

**INFLUENȚA TRANZIȚIEI DE FAZĂ PEIERLS ASUPRA SPECTRULUI FONONILOR
ÎN CRISTALUL ORGANIC CVASIUNIDIMENSIONAL TTF-TCNQ**

Anatolie CASIAN*, Silvia ANDRONIC, Viorel DUȘCIAC

*Universitatea Tehnică din Moldova
Universitatea de Stat din Moldova

În această lucrare este studiată variația spectrului fononilor în cristalul cvasiunidimensional organic TTF-TCNQ în vecinătatea tranziției Peierls, fiind determinată temperatura critică Peierls. În acest scop s-a utilizat modelul cristalului cvasiunidimensional ce ține cont de două mecanisme de interacțiune electron-fononică. Pentru a determina spectrul renormat al fononilor acustici s-a calculat funcția Green retardată a fononilor și s-a aplicat tehnica diagramelor Feynman pentru funcția Green dependentă de temperatură. Sunt prezentate calculele numerice și dependențele spectrului renormat al fononilor pentru diferiți parametri ai cristalului la diferite temperaturi.

Cuvinte-cheie: tranziție Peierls, cristal cvasiunidimensional, cristal organic, spectru fononic, cristal de TTF-TCNQ.

**THE INFLUENCE OF THE PEIERLS PHASE TRANSITION UPON THE SPECTRUM OF PHONONS
IN THE QUASI-ONE-DIMENSIONAL ORGANIC CRISTAL TTF-TCNQ**

This paper has studied the variation of the phonon spectrum in the quasi-one-dimensional organic crystal TTF-TCNQ in the vicinity of the Peierls transition. The Peierls critical temperature has been determined as well. For this purpose the model of the quasi-one-dimensional crystal that takes into account two mechanisms of electron-phonon interaction has been used. To determine the renormalized spectrum of acoustic phonons the retarded Green function of the phonons has been calculated and the technique of Feynman diagrams for the Green function dependent on temperature has been applied. The numerical calculations and the dependences of the renormalized spectrum of phonons for various parameters of the crystal at various temperatures have been presented.

Keywords: Peierls transition, quasi-one-dimensional crystal, organic crystal, phonon spectrum, crystal TTF-TCNQ.

Introducere

Tranziția de fază Peierls este o tranziție structurală a rețelei cristaline de tip metal-dielectric care se realizează în cristalele organice cvasiunidimensionale (Q1D). La micșorarea temperaturii, datorită interacțiunii electronilor de conducție cu oscilațiile rețelei cristaline, este energetic mai convenabil ca rețeaua inițială uniformă să se deformeze și, dacă ea conține un electron de conducție pentru fiecare ion, atunci în rezultat constanta rețelei se dublează. Astfel se produce dimerizarea rețelei cristaline și creșterea energiei ei mecanice. Pe de altă parte, interacțiunea electron-fononică duce la renormarea spectrului electronic și la micșorarea energiei sistemului de electroni. În anumite condiții, micșorarea energiei sistemului de electroni poate să prevaleze creșterea energiei rețelei și atunci, pentru sistemul întreg, este mai favorabil energetic să treacă în starea dimerizată cu energie totală mai mică. Acest fapt, după cum a arătat R.Peierls pentru rețeaua cristalină strict unidimensională [6], duce la apariția unei benzi interzise de energie exact deasupra energiei Fermi. Drept rezultat, cristalul care până la dimerizare era metal, după dimerizare devine dielectric. Astfel, la micșorarea temperaturii, la o anumită temperatură, numită *temperatura critică Peierls*, cristalul unidimensional metalic devine dielectric.

Tranziția Peierls stabilită la început teoretic în modele strict unidimensionale a avut prima confirmare la începutul anilor 1970, când a fost sintetizat primul metal organic cvasiunidimensional stabil la temperatura camerei, TTF-TCNQ (tetratiofulvalenium – tetracyanoquinodimethane) cu banda de conducție parțial plină. De atunci acest fenomen continuă să fie studiat teoretic și experimental în sistemele cvasiunidimensionale (a se vedea [4,5,8] și referințele de acolo).

În prezenta lucrare este studiată variația spectrului fononilor în cristalul organic cvasiunidimensional TTF-TCNQ în vecinătatea tranziției Peierls, fiind determinată temperatura critică Peierls. Pentru aceasta s-a utilizat modelul cristalului [1,2].

