Письма в ЖЭТФ, том 116, вып. 5, с. 300 – 306

Пайерлсовская неустойчивость решетки Либа

М. И. Рыжкин, А. А. Левченко, И. А. Рыжкин[1)]

Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Россия

Поступила в редакцию 6 июля 2022 г.
После переработки 6 июля 2022 г.
Принята к публикации 25 июля 2022 г.

В работе показано, что энергия электронной системы двумерной решетки Либа понижается в результате смещений реберных атомов от центров вдоль ребер. Понижение электронной энергии приводит к появлению мягких фононных мод, ангармонических фононов, и к неустойчивости решетки. При определенных условиях понижение электронной энергии может превысить увеличение упругой энергии ионной решетки, и в этих условиях зависимость полной энергии как функции смещений реберных атомов приобретает вид двухямного потенциала. В результате, при сильной неустойчивости, возникает частично упорядоченная подрешетка реберных атомов с числом равновесных положений, вдвое превышающем их число, а квантовое туннелирование реберных атомов между равновесными положениями приводит к появлению квантовых туннельных мод. В работе обсуждаются возможные экспериментальные проявления исследуемой неустойчивости и обобщения рассмотренной модели на трехмерные решетки.

DOI: 10.31857/S1234567822170062, EDN: jstshf

1. Введение. Решеткой Либа называется двумерная, квадратная решетка атомов типа A, в серединах связей которой находятся атомы типа B (см. рис. 1). Решетка Либа является одной из самых про-

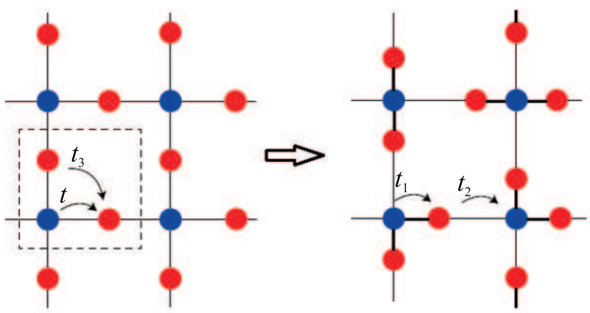

Рис. 1. (Цветной онлайн) Исходная решетка Либа и решетка Либа в результате развития неустойчивости с указанием интегралов перескока. Синие кружки – узельные атомы типа A, красные кружки – реберные атомы типа B

стых бипартитных решеток, т.е. решеток, узлы которых могут быть разделены на два подмножества A и B, причем ближайшими соседями узлов A являются узлы B и наоборот. Свое имя она получила благодаря знаменитой работе Либа, в которой были доказаны строгие утверждения о модели Хаббарда на бипартитных решетках [1]. Широкую популярность решетка Либа получила благодаря наличию в ее электронном спектре плоских или бездисперсионных зон [2–5]. Отсутствие кинетической энергии электронов в таких зонах приводит к определяющей роли сколь угодно малого взаимодействия между ними и к реализации необычных коррелированных состояний электронной системы. Смысл этого утверждения становится более понятным, если сравнить физику плоских электронных зон с физикой плоских зон двумерных электронов в сильном магнитном поле. Экспериментальной реализацией решетки Либа является подрешетка CuO_2 в высокотемпературных купратных сверхпроводниках, исследованию которых также посвящено огромное число работ, смотри, например, [6–9]. Близкие структуры, которые можно назвать искаженными решетками Либа, реализуются в нано ограниченной воде [10, 11]. Реберно-центрированные кубические решетки, которые являются трехмерными обобщениями решетки Либа, реализуются в высокотемпературных сверхпроводниках на основе сероводорода [12, 13] и в качестве трехмерных подрешеток в различных перовскитах [14–16].

