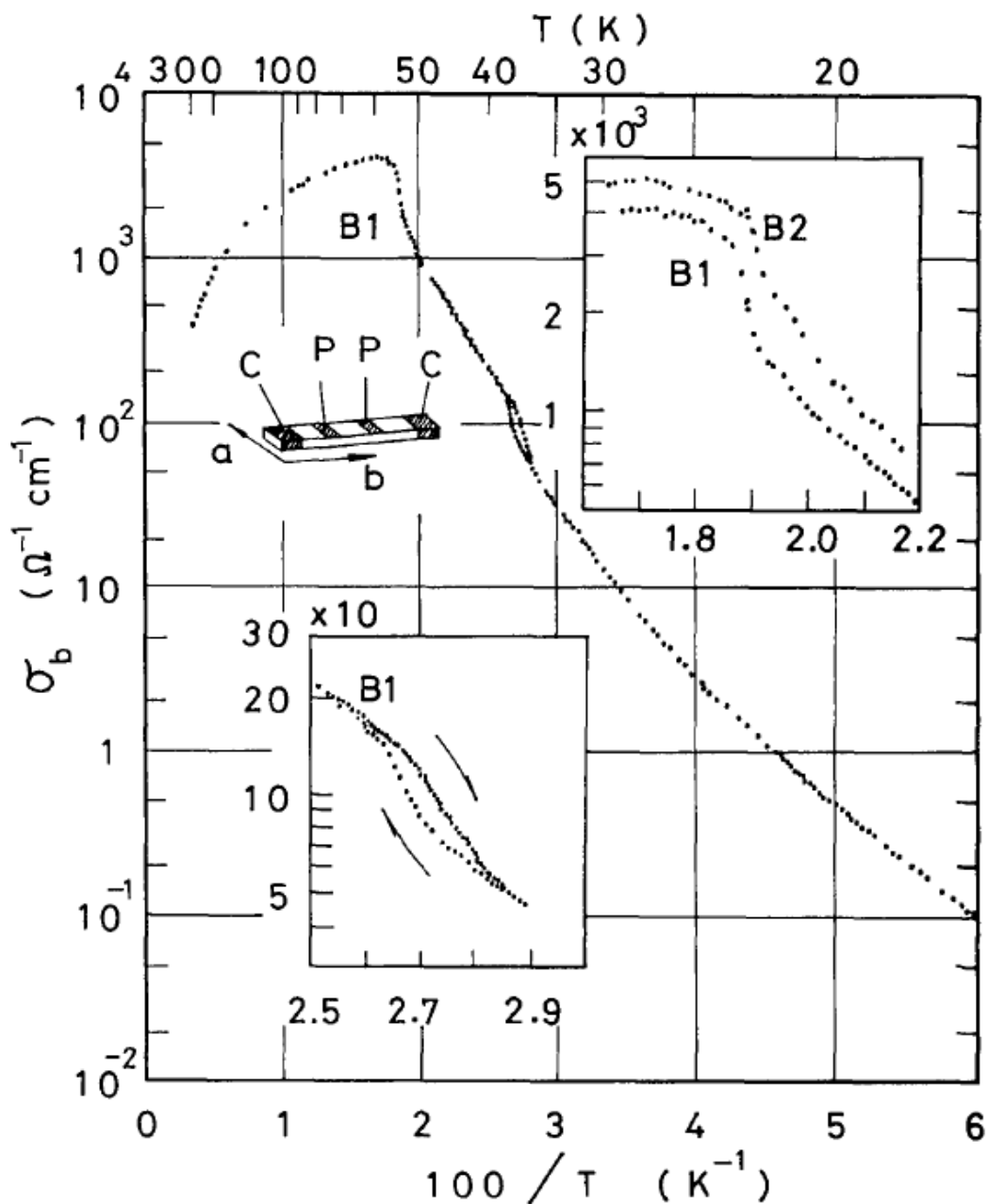


Рисунок 6: Зависимость проводимости TTF-TCNQ от температуры. Приведены результаты для двух образцов B1 и B2. Из работы [3].

Зависимость проводимости на постоянном токе от температуры представлена на рисунке 6. При температуре выше 60К проводимость растёт с понижением температуры, ожидаемо для металла. При дальнейшем понижении температуры наблюдается два скачкообразных понижения проводимости, связанных с последовательным формированием волны зарядовой плотности, связываемых с пайерлсовскими переходами в цепочках TCNQ (53К) и TTF (38К). Далее проводимость уменьшается по близкому к термоактивационному закону, что характерно для полупроводника.

