

Учет несферичности атомных волновых функций электрона в теории структурного фазового перехода пайерлсовского типа

© А.Л. Семенов

Ульяновский государственный университет,
432700 Ульяновск, Россия

E-mail: semenov@quant.ulsu.ru

(Поступила в Редакцию 15 февраля 2000 г.)

Построена теория фазового перехода металл–полупроводник пайерлсовского типа с учетом кубического ангармонизма межатомного взаимодействия и несферичности атомных волновых функций электронных квантовых состояний, при перекрытии которых образуется квазиодномерная пайерлсовская зона в электронном спектре системы. Показано, что структурные изменения кристаллической решетки, имеющие место при фазовом переходе, представляют собой попарное сближение атомов вдоль кристаллической оси C и однородную деформацию атомных цепочек, в результате чего они приобретают зигзагообразную форму. На основе полученных теоретических результатов проведена интерпретация экспериментальных данных по фазовому переходу металл–полупроводник в двуокиси ванадия.

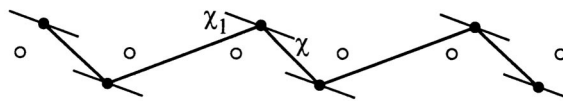
Известно, что цепочка эквидистантно расположенных взаимодействующих атомов, на каждом из которых находится по одному внешнему электрону, при температурах T , меньших некоторого критического значения T_0 , неустойчива по отношению к попарному сближению атомов и образованию запрещенной зоны в электронном спектре на уровне Ферми [1–7]. Данный фазовый переход в литературе обычно называют переходом Пайерлса [1–7], а систему, в которой он происходит, — системой Пайерлса.

Экспериментально фазовый переход пайерлсовского типа наблюдался в целом ряде квазиодномерных материалов с различной степенью заполнения квазиодномерной электронной зоны проводимости: комплексах платины со смешанной валентностью [1], солях TCNQ [1], голубой бронзе $K_{0.3}MoO_3$ [2,8], двуокиси ванадия [3], TaS_3 , $TaSe_3$, NbS_3 , $NbSe_3$, $(NbSe_4)_{10/3}I$, $(NbSe_4)_2I$ и т.д. [2]. При этом характерной особенностью, свидетельствующей о том, что фазовый переход в данных материалах имеет пайерлсовскую природу, служит тот факт, что волновое число q статической фононной моды, образующейся при переходе в низкотемпературную полупроводниковую фазу, во всех этих веществах равно удвоенному квази-волновому числу k_f электрона, находящегося на уровне Ферми ($q = 2k_f$).

При переходе в низкотемпературную полупроводниковую фазу благодаря сильному фонон-фононному взаимодействию возможно появление однородной деформации пайерлсовской цепочки атомов. Это вызывает однородную деформацию всего квазиодномерного материала. Причем в случае деформации удлинения сама пайерлсовская цепочка может принимать зигзагообразную форму, как это показано на рисунке для атомов ванадия в двуокиси ванадия [3]. В работе [7] построена теория данного эффекта для сферически симметричных атомных волновых функций электрона в четырехуровневом модельном приближении для плотности электронных состояний системы Пайерлса.

Как видно из рисунка, интеграл перекрытия электронных волновых функций соседних атомов при переходе в низкотемпературную полупроводниковую фазу изменяется как за счет димеризации цепочки (попарного сближения атомов вдоль цепочки), так и благодаря несферичности электронных волновых функций атомов при смещении атомов от оси цепочки. Вместе с тем фактор несферичности волновых функций квантовых состояний электрона в атоме в теории фазового перехода металл–полупроводник пайерлсовского типа, насколько нам известно, ранее не рассматривался.