Из перечисленного следует, что физика соединений с решеткой Либа является интересной и важной темой исследований. Целью данной работы является исследование еще одной особенности решетки Либа, а именно, ее электронной неустойчивости. Анализируя поведение электронной и решеточной энергии, мы покажем, что электронная энергия уменьшается в результате смещений реберных атомов от центров связей, и при определенных условиях воз-

[1)]e-mail: ryzhkin@issp.ac.ru

растание упругой энергии не компенсирует уменьшение электронной энергии, т.е. в этих условиях решетка Либа становится неустойчивой. Вблизи неустойчивости для решеток такого типа характерны мягкие моды и ангармонические фононы, а в результате развития неустойчивости потенциал реберных атомов, как функция смещений, приобретает двухямный вид, удваивается число равновесных положений реберных атомов на связях и становится возможным квантовое туннелирование реберных атомов между равновесными положениями. При этом возникают новые возбуждения, квантовые туннельные моды, которые могут сильно взаимодействовать с электронной системой.

Далее, в разделе 2, с использованием метода сильной связи мы рассмотрим структуру электронного спектра решетки Либа, ее зависимость от смещений реберных атомов вдоль связей, и наличие плоской зоны. В разделе 3 мы рассмотрим изменения электронной энергии и энергии ионной решетки в результате смещений реберных атомов, и найдем условия возникновения неустойчивости решетки Либа. В разделе 4 мы обсудим экспериментальные проявления исследуемой неустойчивости и ее зависимость от параметров решетки. В этом же разделе мы обсудим связь исследуемой неустойчивости с неустойчивостью Пайерлса [17] и связь рассмотренной модели с одномерной моделью полиэтилена или моделью SSH (Su–Schrieffer–Heeger) [18, 19].

2. Структура электронного спектра. Электронный спектр любого соединения определяется не только структурой решетки, но валентными состояниями атомов, которые образуют решетку. Рассмотрим сначала простой случай, в котором атомы типа A и атомы типа B имеют по одному валентному состоянию φ_i^A, φ_j^B соответственно. Решение уравнения Шредингера ищем методом сильной связи, т.е. в следующем виде:

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{i\in A} a_i \varphi_i^A(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i) + \sum_{j\in B} b_j \varphi_j^B(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j), \qquad (1)$$

где a_i, b_i – коэффициенты разложения, в первой сумме суммирование идет по узлам квадратной решетки, а во второй по ее ребрам. Учитывая интегралы перескока только между ближайшими соседями, для коэффициентов разложения получаем следующую систему уравнений:

$$(\varepsilon_A - \varepsilon) a_i + \sum_{j=1}^{4} t_{ij} b_j = 0, \qquad (2)$$

$$(\varepsilon_B - \varepsilon) b_j + \sum_{j=1}^{2} t_{ij} a_i = 0. \qquad (3)$$

В этих уравнениях суммы берутся по ближайшим соседям, ε_A, ε_B – узельные энергии, а интегралы перескока отличны от нуля только для ближайших соседей $t_{ij} = t_{ji} = t$. Равенство всех интегралов перескока имеет место только для неискаженной решетки Либа с реберными атомами точно в серединах связей. Так как наша задача заключается в исследовании неустойчивости относительно смещений декорирующих атомов вдоль связей, то мы допускаем одинаковые по абсолютной величине для всех атомов смещения декорирующих атомов и введем два значения интегралов перескока $t_{ij} = t_1, t_2$ для укороченной и удлиненной связи, соответственно $t_1 > t_2$.

Решение уравнений (2), (3) начнем со значения энергии $\varepsilon = \varepsilon_B$. В этом случае все уравнения (3) выполняются, если положить $a_i = 0$. При этом уравнения (2) дают N условий на $2N$ переменных b_j, т.е. дадут N линейно независимых решений для b_j. Таким образом, значение энергии $\varepsilon = \varepsilon_B$ является N-кратно вырожденной зоной, т.е. плоской зоной. Ее происхождение легко понять, если заметить, что при условии $a_i = 0$ в приближении сильной связи атомы типа B являются эффективно изолированными.

