

TTF-TCNQ 的 Peierls 相变研究

张红群[†] 刘韶军 李融武

(北京师范大学物理系, 北京 100875)

(2004 年 11 月 11 日收到, 2005 年 1 月 5 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 TTF-TCNQ 的 Peierls 相变温度进行了计算. 结果表明, TTF 链的相变温度低于 TCNQ 链的相变温度, 从而说明前者的电子-声子耦合相互作用比后者要弱, TTF-TCNQ 在 54K 的金属-绝缘体相变主要发生在 TCNQ 链上.

关键词: 一维有机导体, Peierls 相变温度, 电子-声子相互作用

PACC: 7130 6320

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^[1-9]. 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很光明的应用前景; 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^[10]和 Fröhlich^[11]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^[12-18], 最近又被用于碳纳米管的金属-绝缘体相变的研究中^[19-22].

一维电荷迁移晶体(TTF-TCNQ)作为最早的一维有机导体, 具有极其优良的力、热、电、光等性质, 一直以来得到人们普遍的关注. 我们曾经根据 Bardeen 和 Shockley^[23]提出的形变势模型(DP)推导出确定电子-声子耦合常数 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

TCNQ 链的 T_p , 与实验结果非常符合^[18], 从而说明电子-声子相互作用在 TTF-TCNQ 的金属-绝缘体相变中起着主导作用. 但在这项工作中, 我们只计算了 TCNQ 链的 T_p , 没有计算 TTF 链的 T_p . 本文利用形变势模型和半经验晶体轨道法计算的能带结构数据, 估算出 TTF 链的 T_p , 从而说明 TTF-TCNQ 在 54K 的金属-绝缘体相变主要发生在 TCNQ 链上.

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)^[10, 11]. 这样的系统可由下列二次量子化的哈密顿量描述:

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

其中 a_{ks}^+ 和 a_{ks} 是自旋为 s 、能量为 ϵ_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. 一般来说, 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.

[†]E-mail: zhanghq91@yahoo.com

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

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

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

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

给出^[15], 其中

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

$E_F (= \hbar v_F k_F)$ 是从能带底部测量的费米能, $v_F (= \hbar k_F / m)$ 是费米速度.

根据 DP 模型^[23], 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

$$\delta \varepsilon_c = \varepsilon_1 \Delta(x), \quad (5)$$

其中 $\delta \varepsilon_c$ 代表形变势, ε_1 为形变势常数, $\Delta(x) = \delta a / a$ 为晶格常数的相对变化.

利用 DP 模型,我们曾推导出了电子-声子耦合常数的形式为^[18]

$$g = i \left(\frac{\hbar}{2\rho \omega_{2k_F}} \right)^{1/2} 2\varepsilon_1 k_F, \quad (6)$$

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

将(6)式代入(3)式,可得 PPT 温度为

$$T_P = \frac{1.13}{k_B} E_F \exp\left(-\frac{\hbar^2 \pi k_F c}{m \varepsilon_1^2}\right), \quad (7)$$

其中 $c = \rho c_l^2$ 是一维晶体的线伸展模量. 利用能带结构数据,该式可用于计算一维导体的 PPT 温度.

3. TTF-TCNQ 的 T_P 定量计算

Singh 和 Ladik 曾用 MINDO/3 自洽场晶体轨道法对 TTF-TCNQ 的电子结构进行计算^[24], 表 1 和表 2 分别列出了 TCNQ 链和 TTF 链在不同平移垂直距离 R 的导带 E_{LU} 和价带 E_{HO} 的能量最小值 ε_{\min} 、能量最大值 ε_{\max} 和带宽 ΔW .

表 1 TCNQ 链在不同平移垂直距离 R 的导带和价带

平移垂直距离 R/nm	导带 E_{LU}			价带 E_{HO}		
	$\varepsilon_{\min}/\text{eV}$	$\varepsilon_{\max}/\text{eV}$	$\Delta W/\text{eV}$	$\varepsilon_{\min}/\text{eV}$	$\varepsilon_{\max}/\text{eV}$	$\Delta W/\text{eV}$
0.253	-2.51(0) ^{a)}	-0.93(π)	1.582	-8.17(π)	-7.32(0)	0.857
0.386	-2.24(0)	-1.17(π)	1.066	-7.97(π)	-7.60(0)	0.376
0.317	-1.97(0)	-1.41(π)	0.556	-7.83(π)	-7.74(0)	0.095
0.345	-1.82(0)	-1.55(π)	0.274	-7.78(π)	-7.77(0)	0.011

a) 括号内的数为相应的 ka 值.