Исследование фононного спектра при помощи неупругого рассеяния нейтронов позволило обнаружить коновскую аномалию, развивающуюся по мере понижения температуры (рисунок 7). Рентгеновская дифракция подтвердила возникновение искажений, соответствующих волновым векторам $2k_F$ и $4k_F$ (возникновение кратных гармоник $4k_F$ связано с негармоничностью искажений в реальном кристалле). Все эти данные соответствуют модели пайерлсовского перехода.

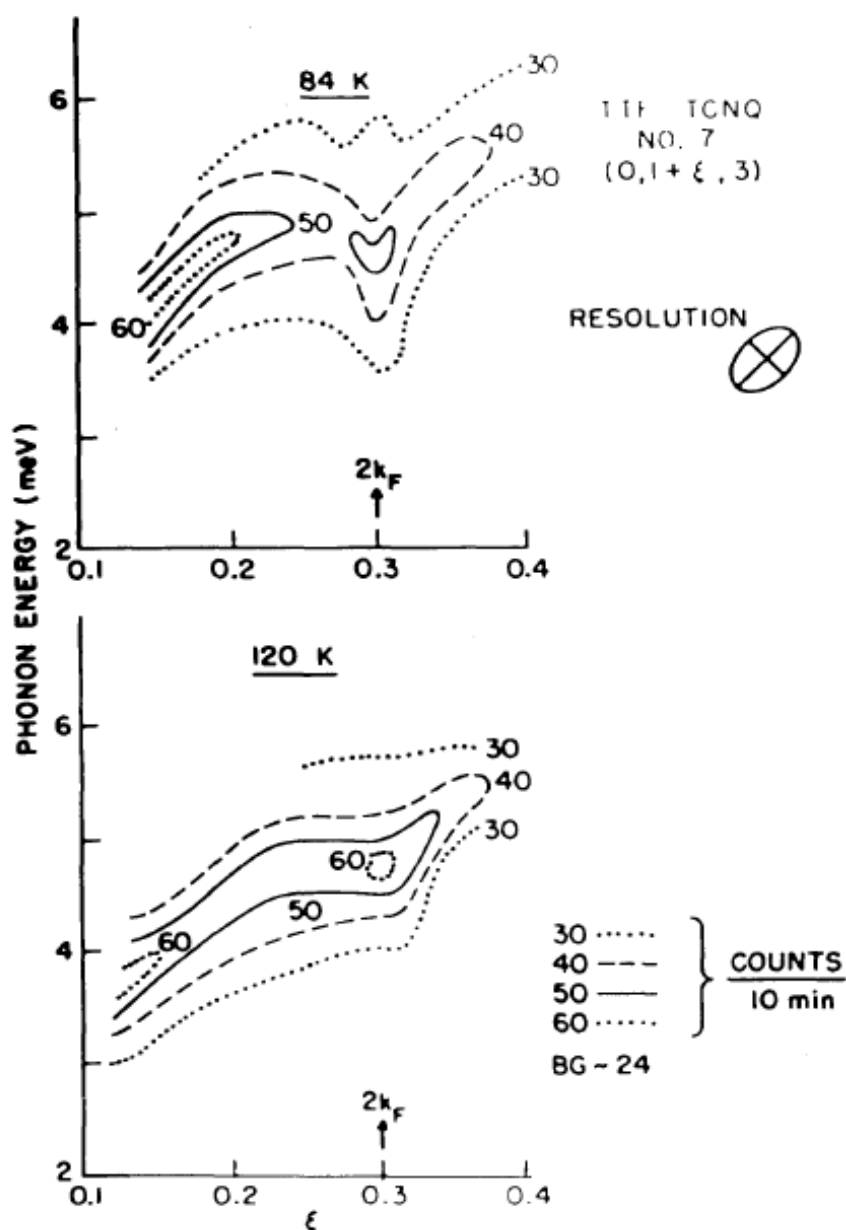


Рисунок 7: Коновская аномалия в TTF-TCNQ, по данным неупругого рассеяния нейтронов. Контурами с указанными рядом цифрами показаны линии «постоянной высоты» на карте интенсивности неупругого рассеяния нейтронов. Из работы [3].

