

# 一维有机导体的 Peierls 相变研究

张红群<sup>†</sup>

(北京师范大学物理系, 北京 100875)

(2003 年 6 月 10 日收到, 2003 年 7 月 24 日收到修改稿)

根据建立在电子-声子相互作用基础上的 Peierls 相变理论, 利用形变势模型和半经验晶体轨道方法计算的能带结构数据, 对一维有机导体 tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane 的 Peierls 相变温度进行了计算, 并对其金属-绝缘体相变机制进行了讨论.

关键词: 电子-声子相互作用, Peierls 相变温度, 一维有机导体

PACC: 6320, 7130

## 1. 引言

近年来, 关于有机高分子材料, 特别是一维有机导体的研究引起了人们很大的兴趣<sup>[1-9]</sup>. 这一方面是因为一维有机导体具有良好的电、磁、光、超导等方面的性质, 在化学电源、电子材料、光电材料、分子器件等方面展现出良好的应用前景; 另一方面它们还为物理学发展了许多新的理论概念, 如低维合作现象等.

Peierls<sup>[10]</sup>和 Fröhlich<sup>[11]</sup>曾指出, 任何一维导体对于电子-声子耦合作用, 结构不稳定, 在某一温度下晶格将产生永久性的周期畸变, 使得在电子的费米能处产生带隙, 从而导致系统从金属态变为半导体态(或绝缘体态). 此即 Peierls 相变(PPT), 该温度为 Peierls 相变温度( $T_p$ ). PPT 理论建立后, 被广泛应用于准一维导体的金属-绝缘体相变的研究中<sup>[12-17]</sup>, 最近又被用于碳纳米管的金属-绝缘体相变的研究中<sup>[18-21]</sup>.

$T_p$  的表达式可通过几种方式推导出来<sup>[15-17]</sup>. 然而这一表达式不能用于直接计算  $T_p$ , 原因之一是电子-声子耦合常数  $g$  的形式没有给出. 本文将根据 Bardeen 和 Shockley<sup>[22]</sup>提出的形变势(DP)模型推导出确定  $g$  的表达式, 然后利用半经验晶体轨道法计算的能带结构数据, 估算出一维有机导体 tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane(TTF-TCNQ)

的  $T_p$ , 再与实验结果进行比较.

## 2. PPT 温度和 DP 模型

Peierls 和 Fröhlich 证明形变晶格中的一维电子系统对于波数为  $2k_F$  的声子模是不稳定的( $k_F$  为费米波数)<sup>[10, 11]</sup>. 这样的系统可由下列二次量化的哈密顿量描述:

$$H = \sum_{ks} \epsilon_k a_{ks}^+ a_{ks} + \sum_q \hbar \omega_q b_q^+ b_q + \frac{g}{\sqrt{L}} \sum_{ksq} a_{k+q, s}^+ a_{ks} (b_q + b_{-q}^+), \quad (1)$$

式中  $a_{ks}^+$  和  $a_{ks}$  是自旋为  $s$ 、能量为  $\epsilon_k$ 、波数为  $k$  的 Bloch 态电子的产生、湮没算符,  $b_q^+$  和  $b_q$  是波数为  $q$ 、能量为  $\hbar \omega_q$  的声子的产生、湮没算符,  $L$  是一维系统的长度,  $g$  是电子-声子耦合常数. 一般而言,  $g$  是  $q$  和  $k$  的函数, 然而在所讨论的问题中, 只有  $|k| \approx k_F$  的电子和  $|q| \approx 2k_F$  的声子是最重要的, 因此可忽略  $g$  对波数的依赖性.

在平均场理论中, 通过选择电子与  $q \approx 2k_F$ 、频率为  $\omega_q$  的声子的相互作用, 可利用序参数<sup>[15]</sup>

$$\Delta = \frac{2g \langle b_{2k_F} \rangle}{\sqrt{L}} \quad (2)$$

来描述晶格的调制.