Далее, если $\varepsilon \neq \varepsilon_B$, то с помощью уравнений (3) можно исключить переменные b_j и получить уравнения только для переменных a_i

$$\left(\varepsilon_A + \frac{\gamma_i}{\varepsilon - \varepsilon_B} - \varepsilon\right) a_i + \frac{t_1 t_2}{\varepsilon - \varepsilon_B} \sum_{j\in i} a_j = 0. \qquad (4)$$

Здесь суммирование во втором слагаемом идет по ближайшим соседям i, величины γ_i определяются суммами по связям, примыкающим к узлу i:

$$\gamma_i = \sum_{j\in i} t_{ij}^2 = \alpha_i t_1^2 + \beta_1 t_2^2, \qquad (5)$$

где α_i, β_i – неотрицательные целые, удовлетворяющие условию $\alpha_i + \beta_i = 4$, т.е. в общем случае γ_i может принимать различные значения случайным образом, в зависимости от смещений декорирующих атомов. Последнее означает, что мы имеем дело со сложной задачей определения спектра неупорядоченной системы. Однако, кажется логичным предположить, что из атомов четырех связей два смещаются к рассматриваемому узлу, а два других от узла. В качестве обоснования такого предположения служит аналогия с физикой льда, в частности, первое правило льда: два протона вблизи иона кислорода, и два других в удалении [4, 20, 21]. Физически это правило обусловлено уменьшением энергии кулоновского взаимодействия между ионами. При таком предположении все величиныγ_i принимают одинаковое значение $2t_1^2+2t_2^2$, в результате мы приходим к более простой задаче без неупорядоченности. По этой причине далее мы примем это предположение о смещениях декорированных атомов согласно правилу льда, т.е. будем использовать условие $\gamma_i = 2t_1^2+2t_2^2$, и определим электронный спектр. Отклонения от этого условия можно рассматривать как локальные возмущения узельной энергии, приводящие к образованию локальных уровней в запрещенной зоне, которые будут рассмотрены в последующих работах.

При использовании приближения, основанного на правилах льда, из уравнений (4) получаем следующие выражения для двух дисперсионных зон энергии

$$\varepsilon_{\rm c,v} = \frac{\varepsilon_B+\varepsilon_A}{2} \pm \tag{6}$$

$$\pm\sqrt{\left(\frac{\varepsilon_B-\varepsilon_A}{2}\right)^2 + 2t_1^2+2t_2^2+2t_1t_2(\cos k_x+\cos k_y)}.$$

В формуле (6) мы предположили $\varepsilon_A < \varepsilon_B$, тогда нижней или валентной зоне соответствует знак минус, а верхней зоне или зоне проводимости знак плюс. Края зон определяются следующими выражениями

$$\varepsilon_{\rm c,v} = \frac{\varepsilon_B+\varepsilon_A}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_B-\varepsilon_A}{2}\right)^2 + 2(t_1-t_2)^2}, \tag{7}$$

а ширина запрещенной зоны равна

$$\varepsilon_{\rm g} = 2\sqrt{\left(\frac{\varepsilon_B-\varepsilon_A}{2}\right)^2 + 2(t_1-t_2)^2}. \tag{8}$$

При выбранном условии $\varepsilon_A < \varepsilon_B$ плоская зона $\varepsilon = \varepsilon_B$, как нетрудно увидеть, находится в запрещенной зоне, ближе ко дну зоны проводимости. Энергии электронов как функции волнового вектора, и схематично соответствующие плотности состояний изображены на рис. 2, 3. Отметим, что при условии $t_1 = t_2$, т.е. в случае неискаженной решетки Либа, плоская зона касается дна зоны проводимости. При дополнительном условии $\varepsilon_A \to \varepsilon_B$ ширина запрещенной зоны стремится к нулю, и мы получаем полуметалл с плоской зоной при энергии касания валентной зоны и зоны проводимости. Также можно показать, что плоская зона в случае неискаженной решетки Либа ($t_1 = t_2$) сохраняется, даже если учесть перескоки между ближайшими соседями по подрешетке B (см. интегралы t_3 на рис. 1). В противном случае, т.е. при условии $t_1 \neq t_2$, в этой зоне появляется конечная дисперсия.