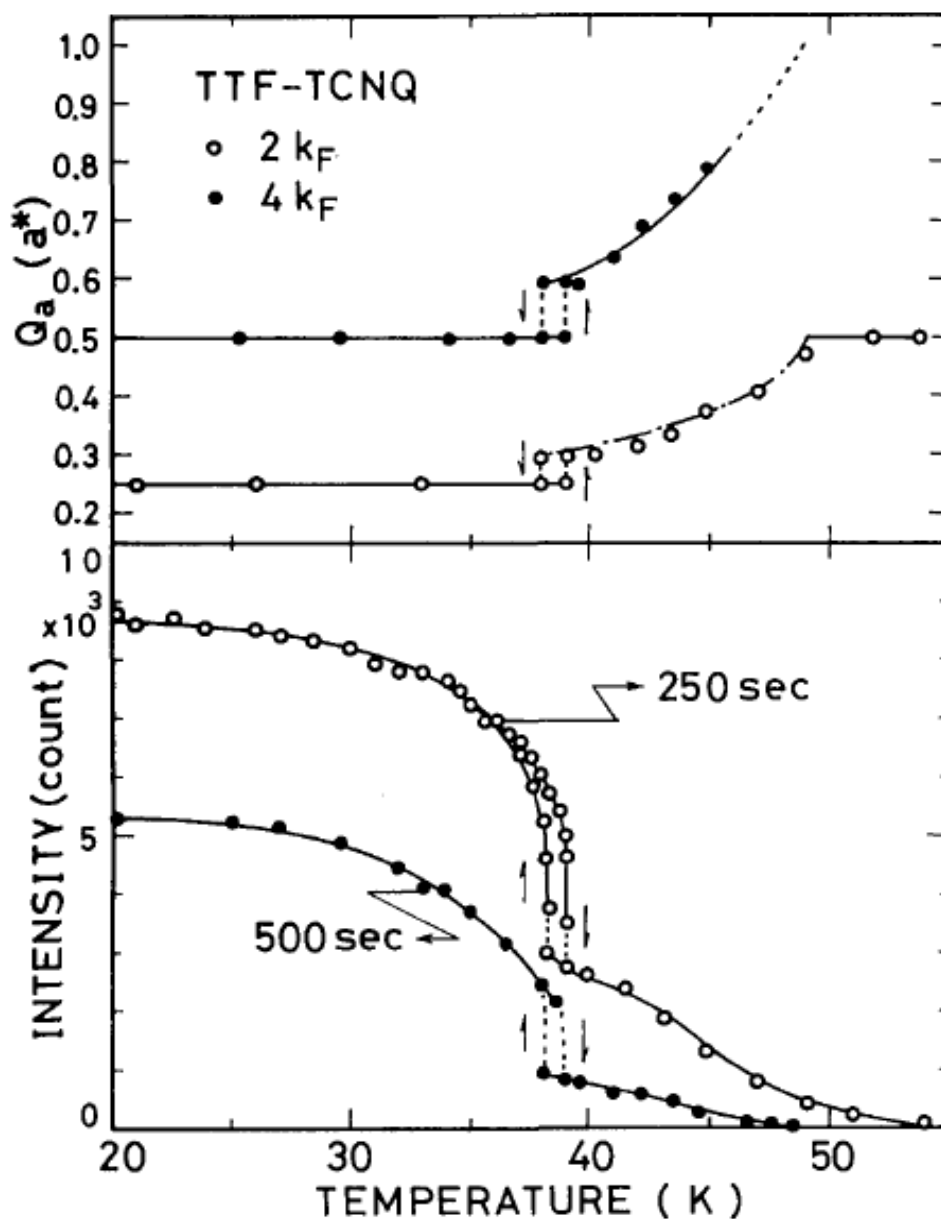


Рисунок 8: TTF-TCNQ. Зависимость поперечного волнового числа Q_a (сверху) и интенсивности связанного с волнами зарядовой плотности $2k_F$ и $4k_F$ рентгеновского рассеяния от температуры. Сплошными линиями показан результат модельного расчёта. Из работы [3].