晶格的调制, 使得电子频谱在费米能处产生宽度为  $2|\Delta|$  的带隙, 此即 Peierls 有序态(绝缘相). 只

<sup>†</sup>Tel: 010-62209996, E-mail: zhanghq91@yahoo.com

要长程序不被破坏,该态将存在于  $T = 0$  或有限小的温度下.然而当高于某一确定温度时,带隙和长程序将完全消失,系统进入金属态.此 PPT 温度由下式给出<sup>[15]</sup>:

$$T_P = \frac{1.13}{k_B} E_F \exp\left(-\frac{1}{\lambda}\right), \quad (3)$$

式中

$$\lambda = \frac{2|g|^2}{\hbar^2 \pi v_F \omega_{2k_F}}. \quad (4)$$

这里  $E_F (= \hbar v_F k_F)$  是从能带底部测量的费米能,  $v_F (= \hbar k_F / m)$  是费米速度.下面,我们将利用 DP 模型推导  $g$  的表达式.

对于单个电子,电子-声子相互作用能为

$$h_{ep} = \sum_l [V(x - R_l - u_l) - V(x - R_l)]. \quad (5)$$

对(5)式作泰勒展开,可表示为

$$h_{ep} = - \sum_l u_l \frac{\partial}{\partial x} V(x - R_l) + O(u_l^2), \quad (6)$$

式中  $x$  和  $R_l$  分别为电子和第  $l$  个格点离子的位置,  $V(x - R_l)$  是它们之间的相互作用势,  $u_l$  是第  $l$  个格点离子偏离平衡位置的位移.

在二次量子化的表象中,整个系统的电子-声子相互作用哈密顿量为

$$H_{ep} = - \sum_l \sum_{k,k'} \sum_{q,s} \left(\frac{\hbar}{NM\omega_q}\right)^{1/2} (b_q + b_{-q}^+) a_{k',s}^+ a_{k,s} \times \exp(iqR_l) k' \left| \frac{\partial}{\partial x} V(x - R_l) \right| k, \quad (7)$$

式中  $N$  和  $M$  分别是元胞的数目和一个元胞内离子的总质量,  $|k\rangle$  为 Bloch 基函数.通过将  $V(x)$  展开成 Fourier 级数,

$$V(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_p V_p \exp(ipx), \quad (8)$$

以及利用晶格的平移不变性(7)式可以化简为

$$H_{ep} = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_{k, k'} (-i) \left(\frac{N\hbar}{2M\omega_q}\right)^{1/2} q V_q (b_q + b_{-q}^+) a_{k+q,s}^+ a_{k,s}. \quad (9)$$

比较(9)和(1)式,可以得到

$$g = -2i \left(\frac{N\hbar}{2M\omega_{2k_F}}\right)^{1/2} V_{2k_F} k_F. \quad (10)$$

这里只考虑  $q = 2k_F$  的声子作用项,原因如上所述.

根据 DP 模型<sup>[22]</sup>,当晶格常数  $a$  的变化很小时,单电子带边能量的变化与晶格常数的变化成正比,即

$$\delta\epsilon_c = \epsilon_1 \Delta(x), \quad (11)$$

式中  $\delta\epsilon_c$  代表形变势,  $\epsilon_1$  为形变势常数,  $\Delta(x) = \delta a/a$  为晶格常数的相对变化.由于  $x$  点的晶格振动可以表示为

$$u(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_k A_k \exp(ikx), \quad (12)$$

则有

$$\Delta(x) = \frac{\partial}{\partial x} u(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_k ik A_k \exp(ikx). \quad (13)$$

事实上,  $\delta\epsilon_c$  就是由晶格振动引起的单电子势能的变化,所以

$$\delta\epsilon_c = h_{ep}. \quad (14)$$

利用关系式

$$\sum_l \exp(ikl) \exp(-ipl) = N \delta_{k,p} \quad (15)$$

以及(6)(8)和(11)式,可得出

$$V_k = -\frac{\sqrt{L}}{N} \epsilon_1. \quad (16)$$

由此可得到

$$g = i \left(\frac{\hbar}{2\rho\omega_{2k_F}}\right)^{1/2} 2\epsilon_1 k_F, \quad (17)$$

式中  $\omega_{2k_F} = 2c_l k_F$ ,  $c_l$  是纵波波速,  $\rho$  是晶格的线质量密度.