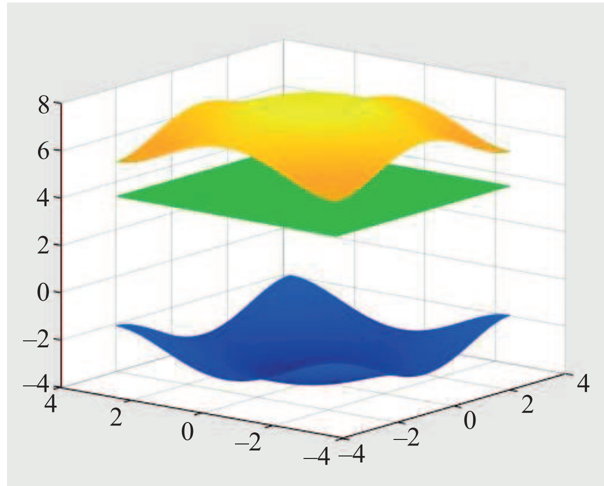

Рис. 2. (Цветной онлайн) Пример электронного спектра решетки Либа. Щели уменьшаются с уменьшением разности энергий $\varepsilon_B - \varepsilon_A$ и с уменьшением разности прыжковых интегралов $t_1 - t_2$, дисперсия возрастает с ростом прыжковых интегралов

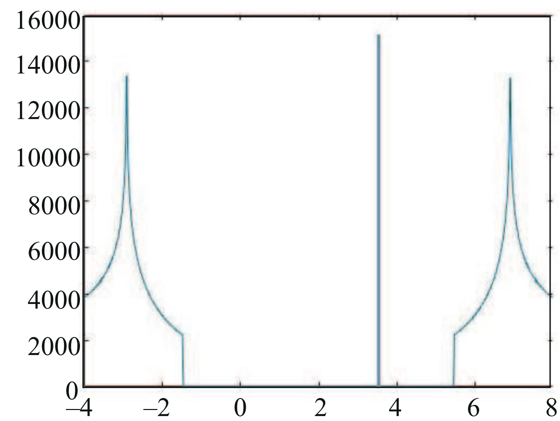

Рис. 3. (Цветной онлайн) Плотность состояний, соответствующая спектру на рис. 2. Линия в запрещенной зоне схематично изображает δ-функцию

3. Энергия электронной и ионной системы: условия неустойчивости Из формул (6), (7) видно, что уровни энергии валентной зоны понижаются при смещении реберных атомов, т.е. при возникновении неравенства $t_1 \neq t_2$. Рассчитаем выигрыш в энергии электронной системы в зависимости от смещения реберных атомов. Предполагая, что все атомы смещаются на одинаковые расстояния, и считая смещения x малыми, используем для интегралов перескока выражения $t_{1,2} = t \mp \alpha x$, где $t, \alpha > 0$, $x < 0$. Далее, в системе имеется $3N$ валентных электронов, из них $2N$ полностью заполняют валентную зону и N электронов наполовину заполняют плоскую зону. Выигрыш в электронной энергии на одну ячейку из-за ненулевого смещения реберных атомов можно представить в виде удвоенного интеграла по занятой зоне Бриллюэна от энергии валентной зоны $\varepsilon_{\mathrm{v}}(\mathbf{k})$. Без разложения по x^2 достаточно громоздких выражений результат можно представить в следующем виде

$$\delta E(x) = -\frac{4}{\pi^2}\int\limits_0^{\pi/2} dq_x \int\limits_0^{\pi/2} dq_y[(q_x,q_y,x) - f(q_x,q_y,0)], \tag{9}$$

$$f(q_x,q_y,x) = \sqrt{\Delta^2+16t^2(\cos^2 q_x+\cos^2 q_y)+16\alpha^2x^2(\sin^2 q_x+\sin^2 q_y)}, \tag{10}$$