В настоящей работе предлагается теория структурного фазового перехода пайерлсовского типа, описывающая переход цепочки эквидистантно расположенных атомов в состояние, в котором расстояния между ближайшими соседними атомами чередуются, а сама цепочка имеет зигзагообразный вид (см. рисунок). Взаимодействие между атомами разбивается на две составляющие. Первая, имеющая ковалентную природу, описывает межатомное притяжение и обусловлена перекрытием электронных волновых функций соседних атомов. Она вычисляется в рамках микроскопической теории с учетом несферичности атомных волновых функций. Вторая составляющая, описывающая межатомное отталкивание, рассматривается феноменологически посредством разложения



Схематическое расположение атомов ванадия в двуокиси ванадия в металлической (пустые кружки, находящиеся на одинаковом расстоянии $r_0 = 2.85 \text{ \AA}$ друг от друга) и полупроводниковой (сплошные кружки, расстояния между которыми чередуются: $r_1 = 2.65$, $r_r = 3.12 \text{ \AA}$) фазах. Углы между осью гантелеобразной атомной волновой функции $3d$ -состояния электрона и направлениями на ближайшие соседние атомы в низкотемпературной полупроводниковой фазе VO_2 обозначены как χ и χ_1 .

в ряд Тейлора по смещениям атомов из эквидистантного положения равновесия с точностью до членов третьего порядка (учет кубичного ангармонизма межатомного взаимодействия).

1. Электронный спектр системы

Рассмотрим цепочку атомов, на каждом из которых находится по одному внешнему электрону. Гамильтониан электронной подсистемы в приближении сильной связи запишем в следующем виде [1]:

$$H = \sum_n B_{n,n+1} (a_n^+ a_{n+1} + a_{n+1}^+ a_n), \quad (1)$$

где n — номер атома в цепочке; a_n^+ , a_n — операторы рождения и уничтожения электрона на n -м атоме;

$$B_{n,n+1} = B + (-1)^n G \quad (2)$$

интеграл перекрытия электронных волновых функций соседних атомов с номерами n и $n+1$;

$$B = \frac{B_{n,n+1} + B_{n-1,n}}{2} \quad (3)$$

среднее значение интеграла перекрытия $B_{n,n+1}$;

$$G = (-1)^n \frac{B_{n,n+1} - B_{n-1,n}}{2} \quad (4)$$

отклонение интеграла перекрытия $B_{n,n+1}$ от среднего значения B .

Для диагонализации гамильтониана (1) воспользуемся методом канонических преобразований Боголюбова [9]. Перейдем к коллективным фермиевским операторам вторичного квантования c_k , c_k^+ по формуле

$$a_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k c_k e^{ikn}, \quad (5)$$

где N — число атомов в цепочке; $k = -\pi + 2\pi l/N$; $l = 1, \dots, N$; $c_{k+2\pi} = c_k$. В новом операторном представлении гамильтониан (1) принимает вид

$$H = \sum_k 2(B \cos kc_k^+ c_k + iG \sin kc_k^+ c_{k-\pi}). \quad (6)$$

Выполним в гамильтониане (6) еще одно каноническое преобразование к фермиевским операторам α_k , α_k^+ в соответствии с формулой

$$c_k = \frac{\alpha_k + i\varphi_k \alpha_{k-\pi}}{\sqrt{1 + \varphi_k^2}}. \quad (7)$$

Функция φ_k в (7) подбирается таким образом, чтобы получившийся гамильтониан в новых переменных α_k , α_k^+ имел диагональный вид

$$H = \sum_k \varepsilon_k \alpha_k^+ \alpha_k. \quad (8)$$

После подстановки выражения (7) в гамильтониан (6) и приравнивания нулю недиагональных элементов находим φ_k и закон дисперсии ε_k

$$\varphi_k = \frac{B \cos k - \text{sign}(\cos k) \sqrt{(B \cos k)^2 + (G \sin k)^2}}{G \sin k}, \quad (9)$$

$$\varepsilon_k = 2 \text{sign}(\cos k) \sqrt{(B \cos k)^2 + (G \sin k)^2}. \quad (10)$$

Из соотношения (10) видно, что электронный спектр ε_k для атомной цепочки с чередующимися интегралами перекрытия (2)–(4) электронных волновых функций соседних атомов (при $G \neq 0$) имеет две зоны, нижняя из которых в основном состоянии полностью заполнена, а верхняя — пустая (полупроводниковая фаза). Для атомной цепочки с эквидистантно расположенными атомами (при $G = 0$) спектр (10) представляет собой одну наполовину заполненную зону (металлическая фаза).