1. Modelul cristalului

Cristalul TTF-TCNQ este format din lanțuri segregate din molecule de TCNQ și de TTF. Moleculele de TCNQ sunt acceptori puternici, iar cele de TTF sunt donori. Rata de transfer a electronilor de la o moleculă

de TCNQ la una de TTF este de 0,59 și, deci, cristalul este de valență mixtă. Conductivitatea electronică în lanțurile de TCNQ este cu mult mai mare decât conductivitatea golurilor în lanțurile de TTF, și în prima aproximație ultima poate fi neglijată. Conductivitatea în lungul lanțurilor de TCNQ se efectuează prin mecanismul de bandă, iar în direcțiile transversale – prin mecanismul de salturi. Acesta din urmă la fel poate fi neglijat în prima aproximație, deoarece conductivitatea electrică în direcțiile transversale este aproape cu trei ordine de mărime mai mică decât conductivitatea în lungul lanțurilor. Astfel, în aproximația menționată cristalul este format din lanțuri strict unidimensionale de TCNQ, împachetate în structură cristalină tridimensională. Constantele rețelei cristaline sunt $a=12,3\text{Å}$, $b=3,82\text{Å}$, $c =18,47\text{Å}$; \mathbf{b} este direcția lanțurilor.

În modelul cristalului cvasiunidimensional menționat hamiltonianul lanțului linear de molecule de TCNQ în aproximația celor mai apropiați vecini și a electronilor puternic legați are forma prezentată în [2]:

$$H = \sum_k \varepsilon(k) a_k^+ a_k + \sum_q \hbar \omega_q b_q^+ b_q + \sum_{k,q} A(k, q) (b_q + b_{-q}^+) a_k^+ a_{k-q}. \quad (1)$$

Aici a_k^+ , a_k sunt operatorii de creare și anihilare a electronului în banda de conducție având în lungul lanțului cvasiimpulsul $\hbar k$ și energia $\varepsilon(k) = -2w \cos kb$, ($-\pi \leq kb \leq \pi$), $|w|$ este energia de transfer dintre moleculele vecine ale unui fir; b – constanta rețelei în direcția lanțurilor; b_q^+ , b_q – operatorii de creare și anihilare a fononului acustic cu frecvența $\omega_q = 2v_s b^{-1} \left| \sin \frac{qb}{2} \right|$, unde q și v_s sunt, respectiv, vectorul de undă și viteza sunetului în cristal în lungul lanțurilor. $A(k, q)$ este elementul matriceal al interacțiunii electron-fononice, care ține cont de interacțiunea electronilor numai cu vibrațiile acustice și în cazul strict unidimensional are forma:

$$A(k, q) = \frac{2i\hbar^{\frac{1}{2}} w'}{\sqrt{2NM\omega_q}} \left[\sin qb + \sin kb - \sin(k - q, b) \right] \quad (2)$$

$$\gamma = 2e^2 \alpha_0 / b^5 w'. \quad (3)$$

Aici w' este derivata de la energia de transfer w în raport cu distanța intermoleculară; e – sarcina electronului; α_0 și M – polarizația medie și masa moleculei, N – numărul de molecule în domeniul fundamental al cristalului și \hbar – constanta Plank.

În elemetrul matriceal $A(k, q)$ s-a ținut cont în formă explicită de două mecanisme principale de interacțiune simultană a electronilor cu vibrațiile acustice ale rețelei cristaline [3]. Primul mecanism este condiționat de faptul că vibrațiile intermoleculare determină fluctuațiile energiei de polarizare a moleculelor ce înconjoară electronul de conducție. Acesta este similar cu cel al polaronului, numai că aici se are în vedere polarizarea indusă a moleculelor. Constanta de interacțiune a electronilor cu fononii acustici este proporțională cu polarizabilitatea medie a moleculei α_0 . Al doilea mecanism este condiționat de faptul că vibrațiile intermoleculare determină și fluctuațiile energiei de transfer a electronului de la o moleculă la alta. Acest mecanism este asemănător cu cel al potențialului de deformație. Constanta de interacțiune în acest caz este proporțională cu mărimea w' . Raportul amplitudinilor intensităților primului mecanism la cel de al doilea este determinat de parametrul γ și se exprimă prin parametrii cristalului. Împrăștierea electronilor de către impurități se neglijează.

2. Spectrul renormat al fononilor acustici

Pentru a determina spectrul renormat al fononilor acustici s-a calculat funcția Green retardată a fononilor. Aplicând tehnica diagramelor Feynman pentru funcția Green dependentă de temperatură [7], apoi prelungind analitic funcția precedentă de pe frecvențele discrete în semiplanul de sus al frecvenței complexe, s-a stabilit polul funcției Green. Acesta din urmă determină spectrul fononilor.