Пайерлсовский переход наблюдался также в других органических проводниках родственной структуры и в некоторых неорганических соединениях [2]: TaS_3 (отношение продольной и поперечной проводимости 200, температура перехода 220K), $NbSe_3$ (отношение проводимостей 20, наблюдается два перехода при 145K и 59K, но даже при низкой температуре примерно 1/1000 от исходного числа электронов остаётся в состоянии с металлической проводимостью). Примеры температурных зависимостей сопротивления в этих соединениях представлены на рисунках 9, 10. Невоспроизводимость сопротивления и гистерезисные явления в фазе волны зарядовой плотности (рисунок 10) связаны с пиннингом волны зарядовой плотности на дефектах.

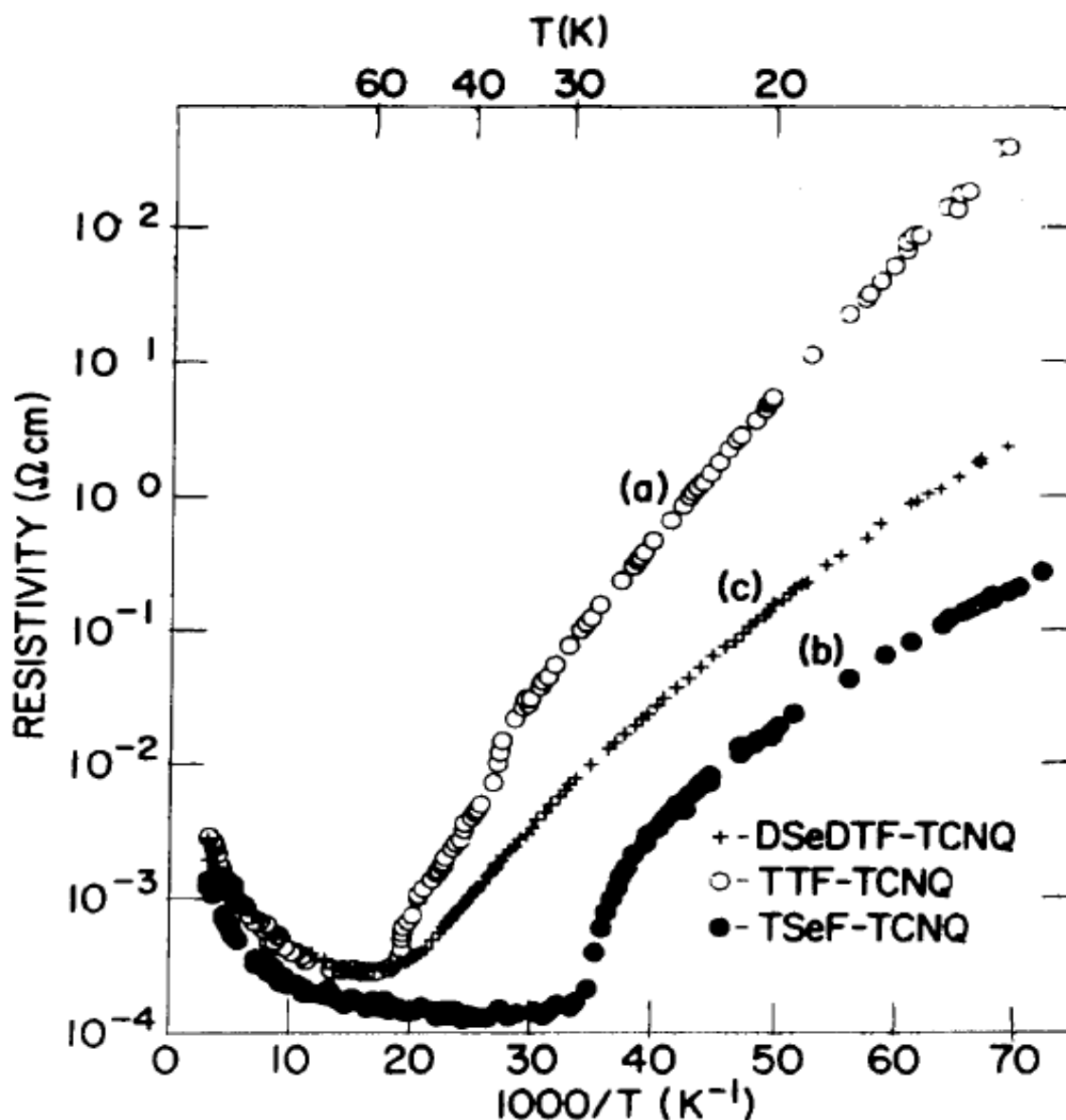


Рисунок 9: Зависимость сопротивления от температуры для органических квазиодномерных проводников, демонстрирующих пайерлсовский переход. Из работы [3].