Для вычисления величин B и G , входящих в формулу (10), учтем, что атомная волновая функция $3d$ -состояния электрона $\psi(r)$ в сферических координатах r , θ , φ определяется соотношением

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \exp\left(-\frac{\rho}{3}\right) \rho^2 (1 - 3 \cos^2 \theta), \quad (11)$$

где

$$\rho = \frac{zr}{a_B}, \quad a_B = \frac{\hbar^2}{me^2}, \quad (12)$$

a_B — боровский радиус, z — заряд атомного остова (в единицах элементарного заряда), m и e — соответственно масса и заряд электрона.

В случае, когда расстояния $r_{n,n+1}$ между соседними атомами в несколько раз превышают эффективный радиус R атомной волновой функции электрона, а угол $\chi_{n,n+1}$ между осью гантелеобразной волновой функции $3d$ -состояния электрона n -го ($n+1$ -го) атома и прямой, соединяющей центры n -го и $n+1$ -го атомов, много меньше единицы ($\chi_{n,n+1} \ll 1$), интеграл перекрытия $B_{n,n+1}$ с учетом соотношения (11) определяется следующим приближенным выражением:

$$B_{n,n+1} \propto \exp\left\{-\frac{r_{n,n+1}}{R}\right\} (1 - 3 \cos^2(\chi_{n,n+1}))^2. \quad (13)$$

В частном случае сферически симметричных волновых функций либо при $\chi_{n,n+1} = 0$ соотношение (13) переходит в хорошо известный результат [7,10].

Имея в виду возможность попарного сближения соседних атомов и однородной деформации цепочки, расстояния $r_{n,n+1}$ между соседними атомами запишем в форме

$$r_{n,n+1} = r_0 + R\zeta + (-1)^{n+1} R\xi, \quad (14)$$

где r_0 — межатомное расстояние в металлической фазе, ζ — параметр изменения длины цепочки (параметр однородной деформации), ξ — параметр попарного сближения атомов в цепочке (приведенная амплитуда

статического фона на краю зоны Бриллюэна). С учетом соотношения (14) и условия $\chi_{n,n+1} \ll 1$ интеграл перекрытия $B_{n,n+1}$ (13) принимает вид

$$B_{n,n+1} = b \exp(-\zeta + (-1)^n \xi) (1 - 3\chi_{n,n+1}^2), \quad (15)$$

где b — интеграл перекрытия атомных волновых функций $3d$ -состояния электрона для ближайших соседних атомов в металлической фазе при $\xi = \zeta = 0$. Фазы атомных волновых функций при записи гамильтониана (1) выбираются таким образом, что b в выражении (15) является действительной положительной величиной.

Подставляя выражение (15) в (3), (4), с учетом соотношения (см. рисунок)

$$\chi_{n,n+1} \begin{cases} \chi, & n = 2l \\ \chi_1, & n = 2l + 1 \end{cases}, \quad (16)$$

где l — целое, получаем формулы для величин B и G

$$B = b \exp\{-\zeta\} \left[\text{ch}(\xi) - \frac{3}{2} (\exp\{\xi\} \chi^2 + \exp\{-\xi\} \chi_1^2) \right], \quad (17)$$

$$G = b \exp\{-\zeta\} \left[\text{sh}(\xi) - \frac{3}{2} (\exp\{\xi\} \chi^2 - \exp\{-\xi\} \chi_1^2) \right]. \quad (18)$$

Связь между углами χ и χ_1 , как видно из рисунка и соотношения (14), имеет вид

$$\cos(\chi + \chi_1) = \frac{(R\zeta)^2 + 2r_0R\zeta - (R\xi)^2 - r_0^2}{(r_0 + R\zeta)^2 - (R\xi)^2}. \quad (19)$$

Таким образом, электронный спектр системы определяется формулой (10) с учетом выражений для B и G (17), (18) и связи между углами χ и χ_1 (19). Независимыми параметрами порядка фазового перехода металл–полупроводник являются приведенная амплитуда ξ статической фоновой моды на краю зоны Бриллюэна, безразмерный параметр однородного удлинения атомной цепочки ζ и угол χ между осью атомной волновой функции $3d$ -состояния электрона и направлением на ближайший соседний атом.