Din seria exactă a teoriei perturbațiilor pentru funcția Green a fononilor s-au sumat diagramele care conțin 0, 1, 2, ..., ∞ lațuri închise de 2 funcții Green ale electronilor și aduc contribuția cea mai importantă. Aceasta

este aproximația de polarizare sau a fazelor aleatorii. Notând funcția Green a fononilor în această aproximație prin $D(x-x', t-t')$, iar a fononilor liberi prin $D_0(x-x', t-t')$, unde x și x' sunt coordonate spațiale, iar t și t' – coordonatele timpului, se obține ecuația integrală pentru funcția $D(x-x', t-t')$. Trecând la transformata Fourier după coordonatele spațiale și de timp, obținem pentru componenta Fourier a funcției Green $D(q, \omega)$ ecuația:

$$D(q, \omega) = D_0(q, \omega) - D_0(q, \omega) \Pi \Pi(q, \omega) D(q, \omega), \quad (4)$$

unde $\Pi \Pi(q, \omega)$ este operatorul de polarizare:

$$\text{Re} \Pi \Pi(q, \omega) = -\frac{2}{\pi \hbar \omega(q)} \int_{-\pi}^{\pi} dk |A(k, q)|^2 \frac{n_k - n_{k+q}}{E_k - E_{k+q} + \hbar \omega}. \quad (5)$$

Aici n_k este funcția de distribuție Fermi a purtătorilor de sarcină. Spectrul renormat $\Omega(q)$ al fononilor acustici, determinat de polul funcției D , se obține din ecuația de dispersie transcendentă:

$$\Omega(q) = \omega(q) \left[1 - \Pi \Pi(q, \Omega) \right]^{-1/2}. \quad (6)$$

Analizând numitorul părții reale a operatorului de polarizare (5), se observă că pentru anumite valori ale lui k integrala în (5) are singularitate și trebuie calculată în sens de valoare principală Cauchy. Această situație complică mult calculul integralei (5) și rezolvarea ecuației de dispersie (6). Determinând analitic punctele de singularitate, integrala (5) a fost calculată numeric ca suma a trei integrale Cauchy.