где $\Delta = \varepsilon_B - \varepsilon_A$. Разлагая выражение (10) по x^2, мы получаем для первого члена разложения следующие формулы

$$\delta E_1 = -Cx^2, \tag{11}$$

$$C(\alpha,\Delta,t)=\frac{32\alpha^2}{\pi^2}\int\limits_0^{\pi/2}\int\limits_0^{\pi/2}\frac{(\sin^2 q_x+\sin^2 q_y)dq_xdq_y}{\sqrt{\Delta^2+16t^2(\cos^2 q_x+\cos^2 q_y)}}.$$

Функция $C(\alpha,\Delta,t)$ может быть вычислена аналитически в различных предельных случаях, а ее численное значение при произвольных значениях аргументов показано на рис. 4. Из формул (11) также видно,

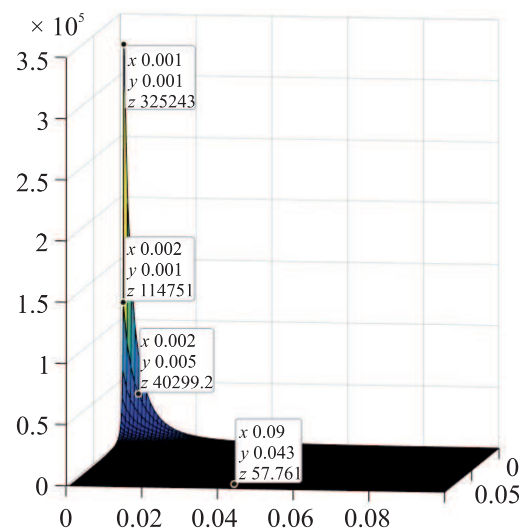

Рис. 4. (Цветной онлайн) Зависимость интеграла в формуле (11) от параметров $\Delta = \varepsilon_B - \varepsilon_A$ и t. Выделена область максимальных значений интеграла

что изменение электронной энергии при смещении реберных атомов всегда отрицательно, что соответствует электронной неустойчивости решетки Либа. Выигрыш в электронной энергии растет с уменьшением разности атомных энергий Δ и с уменьшением прыжкового интеграла t. Он также растет с ростом величины α, которая характеризует зависимость интеграла перекрытия от расстояния между атомами.

При расчетах выигрыша в электронной энергии (11) были учтены кинетическая энергия электронов и энергия взаимодействия электронов с ионным остовом. Рассмотрим теперь изменение энергии ионной системы, которая также изменяется при смещениях реберных атомов. При этом мы ограничимся феноменологическим подходом, и запишем эту энергию в виде следующего разложения по степеням смещений:

$$\delta E_2(x) = Dx^2 + Fx^4. \tag{12}$$

Здесь константа F положительна, что соответствует отталкиванию ионов типа A и B на предельно малых расстояниях между ними. Вопрос о знаке константы D более сложен, и мы детально обсудим его ниже. Но сначала мы предположим, что и $D > 0$. Эти предположения означают устойчивость решетки Либа при учете только энергии ионной системы. Тогда из формул (11), (12) мы получаем

$$\delta E = (D-C)x^2 + Fx^4, \quad x_\pm = \pm\sqrt{\frac{C-D}{2F}}. \tag{13}$$

Первая из этих формул показывает, что решетка будет неустойчива при условии $C > D$, а вторая формула дает равновесные смещения реберных атомов при возникновении неустойчивости, вызываемой электронной подсистемой.

Выше мы сделали предположение, что константа $D > 0$. Это предположение основано на учете кулоновского взаимодействия реберного иона B только с ближайшими соседями типа A. Однако кулоновское взаимодействие медленно убывает с ростом расстояния, и по этой причине следует учитывать и кулоновское взаимодействие реберного иона B с более удаленными соседями, что может изменить знак константы D. Действительно, в работе [22] было показано, что учет дальнодействующего взаимодействия между реберными ионами сам по себе, без учета электронной энергии, может привести к неустойчивости решетки Либа, или решетки квадратного льда по терминологии этой работы. Результаты работы [22] можно интерпретировать и так, что учет дальнодействующего взаимодействия между ионами типа B вносит отрицательный вклад в коэффициент перед x^2 в формуле (12). На наш взгляд, соотношение между положительным вкладом взаимодействия между ближайшими соседями и отрицательным вкладом между удаленными соседями близок вопросу о вырождении протонных конфигураций, удовлетворяющих правилам льда [23–25].