2. Уравнения термодинамического равновесия для параметров порядка фазового перехода металл–полупроводник ξ , ζ и χ системы Пайерлса

Потенциальную энергию U межатомного взаимодействия цепочки атомов запишем в виде

$$U = F_e + \sum_{n=1}^{N-1} W(r_{n,n+1}) + \sum_{n=1}^N \gamma \delta_n^2, \quad (20)$$

где

$$F_e = \mu N - k_B T \sum_k \ln \left(1 + \exp \left(\frac{\mu - \varepsilon_k}{k_B T} \right) \right) - \quad (21)$$

ковалентная составляющая потенциальной энергии, обусловленная перекрытием электронных волновых функций соседних атомов; μ — химический потенциал электронов, ε_k — электронный спектр (10), (17), (18). Суммирование по k в выражении (21) идет по всем возможным одноэлектронным состояниям с учетом спинового вырождения. Соотношение (21) представляет собой свободную энергию электронной подсистемы F_e , зависящую от взаимного расположения атомов в цепочке.

Второе слагаемое в правой части выражения (20), описывающее всю потенциальную энергию межатомного взаимодействия внутри цепочки атомов за вычетом ковалентной составляющей (21), запишем феноменологически посредством разложения в ряд Тейлора по смещениям атомов цепочки из эквидистантного положения

$$W(r) = W_1(r - r_0) + \frac{W_2}{2}(r - r_0)^2 + \frac{W_3}{6}(r - r_0)^3, \quad (22)$$

где W_i — коэффициент разложения в ряд Тейлора при члене i -го порядка.

Третье слагаемое в правой части выражения (20) описывает в гармоническом приближении потенциальную энергию взаимодействия атомов цепочки с принадлежащими цепочке атомами. В нем γ — эффективный коэффициент жесткости взаимодействия атома цепочки с окружающими цепочку атомами, а δ_n — смещение n -го атома из эквидистантного положения равновесия металлической фазы.

Из рисунка видно, что смещения атомов δ_n одинаковы для всех атомов и при $\zeta \geq 0$ определяются выражением

$$\delta_n = \delta = \frac{1}{4} \sqrt{2r_1^2 + 2r_2^2 - 4r_0^2}, \quad (23)$$

где $r_{1,2} = r_0 + R\zeta \mp R\xi$ — соответственно минимальное и максимальное межатомные расстояния в полупроводниковой фазе.

Термодинамически равновесные значения параметров порядка фазового перехода металл–полупроводник ξ , ζ и χ в приближении среднего поля определяются, исходя из условия минимума потенциальной энергии U (20),

$$\frac{\partial U}{\partial \xi} = 0, \quad \frac{\partial U}{\partial \zeta} = 0, \quad \frac{\partial U}{\partial \chi} = 0. \quad (24)$$

В последнем уравнении (24) предполагается, что $\chi_1(\chi)$ в соответствии с (19).

Подставляя выражения (20)–(23) в соотношения (24), получаем уравнения термодинамического равновесия системы Пайерлса

$$b(\alpha_2 \xi + \alpha_3 \xi \zeta) + \frac{1}{N} \sum_k f_k \frac{\partial \varepsilon_k}{\partial \xi} = 0, \quad (25)$$

$$b \left(\alpha_1 + \alpha_2 \zeta + \frac{\alpha_3}{2} (\xi^2 + \zeta^2) \right) + \frac{1}{N} \sum_k f_k \frac{\partial \varepsilon_k}{\partial \zeta} = 0, \quad (26)$$

$$\sum_k f_k \frac{\partial \varepsilon_k}{\partial \chi} = 0. \quad (27)$$

Здесь

$$f_k = [1 + \exp((\varepsilon_k - \mu)/k_B T)]^{-1} - \quad (28)$$

распределение Ферми–Дирака. В (25)–(27) введены следующие обозначения:

$$\alpha_1 b = (W_1 + \gamma r_0/2)R, \quad \alpha_2 b = (W_2 + \gamma/2)R^2, \\ \alpha_3 b = W_3 R^3. \quad (29)$$