根据(3)和(4)式,我们最后得到 PPT 温度为

$$T_P = \frac{1.13}{k_B} E_F \exp\left(-\frac{\hbar^2 \pi k_F c}{m\epsilon_1^2}\right), \quad (18)$$

式中  $c = \rho c_l^2$  是一维晶体的线伸展模量.

### 3. TTF-TCNQ 的 $T_P$ 定量计算

根据实验观测结果<sup>[14]</sup>,一维电荷迁移晶体 TTF-TCNQ 在温度为 54 K 附近发生金属-绝缘体相变,54 K 以上是导体,在 54 K 以下是半导体.由于相变主要发生在 TCNQ 链上<sup>[15]</sup>,因此我们只需要计算 TCNQ 链的  $T_P$ ,然后再与实验结果进行比较.

为了算出  $T_P$ ,我们需要计算  $\epsilon_1, m^*, k_F, E_F$  以及伸展模量  $c$  的数值.用 MINDO/3 自洽场晶体轨道法对 TTF-TCNQ 的电子结构进行计算,结果表明<sup>[23]</sup>,当 TCNQ 链的平移垂直距离  $R$  从 0.317 nm 变化到 0.345 nm,相应的晶格常数  $a$  从 0.3819 nm 变到 0.4156 nm 时,导带底的能量从 -1.975 eV 变到 -1.826 eV.根据(11)式可求得  $\epsilon_{1c}^{\text{TCNQ}} = 1.687$  eV.

假定能带是抛物线结构,则利用有效质量的概念,能量具有下述形式:

$$E = E_0 + \frac{\hbar^2}{2|m^*|} (k - k_0)^2. \quad (19)$$

因此有

$$|m^*| = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2a^2 \Delta W}. \quad (20)$$

将能带宽  $\Delta W = 0.556 \text{ eV}$  和晶格常数  $a = 0.3819 \text{ nm}$  代入(20)式, 可得到  $m_e^{\text{TCNQ}} = 2.636 \times 10^{-11} \text{ eV s}^2 \cdot \text{m}^{-2}$ . 由于

$$|k_F| = \frac{z}{2} \left( \frac{\pi}{a} \right), \quad (21)$$

故有

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{|m^*|} = \frac{z^2}{2} \Delta W, \quad (22)$$

式中  $z = 0.59e$  是电荷迁移量<sup>[24]</sup>.

将有效质量和  $|k_F|$  的表达式, 代入(18)式, 得到

$$T_P = \frac{1.13}{k_B} E_F \exp\left(-\frac{a \Delta W z c}{\epsilon_1^2}\right). \quad (23)$$

线伸展模量  $c = KS$ , 其中  $K$  是沿链方向的体伸展模量,  $S$  是垂直传播方向的横截面积.  $K$  的试验值为  $2.2 \times 10^{10} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ <sup>[25]</sup>, 从 TTF-TCNQ 的晶体结构<sup>[12]</sup> 可计算出垂直每条链的横截面积  $S$  为  $5.51 \times 10^{-19} \text{ m}^2$ , 因此  $c = 7.57 \times 10^{10} \text{ eV} \cdot \text{m}^{-1}$ .