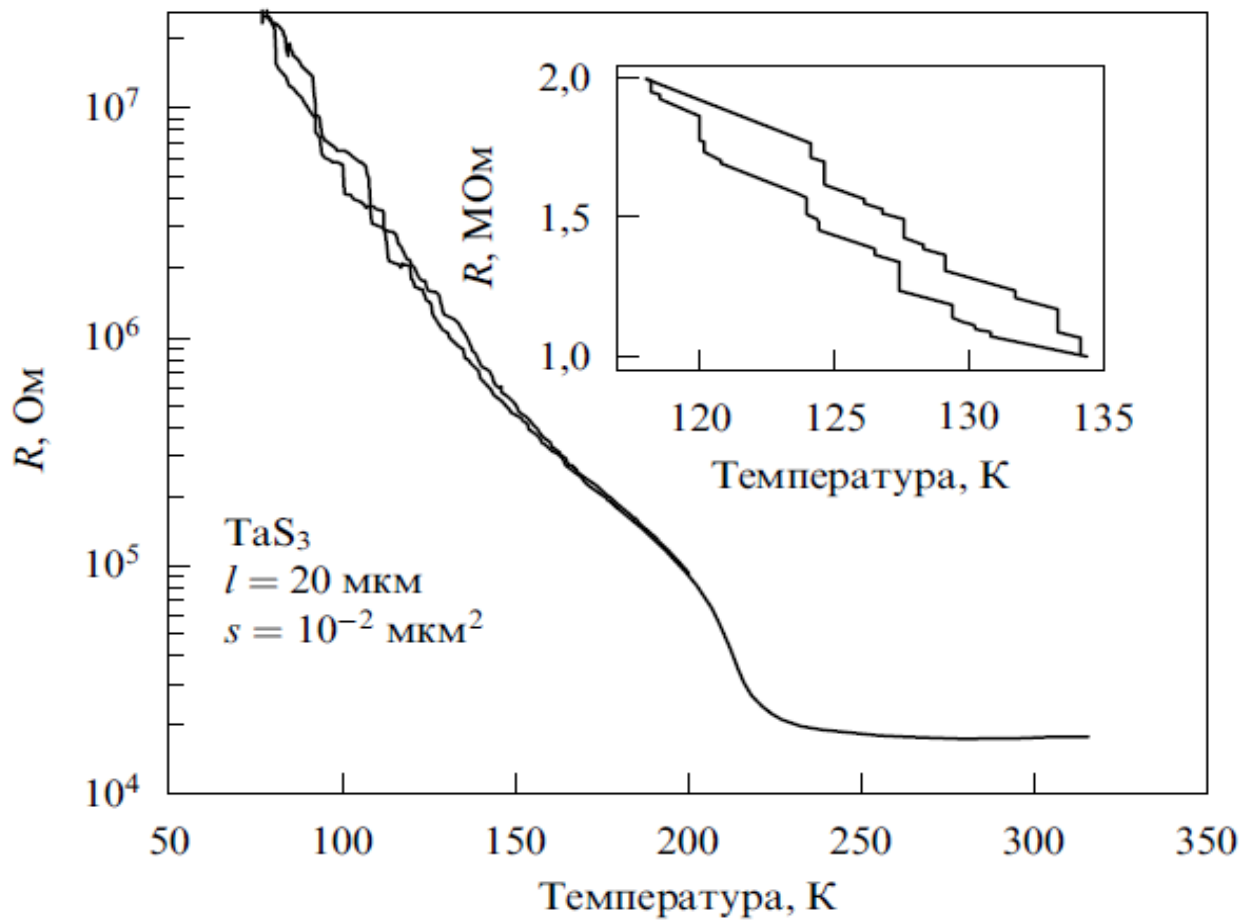


Рисунок 10: Температурная зависимость сопротивления малого образца TaS_3 . На вставке показан фрагмент зависимости $R(T)$ при циклировании температуры в интервале 118-134К. Из работы [2].