При малых смещениях атомов из эквидистантного положения, когда выполняются соотношения

$$\xi \ll r_0/R, \quad \zeta \ll r_0/R,$$

уравнение (19) приближенно преобразуется к следующему виду:

$$\chi + \chi_1 = \sqrt{\frac{8R\zeta}{r_0}}. \quad (30)$$

При этом интеграл перекрытия (15) принимает приближенную форму

$$B_{n,n+1} = b \exp\{-\zeta_1 + (-1)^n \xi_1\}, \quad (31)$$

где

$$\xi_1 = \xi + \frac{3}{2} \left(\left(\sqrt{\frac{8R\zeta}{r_0}} - \chi \right)^2 - \chi^2 \right), \quad (32)$$

$$\zeta_1 = \zeta + \frac{3}{2} \left(\left(\sqrt{\frac{8R\zeta}{r_0}} - \chi \right)^2 + \chi^2 \right). \quad (33)$$

Выражения для функций B (17) и G (18), входящих в электронный спектр (10), в соответствии с (2)–(4), (31) записываются следующим образом:

$$G = b \exp\{-\zeta_1\} \text{sh}(\xi_1), \quad (34)$$

$$B = b \exp\{-\zeta_1\} \text{ch}(\xi_1). \quad (35)$$

Подставляя соотношения (28), (10) в уравнения (25)–(27) и переходя от \sum_k к $\int \nu(E) dE$, где

$$\nu(E) = \frac{2N|E|}{\pi \sqrt{(4b^2 \exp\{-2\zeta_1\} \text{ch}^2(\xi_1) - E^2) \times (E^2 - 4b^2 \exp\{-2\zeta_1\} \text{sh}^2(\xi_1))}} - \quad (36)$$

плотность электронных состояний, соответствующая электронному спектру (10), находим

$$\alpha_2 \xi + \alpha_3 \xi \zeta + I_1 = 0, \quad (37)$$

$$\alpha_1 + \alpha_2 \zeta + \frac{\alpha_3}{2} (\xi^2 + \zeta^2) + I_2 \\ + (I_1 + I_2) \left(12 \frac{R}{r_0} - \chi \sqrt{\frac{18R}{r_0 \zeta}} \right) = 0, \quad (38)$$

$$I_2 \chi - (I_1 + I_2) \sqrt{\frac{2R\zeta}{r_0}} = 0. \quad (39)$$

Здесь

$$I_1 = -\frac{2GB}{\pi b} \int_G^B \frac{\text{th}(E/(2k_B T)) dE}{\sqrt{(B^2 - E^2)(E^2 - G^2)}}, \quad (40)$$

$$I_2 = \frac{2}{\pi b} \int_G^B \frac{E^2 \text{th}(E/(2k_B T)) dE}{\sqrt{(B^2 - E^2)(E^2 - G^2)}}. \quad (41)$$

Константы α_1 , α_2 , входящие в уравнения термодинамического равновесия (37)–(39) системы Пайерлса, определим, исходя из следующих условий. Из уравнения (38) с учетом условия

$$\xi(T_0) = \zeta(T_0) = \chi(T_0) = 0 \quad (42)$$

имеем выражение для α_1

$$\alpha_1 = -\frac{2}{\pi b} \int_0^{2b} \frac{E \text{th}(E/(2k_B T_0)) dE}{\sqrt{4b^2 - E^2}}. \quad (43)$$

Вычисляя в формуле (43) интеграл, приближенно получаем

$$\alpha_1 = -\frac{4}{\pi} \left(1 - \frac{1}{6} \left(\frac{k_B T_0}{b} \right)^2 \right). \quad (44)$$

Критическая температура T_0 структурного фазового перехода пайерлсовского типа в приближении среднего поля находится из уравнения

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \xi^2} \Big|_{\xi=\zeta=\chi=0, T=T_0} = 0. \quad (45)$$