最后, 将以上各量代入方程(23), 得出  $T_P = 46 \text{ K}$ . 从这一计算结果看, 尽管在我们的模型中忽略了电子-电子相互作用对金属-绝缘体相变的贡献, 但 TTF-TCNQ 的  $T_P$  理论估算值与实验观测值<sup>[14]</sup> 相当接近. 这表明在一维有机电荷迁移晶体中, 电子-声子相互作用对其金属-绝缘体相变起着主导作用.

- [ 1 ] Pron A , Rannou P 2002 *Progress in Polymer Science* **27** 135
- [ 2 ] Wosnitzer J 2001 *Current Opinion in Solid State and Material Science* **5** 131
- [ 3 ] Onuki M *et al* 2001 *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **62** 405
- [ 4 ] Nakamura T , Taniguchi M , Misaki Y *et al* 2003 *Synthetic Metals* **133 - 134** 441
- [ 5 ] Claessen R , Schwingenschlöggl U , Sing M *et al* 2002 *Physica B : Condensed Matter* **312** 660
- [ 6 ] Rojas C , Caro J , Grioni M *et al* 2001 *J. Surface Science* **482** 546
- [ 7 ] An Z , Li Z J , Liu Y *et al* 2000 *Chin. Phys.* **9** 37
- [ 8 ] Zhang H X *et al* 2002 *Chin. Phys.* **11** 1196
- [ 9 ] Shi D X *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 361 ( in Chinese ) [ 时东霞等 2001 物理学报 **50** 361 ]
- [ 10 ] Peierls R E 1955 *Quantum Theory of Solids* ( London : Oxford University Press ) p108
- [ 11 ] Fröhlich H 1954 *Proc. Roy. Soc. A* **223** 296
- [ 12 ] Kistenmacher T J , Phillips T E , Cowan D O 1974 *Acta Cryst.* **B 30** 763
- [ 13 ] Keller H H 1974 *Low - Dimensional Cooperative Phenomena* ( New York : Plenum Press )
- [ 14 ] Coleman L , Cohen M J , Sandman D J *et al* 1973 *Solid State Commun.* **13** 125
- [ 15 ] Jerome R , Schulz H J 1982 *Adv. Phys.* **31** 299
- [ 16 ] Allender D , Bray J W , Bardeen J 1974 *Phys. Rev. B* **9** 119
- [ 17 ] Rice M J , Strässler S 1973 *Solid State Commun.* **13** 125
- [ 18 ] Mintmire J W , Dunlap B I , White C T 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68** 631
- [ 19 ] Saito R , Fujita M , Dresselhaus G 1992 *Phys. Rev. B* **46** 1804
- [ 20 ] Zhang H Q 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 936 ( in Chinese ) [ 张红群 2000 物理学报 **49** 936 ]
- [ 21 ] Zhang H Q 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 528 ( in Chinese ) [ 张红群 2001 物理学报 **50** 528 ]
- [ 22 ] Bardeen J , Shockley W 1950 *Phys. Rev.* **80** 72
- [ 23 ] Singh R D , Ladik J 1978 *Phys. Lett.* **A 65** 264
- [ 24 ] Chappell J S , Bloch A N , Bryden W A *et al* 1981 *J. Amer. Chem. Soc.* **103** 2442
- [ 25 ] Debray D , Millet R , Jerome D *et al* 1977 *J. Physique Lettres* **38** L-227

# The study on the Peierls phase transition of one-dimensional organic conductors

Zhang Hong-Qun

( *Department of Physics , Beijing Normal University , Beijing 100875 , China* )

( Received 10 June 2003 ; revised manuscript received 24 July 2003 )

## Abstract

According to Peierls phase transition theory based on the electron-phonon interaction , the Peierls phase transition temperature of a one-dimensional organic conductor tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane is computed using the deformation potential model with the data calculated by a semi-empirical crystal orbital method. The mechanism of the metal-insulator phase transition in this conductor is also discussed.

**Keywords** : electron-phonon interaction , Peierls phase transition temperature , one-dimensional organic conductor

**PACC** : 6320 , 7130