表 2 TTF 链在不同平移垂直距离 R 的导带和价带

平移垂直距离 R/nm	导带 E_{LU}			价带 E_{HO}		
	$\varepsilon_{\min}/\text{eV}$	$\varepsilon_{\max}/\text{eV}$	$\Delta W/\text{eV}$	$\varepsilon_{\min}/\text{eV}$	$\varepsilon_{\max}/\text{eV}$	$\Delta W/\text{eV}$
0.316	-0.16(0) ^{a)}	-0.05(π)	0.109	-7.62(π)	-6.90(0)	0.718
0.329	-0.15(0)	-0.06(π)	0.088	-7.60(π)	-6.97(0)	0.622
0.347	-0.14(0)	-0.07(π)	0.065	-7.58(π)	-7.05(0)	0.524
0.362	-0.13(0)	-0.08(π)	0.049	-7.57(π)	-7.10(0)	0.462

a) 括号内的数为相应的 ka 值.

通过测定 TTF-TCNQ 的晶体结构^[12]可知, TCNQ 链的 $R=0.317 \text{ nm}$, TTF 链的 $R=0.347 \text{ nm}$. 依据表 1 和表 2, 在图 1(a) 和 (b) 中分别画出了 TCNQ 链和

TTF 链的导带和价带示意图. 在 TCNQ 链中, 电子部分填满 E_{LU} 能带, 电子构成的载流子在此带中迁移. 在 TTF 链中, 电子部分填满 E_{HO} 能带, 空穴构成的载

流子在此带中迁移. 由于 TTF 与 TCNQ 链之间的电荷转移, 以及晶格场的作用, 在形成 TTF-TCNQ 分子晶体时, TTF 与 TCNQ 链的电子能带的绝对位置发生移动^[25], 致使 TCNQ 链的 E_{LU} 能带和 TTF 链的 E_{HO}

能带相交, 相交处即公共费米面 E_F . 相交的位置与电荷由 TTF 链转移到 TCNQ 链的量有关. 图 1(c) 为 TTF-TCNQ 分子晶体在费米面附近的能带结构示意图.

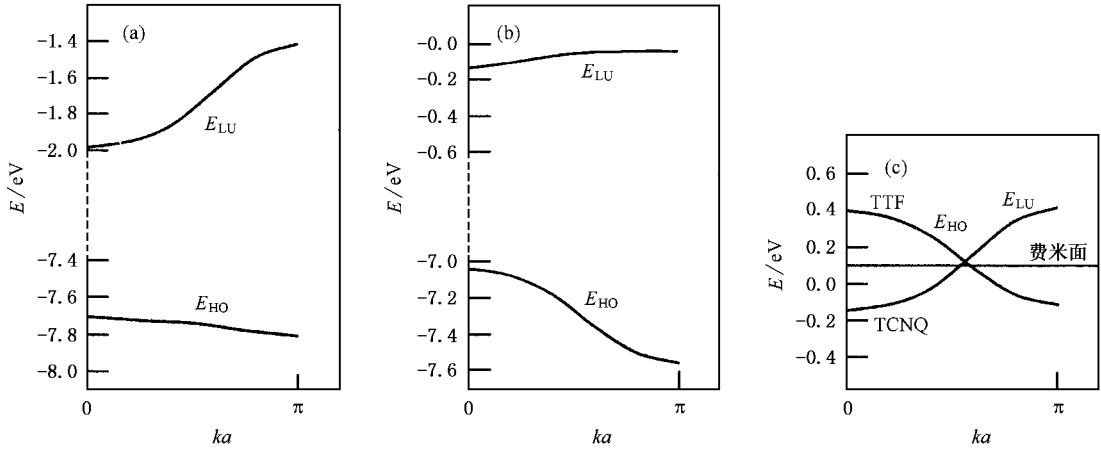


图 1 能带结构示意图 (a)TCNQ 链 (b)TTF 链 (c)TCNQ-TTF 分子晶体费米面附近的能带

根据实验观测结果^[14], 一维电荷迁移晶体 TTF-TCNQ 在温度为 54K 附近发生金属-绝缘体相变, 54K 以上是导体, 在 54K 以下是半导体. 我们根据(7)式, 计算出 TCNQ 链的 T_p 为 46K, 与实验结果符合得很好^[18]. 下面根据(7)式, 计算出 TTF 链的 T_p 并与 TCNQ 链的 T_p 作比较.

为了算出 T_p , 需要计算 ϵ_1 , m^* , k_F , E_F 以及伸展模量 c 的数值. 由表 2 可知, 当 TTF 链的平移垂直距离 R 从 0.347nm 变化到 0.362nm, 相应的晶格常数 (a) 从 0.3819nm 变到 0.3984nm 时, 价带的能量从 -7.057 eV 变到 -7.108eV. 根据(5)式可求得 $\epsilon_1^{TTF} = 1.1806$ eV.