Отсюда с учетом соотношений (20)–(22) получаем выражение для константы α_2

$$\alpha_2 = \frac{8b}{\pi} \int_0^{2b} \frac{\text{th}(E/(2k_B T_0))}{E \sqrt{4b^2 - E^2}} dE. \quad (46)$$

Вычисляя в формуле (46) интеграл, приближенно имеем

$$\alpha_2 = \frac{4}{\pi} \ln \left(\frac{2be}{k_B T_0} \right). \quad (47)$$

Таким образом, получены уравнения термодинамического равновесия (37)–(39), которые представляют собой замкнутую систему для определения температурных зависимостей параметров порядка $\xi(T)$, $\zeta(T)$ и $\chi(T)$ системы Пайерлса с учетом кубичного ангармонизма

межатомного взаимодействия и несферичности атомных волновых функций $3d$ -состояния электрона. Константы α_1 , α_2 , входящие в уравнения термодинамического равновесия (37)–(39) системы Пайерлса, определяются с использованием формул (44), (47).

3. Уравнения для параметров порядка ξ , ζ и χ фазового перехода металл–полупроводник системы Пайерлса при низких температурах

Анализ уравнений термодинамического равновесия (37)–(39) для параметров порядка фазового перехода металл–полупроводник ξ , ζ , χ проведем для случая низких температур, когда выполняется неравенство

$$k_B T \ll b \exp\{-\zeta_1\} \operatorname{sh}(\xi_1). \quad (48)$$

Тогда в уравнениях (40), (41) можно положить

$$\operatorname{th}\left(\frac{E}{2k_B T}\right) \cong 1. \quad (49)$$

Вычисляя интегралы в выражениях (40), (41), приближенно получаем

$$I_1 = -\frac{4 \exp\{-\zeta_1\} \operatorname{sh}(\xi_1)}{\pi} K\left(\frac{1}{\operatorname{ch}(\xi_1)}\right), \quad (50)$$

$$I_2 = -\frac{4 \exp\{-\zeta_1\} \operatorname{ch}(\xi_1)}{\pi} E\left(\frac{1}{\operatorname{ch}(\xi_1)}\right), \quad (51)$$

где $K(x)$ и $E(x)$ — соответственно полные нормальные эллиптические интегралы Лежандра первого и второго рода. Разлагая эллиптические интегралы $K(x)$ и $E(x)$ в ряд вблизи точки $x = 0$ [11], а $\operatorname{sh}(\xi_1)$ и $\operatorname{ch}(\xi_1)$ в ряд Тейлора в точке $\xi_1 = 0$, из уравнений (37)–(39) с учетом (50), (51) в приближении $\xi_1 < 1$ находим

$$\alpha_2 \xi + \alpha_3 \zeta \xi - \frac{5 \exp\{-\zeta_1\} \xi_1}{2} \left(1 - \frac{\xi_1^2}{30}\right) = 0, \quad (52)$$

$$\alpha_1 + \alpha_2 \zeta + \frac{\alpha_3}{2} (\xi^2 + \zeta^2) + \frac{3 \exp\{-\zeta_1\}}{2} \left[1 + \frac{5}{6} \xi_1^2 + \frac{12R}{r_0} \left(1 - \chi \sqrt{\frac{r_0}{8R\zeta}}\right) \left(1 - \frac{5}{3} \xi_1 + \frac{5}{6} \xi_1^2\right)\right] = 0, \quad (53)$$

$$\left(1 + \frac{5}{6} \xi_1^2\right) \chi - \left(1 - \frac{5}{3} \xi_1 + \frac{5}{6} \xi_1^2\right) \sqrt{\frac{2R\zeta}{r_0}} = 0. \quad (54)$$

Соотношения (52)–(54) с учетом обозначений (32), (33) представляют собой уравнения равновесия для параметров ξ , ζ , χ системы Пайерлса при низких температурах T (48).