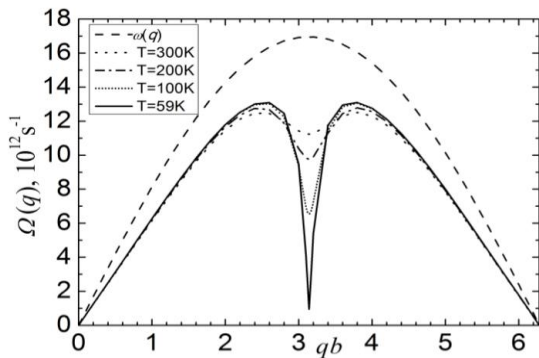


Fig.1

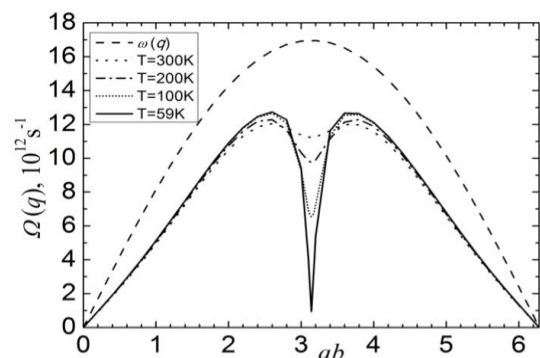


Fig.2

Calculul numeric al spectrului renormat al fononilor $\Omega(q)$ pentru parametrul $\gamma = 1,3$ și diferite temperaturi sunt prezentate în Figura 1. S-a admis că banda de conducție unidimensională este pe jumătate ocupată de către purtătorii de sarcină liberi și, prin urmare, impulsul Fermi adimensional $k_F = \pi/2$. De rând cu dependențele $\Omega(q)$ este prezentată și dependența $\omega(q)$ în intervalul $0 \leq qb \leq 2\pi$. Se vede că pentru aceleași valori ale lui q valoarea frecvenței $\Omega(q)$ este mai mică decât valoarea frecvenței inițiale $\omega(q)$. Aceasta înseamnă că în rezultatul interacțiunii electron-fononice coeficientul de elasticitate al forței de interacțiune între molecule se micșorează pentru tot intervalul valorilor q . Pentru valorile lui q din vecinătatea $qb \sim \pi$, odată cu micșorarea temperaturii, acest coeficient se micșorează considerabil. Aceasta se manifestă prin faptul că aici dependențele $\Omega(q)$ suportă prăbușiri abrupte, a căror adâncime crește odată cu micșorarea temperaturii. La $T = 59K$ $\Omega(q)$ devine practic egală cu zero. Astfel, la mijlocul intervalului $0 < qb < 2\pi$, când $qb = \pi$, apare o nouă margine a zonei Brillouin. Aceasta înseamnă că constanta rețelei se dublează și se realizează tranziția Peierls. Temperatura critică Peierls este de $59K$ și corespunde datelor experimentale. Pentru valorile mai îndepărtate de vecinătatea lui $qb = \pi$ dependențele $\Omega(q)$ sunt aproape lineare.

În Figura 2 sunt prezentate rezultatele pentru cazul când $\gamma = 1,6$. Se observă că valoarea frecvenței $\Omega(q)$ s-a micșorat și mai mult. Aceasta se explică prin faptul că interacțiunea electron-fononică a devenit mai

puternică și influențează mai semnificativ spectrul renormat al fononilor. Se micșorează adăugător și viteza sunetului, care este egală cu $d\Omega(q)/dq$, la q mici. Din grafic se vede că viteza sunetului s-a micșorat de aproximativ 1,7 ori în comparație cu viteza sunetului în absența interacțiunii electron-fononice, care figurează în spectrul inițial al fononilor $\omega(q)$.

Concluzii

Menționăm că modelul propus permite calcularea frecvențelor renormate ale fononilor acustici, explicația tranziției și a temperaturii critice Peierls în cristalele cvasiunidimensionale organice TTF-TCNQ. Astfel, aproximația fazelor aleatorii atestă că la apropierea de temperatura critică Peierls T_p , din partea temperaturilor mai mari, apar fononi cu cvasiimpulsul $q = \pi/b$, ale căror frecvențe la $T = T_p$ se transformă în zero. La temperaturi mai mici decât T_p în rețea apar deformări statice, perioada rețelei se schimbă și spectrul fononilor devine mult mai complicat, deoarece în celula elementară vor fi două sau chiar mai multe molecule. Se presupune că prăbușirea abruptă în spectrul fononic renormat, cunoscut ca efectul de înmuiere a fononilor, ar putea explica valoarea extrem de ridicată a maximului din dependența de temperatură a conductivității electrice în aceste cristale în apropierea temperaturii critice Peierls. Prezintă un interes deosebit studierea influenței interacțiunilor între lanțurile moleculare unidimensionale asupra tranziției și temperaturii Peierls, deoarece aceste interacțiuni distrug simetria spectrului electronic 1D, ceea ce în final duce la tranziția Peierls.

Bibliografie:

1. CASIAN, A. In: *Thermoelectric Handbook*. Ed. by D.M.Rowe. USA: CRC Press, 2006, Chap. 36.
2. CASIAN, A., DUȘCIAC, V., and COROPCEANU, Iu. Huge carrier mobilities expected in quasi-one-dimensional organic crystals. In: *Phys. Rev.*, **B 66**, 2002, 165404 1-6.
3. DUSHCHAC, V.G., KASYAN, A.I. Electrical conductivity anomalies in a quasi-one-dimensional crystal due to interference of two mechanisms of electron-phonon interaction. In: *JETP Lett.*, 30, 1979, p.707.
4. JECKELMANN, E., ZHANG, C. and WHITE, S.R. Metal-insulator transition in the one-dimensional Holstein model at half filling. In: *Phys. Rev.*, **B 60**, 1999, 7950.
5. НОХЕНАДЛЕР, М., ФЕХСКЕ, Н. and АССААД, F.F. Dynamic charge correlations near the Peierls transition. In: *Phys. Rev.*, **B 83**, 2011, 115105.
6. PEIERLS, W. *Quantum Theory of Solids*. London: Oxford University Press, 1955, p.108.
7. АБРИКОСОВ, А.А., ГОРЬКОВ, Л.П., ДЗЯЛОШИНСКИЙ, И.Е. *Методы квантовой теории поля в статистической физике*. Москва: ФМгиз, 1962.
8. БУЛАЕВСКИЙ, Л.Н., Структурный (Пайрсовский) переход в квазиодномерных кристаллах. В: *УФН*, т.115, 1975, с.263.

Prezentat la 11.06.2013