假定能带是抛物线结构, 则利用有效质量的概念, 能量具有下面的形式:

$$E = E_0 + \frac{\hbar^2}{2|m^*|} (k - k_0)^2, \quad (8)$$

因此有

$$|m^*| = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2a^2 \Delta W}, \quad (9)$$

式中 ΔW 为能带宽度, 取 $\Delta W = 0.524$ eV.

由于

$$|k_F| = \frac{z}{2} \left(\frac{\pi}{a} \right), \quad (10)$$

故有

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{|m^*|} = \frac{z^2}{2} \Delta W, \quad (11)$$

其中 $z = 0.59e$ 是电荷迁移量^[26]. 由上式可算出 $E_F = 0.0912$ eV.

将有效质量和 $|k_F|$ 的表达式, 代入(7)式, 得到

$$T_p = \frac{1.13}{k_B} E_F \exp\left(-\frac{a \Delta W z c}{\epsilon_1^2}\right). \quad (12)$$

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 $2.2 \times 10^{10} \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ ^[27], 从 TTF-TCNQ 的晶体结构^[12] 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 等于 $7.57 \times 10^{10} \text{ eV m}^{-1}$.

最后将以上各量代入方程(12), 得出 $T_p = 1.96$ K. 从这一计算结果看, TTF 链的 T_p 理论估算值低于 TCNQ 链的 T_p 理论估算值. 由(3)式和(4)式, 可得到 TTF 链的电子-声子耦合常数 g 小于 TCNQ 链的 g , 说明 TTF 链的电子-声子耦合相互作用比 TCNQ 链要弱, TTF-TCNQ 在 54 K 的金属-绝缘体相变主要发生在 TCNQ 链上. 这与实验观测的结果是一致的^[15]. 进一步表明了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 and 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] Claessen R *et al* 2002 *Physica B : Condensed Matter* **312** 660
- [5] Rojas C , Caro J , Griioni M and Fraxedas 2001 *J. Surface Science* **482** 546
- [6] Yoshioka H , Tsuchizub M and Suzumura Y 2003 *Synthetic Metals* **133&134** 49
- [7] Yonemitsu K 2003 *Synthetic metals* **133&134** 7
- [8] Sugiura M and Suzumura Y 2003 *Physica B : Condensed Matter* **329&333** 1197
- [9] Kang W 2004 *Current Applied Physics* **4** 263
- [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 and Cowan D O 1974 *Acta Cryst. B* **30** 763
- [13] Keller H H (Ed.) 1974 *Low-Dimensional Cooperative Phenomena* (New York :Plenum Press)
- [14] Coleman L , Cohen M J , Sandman D J , Yamagishi F G , Garito A F and Heeger A J 1973 *Solid State Commun.* **13** 125
- [15] Jerome D and Schulz H J 1982 *Adv. Phys.* **31** 299
- [16] Allender D , Bray J W and Bardeen J 1974 *Phys. Rev. B* **9** 119
- [17] Rice M J and Strässler S 1973 *Solid State Commun.* **13** 125
- [18] Zhang H Q 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1162 (in Chinese) [张红群 2004 *物理学报* **53** 1162]
- [19] Mintmire J W , Dunlap B I and White C T 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68** 631
- [20] Saito R , Fujita M and Dresselhaus G 1992 *Phys. Rev. B* **46** 1804
- [21] Zhang H Q 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 936 (in Chinese) [张红群 2000 *物理学报* **49** 936]
- [22] Zhang H Q 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 528 (in Chinese) [张红群 2001 *物理学报* **50** 528]
- [23] Bardeen J and Shockley W 1950 *Phys. Rev.* **80** 72
- [24] Singh R D and Ladik J 1978 *Phys. Lett. A* **65** 264
- [25] Ciobnau G *et al* 1976 *Chem. Phys. Lett.* **38** 500
- [26] Chappell J S , Bloch A N , Bryden W A , Maxfield M , Pochler T O and Cowan C O 1981 *J. Amer. Chem. Soc.* **103** 2442
- [27] Debray D , Millet R , Jerome D , Barisic S , Giral L and Fabre T M 1977 *J. Phys. Lett.* **38** L-227

The study on the Peierls phase transition of TTF-TCNQ

Zhang Hong-Qun Liu Shao-Jun Li Rong-Wu

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

(Received 11 November 2004 ; revised manuscript received 5 January 2005)

Abstract

According to Peierls phase transition theory on the basis of the electron-phonon interaction , the Peierls phase transition temperature of a one-dimensional organic conductor TTF-TCNQ is computed by using the deformation potential model with the data calculated by using a semi-empirical crystal orbital method. The result indicates that the Peierls phase transition temperature of TTF chains is lower than that of TCNQ chains , which demonstrate that the electron-phonon coupling interaction in TTF chains is weaker than that in TCNQ chains , and the metal-insulator phase transition in TTF-TCNQ at 54K mainly takes place in TCNQ chains.

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

PACC : 7130 , 6320