Суммируя сказанное, можно сделать вывод, что учет дальнодействующего характера кулоновского взаимодействия существенно уменьшает положительное значение константы D, полученное из оценок взаимодействия между ближайшими соседями. При этом вклад в неустойчивость электронной энергии может стать определяющим, особенно при росте константы α и уменьшении констант t, Δ. Таким образом, учет дальнодействующего характера кулоновского взаимодействия между ионами только повышает вероятность возникновения неустойчивости решетки Либа.

4. Обсуждение результатов. В предыдущих разделах мы описали неустойчивость решетки Либа, вызванную понижением электронной энергии относительно смещений реберных атомов вдоль связей. В этом разделе мы рассмотрим влияние этой неустойчивости на физические свойства реальных соединений, в которых в той или иной степени реализуется решетка Либа, а также обсудим соотношение нашей модели с другими моделями и исследованиями, в которых существенную роль играет электронная неустойчивость.

Наиболее известной реализацией решетки Либа является двумерная подрешетка CuO_2 купратных сверхпроводников, а наиболее распространенным объяснением высокой температуры сверхпроводящего перехода в этих соединениях является наличие мягких фононных мод и ангармонических фононов, обусловленных колебаниями атомов этой подрешетки, см. работы [9, 26, 27]. В этих работах приведены многочисленные ссылки на экспериментальное исследование мягких фононных мод, ангармонических фононов, а также различные теоретические интерпретации причин появления фононных особенностей. Однако все теоретические интерпретации отличаются от нашей модели, которая фактически основана только на топологии решетки Либа.

Заметим, что практически все полученные нами результаты могут быть применены и к трехмерному обобщению решетки Либа, а именно к кубической решетке ионов серы S в серединах ребер которой находятся протоны H, формула соединения H_3S. Такое соединение реализуется при высоком давлении и переходит в сверхпроводящее состояние при температурах выше 200 K [12, 28]. Вероятно, и в этом случае высокая температура сверхпроводящего перехода обусловлена ангармоническими фононами. Более того, в этом случае наблюдается и переход в состояние с несимметричной водородной связью, т.е. к состоянию со смещением протонов от середин связей [12]. Наличие несимметричной водородной связи означает сильную неустойчивость решетки. В этом случае возможна реализация квантовых туннельных мод, обусловленных туннелированием протонов вдоль связей, возникает интересная и важная задача о взаимодействии туннельных мод с электронами и их влияние на сверхпроводимость.

Сверхпроводимость не единственное явление, в котором проявляется исследуемая неустойчивость. Действительно, неустойчивость может проявляться не только в ангармонических фононах, она может проявляться также в статических искажениях. В этом отношении стоит обсудить связь исследуемой неустойчивости с таким явлением, как ферроэлектричество. Ферроэлектрики принято делить на два типа: ферроэлектрики типа смещения и типа порядок-беспорядок. К первому типу относится ряд соединений со структурой перовскита, например, титанат бария $BaTiO_3$, цирконат свинца $PbZrO_3$ и так далее. Эти соединения в качестве подрешеток содержат трехмерные решетки TiO_3, ZrO_3, которые можно рассматривать как трехмерные обобщения решетки Либа, к которым наши результаты легко модифицировать. В них также реализуется понижение энергии при смещении ионов кислорода вдоль ребер, что может интерпретироваться как движущая сила их ферроэлектрических свойств. При сильной неустойчивости каждый реберный ион имеет два устойчивых положения равновесия. Распределение ионов по этим положениям можно описать псевдоспиновыми переменными в рамках модели Изинга, в которой существует переход порядок-беспорядок, или ферроэлектрический переход [29, 30].