4. Численные оценки и обсуждение полученных результатов

Численные оценки проведем для двуокиси ванадия, в которой имеется одномерная электронная зона проводимости. Эта зона образована благодаря перекрытию $3d$ -электронных волновых функций атомов ванадия, расположенных в виде цепочек, параллельных кристаллической оси C [3]. В высокотемпературной металлической фазе ширина одномерной электронной зоны проводимости $E_0 = 4b \cong 1.1$ eV, а расстояние между ближайшими атомами ванадия вдоль цепочки $r_0 \cong 0.285$ nm. При критической температуре $T_0 = 340$ K в VO_2 наблюдается фазовый переход металл–полупроводник. Ширина запрещенной зоны электронного спектра в низкотемпературной фазе $E_g \cong 0.6$ eV, а расстояния между ближайшими атомами ванадия вдоль цепочки чередуются $r_1 = 0.265$ nm, $r_2 = 0.312$ nm. При этом, поскольку $r_1 + r_2 > 2r_0$, атомы ванадия смещены относительно оси цепочки, а цепочка имеет зигзагообразный вид (см. рисунок).

Положив в формулах (44), (47) характерные для VO_2 численные значения параметров, находим безразмерные коэффициенты α_1 и α_2 (29) разложения (22) отталкивательной части потенциальной энергии межатомного взаимодействия в ряд Тейлора по смещениям атомов из эквидистантного положения в цепочке

$$\alpha_1 \cong -1.27, \quad \alpha_2 \cong 5.02. \quad (55)$$

Исходя из выражения для электронного спектра (10), с учетом формул (32)–(35) получаем

$$2 \frac{E_g}{E_0} = \exp\{\xi - \zeta - 3\chi^2\} - \exp\left\{-\xi - \zeta - 3\left(\sqrt{\frac{8R\zeta}{r_0}} - \chi\right)^2\right\}, \quad (56)$$

где ξ и ζ в соответствии с (14) определяются соотношениями

$$\xi = \frac{r_2 - r_1}{2R}, \quad (57)$$

$$\zeta = \frac{r_2 + r_1 - 2r_0}{2R}. \quad (58)$$

После подстановки (57), (58) в (54), (56) соотношения (54), (56) можно рассматривать как систему уравнений для нахождения эффективного радиуса атомной волновой функции электрона R и угла χ . Подставляя в (54), (56) характерные для двуокиси ванадия численные значения параметров и проводя вычисления, с учетом (30), (57), (58), (32), (33) получаем

$$R \cong 0.46 \text{ \AA}, \quad \chi \cong 0.032, \quad \chi_1 \cong 0.281,$$

$$\xi \cong 0.51, \quad \zeta \cong 0.076, \quad \zeta_1 = 0.196. \quad (59)$$

Условие (48) применимости уравнений (52)–(54) с учетом (59) принимает вид

$$T \ll 10^3 \text{ К.} \quad (60)$$

Отметим, что результат (59) для эффективного радиуса R атомной волновой функции $3d$ -состояния электрона находится в согласии с общими представлениями о малом радиусе локализации d - и f -волновых функций соединений переходных металлов [3].

Соотношения (52), (53) с учетом обозначений (32), (33) и известных из эксперимента величин (55), (59) можно рассматривать как систему уравнений для нахождения теоретических значений константы кубичного ангармонизма межатомного взаимодействия α_3 и безразмерного параметра удлинения атомной цепи ξ . Однако решение этой системы уравнений (52), (53) относительно неизвестных α_3 , ζ достаточно сложно. Удобнее считать параметр ζ известным из эксперимента (59) и решать (52), (53) относительно неизвестных α_3 и α_2 . Подставляя значения (59) в уравнения (52), (53), приближенно находим

$$\alpha_3 \cong -16.9, \quad \alpha_2 \cong 3.79. \quad (61)$$

Таким образом, результат для α_2 (61), полученный исходя из уравнений термодинамического равновесия (52)–(54) системы Пайерлса при низких температурах $T \ll 10^3 \text{ К}$, близок к значению α_2 (55), вычисленному с помощью формулы (47), являющейся следствием условия (45) потери устойчивости металлической фазы при критической температуре T_0 .

Отметим, что коэффициенты α_2 и α_3 (29) в разложении (22) могут быть оценены независимо с помощью формулы

$$\alpha_2 \cong \frac{ER^2r_0}{b}, \quad (62)$$

где E — модуль Юнга кристалла вдоль кристаллической оси C , и соотношения [12]

$$\alpha_3 \approx -\frac{2\alpha_T r_0 \alpha_2^2 b}{k_B R}, \quad (63)$$

где α_T — коэффициент линейного теплового расширения материала вдоль кристаллической оси C .

Положив в выражениях (62), (63) характерные численные значения $E \cong 3 \cdot 10^{12} \text{ дн/см}^2$, $\alpha_T \approx 10^{-5}$, получаем численные значения коэффициентов $\alpha_2 \cong 5$, $\alpha_3 \approx -10$, что близко к соответствующим величинам (55), (61), вычисленным в рамках рассмотренной в настоящей работе теории.

Итак, в настоящей работе предложена квазиодномерная модель фазового перехода металл–полупроводник пайерлсовского типа, учитывающая кубичный ангармонизм межатомного взаимодействия и несферичность волновых функций квантовых состояний электрона в атоме. Показано, что наряду с попарным сближением атомов в цепочке (димеризацией) при фазовом переходе

в полупроводниковое состояние имеет место однородная деформация цепочки атомов, что ведет к образованию зигзагообразной структуры.

На основе полученных результатов проведена интерпретация эксперимента по фазовому переходу металл–полупроводник в двуокиси ванадия [3]. Вычисленные в рамках предложенной теории численные значения эффективного радиуса R атомной волновой функции $3d$ -состояния электрона, безразмерного коэффициента упругости α_2 и безразмерного коэффициента кубичного ангармонизма α_3 согласуются с независимыми оценками.

В заключение отметим, что для большинства известных квазиодномерных материалов (солей TCNQ, TaS₃, TaSe₃, NbS₃, NbSe₃, K_{0.3}MoO₃, (NbSe₄)_{10/3}I, (NbSe₄)₂I и т.д. [2]) экспериментально измеренное значение ширины запрещенной зоны электронного спектра $E_g(T \ll T_0)$ в несколько раз превышает вычисленное в рамках гармонического приближения и приближения среднего поля [2]

$$E_g(T \ll T_0) \cong 3.5k_B T_0. \quad (64)$$

Учет влияния флуктуаций (выход за рамки приближения среднего поля) улучшает согласие теории и эксперимента [13], однако это, по-видимому, не решает вопрос окончательно, поскольку даже слабая неоднородность системы приводит к сильному подавлению флуктуаций [1]. В настоящей работе показано, что другим важным фактором, способным увеличить E_g в несколько раз по сравнению с величиной (64), является учет кубичного ангармонизма межатомного взаимодействия (выход за рамки гармонического приближения).

Список литературы

- [1] Л.Н. Булаевский. УФН **115**, 2, 263 (1975).
- [2] G. Gruner. Rev. Mod. Phys. **60**, 4, 1129 (1988).
- [3] А.А. Бугаев, Б.П. Захарченя, Ф.А. Чудновский. Фазовый переход металл–полупроводник и его применение. Наука, Л. (1979). С. 28.
- [4] А.Л. Семенов. ЖЭТФ **111**, 4, 1398 (1997).
- [5] А.Л. Семенов. ЖЭТФ **114**, 4(10), 1407 (1998).
- [6] А.Л. Семенов. ЖЭТФ **115**, 4, 1297 (1999).
- [7] А.Л. Семенов. ФТТ **39**, 5, 925 (1997).
- [8] С.Н. Артеменко, А.Ф. Волков, С.В. Зайцев-Зотов. УФН **166**, 4, 434 (1996).
- [9] Н.Н. Боголюбов, Н.Н. Боголюбов (мл.). Введение в квантовую статистическую механику. Наука, М. (1984). С. 282.
- [10] О. Маделунг. Физика твердого тела: локализованные состояния. Наука, М. (1985). С. 144.
- [11] Г.Б. Двайт. Таблицы интегралов и другие математические формулы. Наука, М. (1983). С. 116.
- [12] А.И. Ансельм. Введение в теорию полупроводников. Наука, М. (1978). С. 191.
- [13] М.В. Садовский. ФТТ **16**, 2504 (1974).