Исследуемая электронная неустойчивость может быть причиной несимметричности водородной связи и существования неупорядоченности протонной подсистемы во многих трехмерных модификациях льда [21]. Более того, в работах [10, 11] было показано, что в нано ограниченном льде может реализоваться квадратная модификация льда, которая близка к решетке Либа. Отличие заключается в довольно сильном отклонении протонов, т.е. реберных ионов, от центров связей. Эти отклонения могут рассматриваться как экспериментальное подтверждение исследуемой неустойчивости.

Зададим теперь важный вопрос, при каких условиях неустойчивость проявляется наиболее сильно? Другими словами, при каких условиях связи являются несимметричными, а при каких условиях симметричными? Как было указано в предыдущем разделе, условие сильной неустойчивости или условие двухямного потенциала имеет вид $C > D$, где D определяется упругой энергией ионной решетки (в нашей работе феноменологическая константа), а величина C формулой (11). Из этой формулы следует, что величина C растет с уменьшением Δ, t. Это означает, что роль электронной неустойчивости будет выше в соединениях с близкими значениями энергии валентных электронов (максимум при равенстве энергий $\Delta = 0$). Величина t характеризует интегралы перескока между ближайшими соседями для неискаженной решетки. Соответственно она тем меньше, чем больше расстояние между атомами, т.е. постоянная решетки. Этот параметр может варьироваться двумя способами: конкретным выбором атомов или внешним давлением. Во втором случае, если при нулевом давлении неустойчивость настолько сильна, что связи являются несимметричными, то с ростом давления постоянная решетки уменьшается, соответственно растет t и уменьшается величина C. При достаточно высоком давлении можно ожидать малого влияния неустойчивости и переход в симметричную фазу с одним потенциальным минимумом. Вблизи перехода двухямный/одноямный потенциал высота потенциального барьера будет низкой и можно ожидать квантового туннелирования реберных атомов и образования туннельных мод. На другом языке можно сказать, что соответствующие колебания реберных атомов становятся ангармоническими. Таким образом, давление является одним из способов управлять величиной неустойчивости.

Следует также отметить следующий результат. С уменьшением величины Δ и с уменьшением расстояния между двумя минимумами потенциальной энергии, т.е. с уменьшением $t_1 - t_2$ уменьшаются щели между зонами на рис. 2. В предельном случае $\Delta = 0$, $t_1 = t_2$ две зоны с сильной дисперсией будут касаться плоской зоны. Если уровень Ферми системы лежит при этой энергии, то вблизи уровня Ферми имеются два типа электронов: одни электроны с высокой плотностью состояний, но с нулевой групповой скоростью, и другие электроны с низкой плотностью состояний, но с высокой групповой скоростью. Такая ситуация представляет интерес как с точки зрения обычной проводимости, так и с точки зрения образования сверхпроводящего состояния.

Далее, из рассмотрения в разделах 2, 3 становится очевидным, что рассматриваемая неустойчивость очень напоминает неустойчивость Пайерлса [17], в том смысле, что последнюю можно было бы изложить в рамках рассмотренной модели. Фактически, нашу модель можно рассматривать как обобщение модели Пайерлса на двумерный случай. Также интересно отметить связь нашей модели с одномерной моделью полиэтилена. В последней существуют две фазы со смещением атомов влево и вправо, а на границе таких фаз существуют связанные электронные состояния, переносящие ток при наложении электрического поля. В нашем случае при выполнении правил льда выполняется равенство $\gamma_i = 2t_1^2 + 2t_2^2$ (см. раздел 2). При нарушении правила льда это равенство нарушается, что можно рассматривать как локальное возмущение, приводящее к образованию связанных состояний электронов в запрещенной зоне. При перескоках реберных атомов вдоль связей (при несимметричных связях) такой дефект вместе с электроном будет перемещаться по образцу, т.е. может быть носителем тока, аналогичным носителям тока в физике льда [21]. С этой точки зрения такие носители можно рассматривать как двумерные обобщения носителей тока в модели SSH [18].

Работа выполнена при поддержке проекта Российского научного фонда # 22-22-00005.

1. E. H. Lieb, Phys. Rev. Lett. **62**, 1201 (1989).
2. A. Mielke, J. Phys. A: Math. Gen. **24**, 3311 (1991).
3. H. Tasaki, Phys. Rev. Lett. **69**, 1608 (1992).
4. I. A. Ryzhkin, *Physics and Chemistry of Ice*, ed. by N. Maeno and T. Hondoh, Sapporo University, Sapporo (1992), p. 141.
5. D. Leykam, A. Andreanov, and S. Flach, Advances in Physics: X **3**, 1473052 (2018).
6. J. B. Bednorz and K. A. Muller, Z. Phys. B **64**, 189 (1986).
7. P. W. Anderson, Science **235**, 1196 (1987).
8. V. J. Emery, Phys. Rev. Lett. **58**, 2794 (1987).
9. D. M. Newns and C. C. Tsuei, Nature Physics **3**, 184 (2007).
10. G. Algara-Siller, O. Lehtinen, F. C. Wang, R. R. Nair, U. Kaiser, H. A. Wu, A. K. Geim, I. V. Grigorieva, Nature **519**, 443 (2015).
11. J. Chen, A. Zen, J. G. Brandenburg, D. Alfe, and A. Michaelides, Phys. Rev. Lett. **94**, 92220102 (2016).
12. I. Errea, M. Calandra, C. J. Pickard, J. R. Nelson, R. J. Needs, Y. Li, H. Liu, Y. Zhang, Y. Ma, and F. Mauri, Nature **532**, 81 (2016).
13. L. P. Gor'kov and V. Z. Kresin, Rev. Mod. Phys. **90**, 011001 (2018).
14. A. S. Bhalla, R. Guo, and R. Roy, Mater. Res. Innov. **4**, 3 (2000).
15. M. Johnsson and P. Lemmens, *Crystallography and Chemistry of Perovskites*, in *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*, John Wiley & Sons, N.Y. (2007); doi: 10.1002/9780470022184.hmm411.
16. J. S. Manser, J. A. Christians, and P. V. Kamat, Chem. Rev. **116**, 12956 (2016).
17. R. E. Peierls, *Quantum Theory of Solids, Oxford University Press*, N.Y. (1955).

18. W. P. Su, J. R. Schrieffer, and A. J. Heeger, Phys. Rev. Lett. **42**, 1698 (1979).
19. A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer, and W. P. Su, Rev. Mod. Phys. **60**, 805 (1988).
20. I. A. Ryzhkin, Solid State Commun. **52**, 49 (1984).
21. V. F. Petrenko and R. W. Whitworth, *Physics of Ice*, Oxford University Press, N.Y. (1999).
22. F. H. Stillinger and K. S. Schweizer, J. Phys. Chem. **87**, 4281 (1983).
23. M. J. P. Gingras and B. C. den Hertog, Can. J. Phys. **79**, 1339 (2001).
24. S. V. Isakov, R. Moessner, and S. L. Sondhi, Phys. Rev. Lett. **95**, 217201 (2005).
25. I. A. Ryzhkin, Solid State Commun. **52**, 49 (1984).
26. V. H. Crespi, and M. L. Cohen, Phys. Rev. B **48**, 398 (1993).
27. J. H. Chung, T. Egami, R. J. McQueeney, M. Yethiraj, M. Arai, T. Yokoo, Y. Petrov, H. A. Mook, Y. Endoh, S. Tajima, C. Frost, and F. Dogan, Phys. Rev. B **67**, 014517 (2003).
28. A. P. Drozdov, M. I. Eremets, I. A. Troyan, V. Ksenofontov, and S. I. Shylin, Nature **525**, 73 (2015).
29. R. Blinc and B. Zeks, Adv. Phys. **21**, 693 (1972).
30. Б. А. Струков, А. П. Леванюк, *Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах*, Наука, М. (1983).