

ANALIZA LEGII DE DISPERSIE A FONONILOR ÎN CRISTALUL CVASIUNIDIMENSIONAL TTT_2I_3

Veaceslav Nicic
Universitatea Tehnică a Moldovei
v_nicik@yahoo.com

Abstract. *The paper presents a theoretical study of the crystalline vibration spectrum in the quasi-one-dimensional organic crystal of the Tetratitotetracene-Iodide (TTT_2I_3). The dynamic matrix and the dispersion equation are obtained for the cases when both the first and second coordination spheres were taken into consideration. For simplicity the plane model of the lattice is used, the Ox axis being directed along the molecular chains. The numerical calculations are carried out with the help of package Mathematica, taking into account the quasi-one-dimensional crystal proprieties. For the second sphere of coordination only the central forces are taken into consideration, being introduced a single additional quasi-elastic coefficient. The numerical data are analyzed and the graphs of the longitudinal and transverse frequency dependence as functions of wave vectors oriented along the directions Ox and Oy are built up. The vibration spectra for fixed values of the wave vector in the direction Oy in the cases of first and second coordination sphere are presented too.*

Cuvinte-cheie: *Cristal organic, cristal cuasiunidimensional, spectrul vibrațiilor, matrice dinamică, vector de undă, ecuație de dispersie.*

I. Introducere

Cristalele cvasiunidimensionale (Q1D) au nu simplu o structură foarte anizotropă. Ele formează o clasă aparte de cristale, fiind formate din lanțuri sau stocuri de molecule în așa fel, că distanța între molecule în direcția lanțurilor este considerabil mai mică decât distanța între lanțuri [1]. Ca rezultat și interacțiunea între molecule în direcția lanțurilor este cu mult mai puternică decât între moleculele din diferite lanțuri. Datorită acestui fapt cristalele au formă de ace subțiri cu grosimea de 40 – 60 μm și chiar mai puțin.

Materialele organice cvasiunidimensionale au trezit un mare interes începând cu anii 60 ai secolului trecut, datorită prezicerilor teoretice a proprietăților fizice neobișnuite și perspectivelor de aplicații [2] ale acestor materiale. Sunt substanțe relativ noi și obțin o aplicare foarte largă în echipamente cu aplicări practice, ce continuă să crească rapid [3]. S-a prezis [4-5], că cristalele organice cuasiunidimensionale cu conductibilitate electrică ridicată pot avea proprietăți termoelectrice foarte bune și pot concura cu materialele anorganice cunoscute până acum.

Cristalele de iodură de tetratitotetracenă, TTT_2I_3 , au fost alese fiindcă ele posedă proprietăți cvasiunidimensionale foarte pronunțate, au conductibilitatea electrică în lungul lanțurilor cea mai mare care a fost măsurată până în prezent în cristalele organice Q1D, au aplicări practice foarte promițătoare. Ele sunt formate din lanțuri segregate de TTT și de iod. Numai lanțurile de TTT sunt electric conductoare, datorită faptului că suprapunerea funcțiilor de undă a purtătorilor de sarcină este cu mult mai mare în direcția lanțurilor, decât în direcțiile transversale. În lanțurile de iod funcțiile de undă sunt puternic localizate și conductivitatea electrică practic este neglijabilă. Distanța între firele conductive TTT este de aproximativ 1 μm , de aceea astfel de cristale pot fi considerate ca materiale masive nano structurate.

Raportul conductivității electrice în direcția firelor către conductivitatea electrică în direcțiile transversale firelor este de ordinul 10^3 . Aceasta înseamnă, că purtătorii de sarcină se mișcă preponderent în direcția firelor TTT și rar sar de pe un fir pe altul, iar interacțiunea între fire este slabă. Din acest motiv proprietățile termoelectrice ale cristalelor Q1D au fost studiate până în

prezent în aproximația, când interacțiunea între fire a fost neglijată. Totuși datorită interacțiunii între firele unidimensionale există cristalele tridimensionale și de aceea este necesar de a studia influența acestor interacțiuni asupra proprietăților termoelectrice. Spre deosebire de [6], în lucrarea de față se studiază mai detaliat spectrul vibrațiilor rețelei cristaline, ținându-se cont cum de prima, așa și de a doua sferă de coordonare. Pentru simplitate se aplică modelul rețelei plane.

Spectrul vibrațiilor cristaline

Pentru a modela mai detaliat proprietățile fizice ale cristalelor organice cuasiunidimensionale TTT_2I_3 și a prezice mai exact valorile parametrilor optimali este necesar de a cunoaște cât mai exact legea de dispersie a vibrațiilor în acest cristal. În [6] a fost studiat spectrul vibrațiilor longitudinale și cele de îndoire într-un cristal Q1D arbitrar, dar s-a ținut cont numai de prima sferă de coordonare. S-a considerat un cristal Q1D de simetrie tetragonală cu rețea simplă și cu vectorii de bază \mathbf{a} , \mathbf{b} și \mathbf{c} , iar $b = c$. Însă în această aproximație mișcările moleculelor devin independente una de alta, iar cristalul devine instabil. Este necesar de ținut cont și de a doua sferă de coordonare. Calculele devin greoaie. Pentru simplitate vom considera că avem o rețea plană, firele moleculare fiind orientate de-a lungul axei Ox , iar în direcția perpendiculară am orientat axa Oy . Direcția longitudinală a firelor este în direcția \mathbf{a} , iar cea transversală \mathbf{b} , pentru $b > a$.

Calculăm matricea dinamică pentru acest caz. Trebuie să ținem cont de interacțiunile moleculei din originea sistemului de coordonate cu moleculele, care au pozițiile $\mathbf{a} + \mathbf{b}$, $\mathbf{a} - \mathbf{b}$, $-\mathbf{a} + \mathbf{b}$, $-\mathbf{a} - \mathbf{b}$. Elementele matricei dinamice vor reprezenta suma elementului matricial pentru prima sferă de coordonate și un element adițional pentru cea de-a doua sferă de coordonate. Elementele matricei dinamice pentru prima sferă de coordonate se reprezintă prin expresiile [6]:

$$\begin{aligned} A_{xx}^{(1)}(\mathbf{k}) &= 4 |a_4| \sin^2[(k_x a)/2] + 4 |a_1| \sin^2[(k_y b)/2]; \\ A_{yy}^{(1)}(\mathbf{k}) &= 4 |a_3| \sin^4[(k_x a)/2] + 4 |a_1| [b^2/(4a^2) \sin^2(k_x a) + \sin^2(k_y b/2)], \end{aligned} \quad (1)$$

unde \mathbf{k} este vectorul de undă a oscilațiilor; k_x și k_y sunt proiecțiile vectorului de undă de-a lungul axelor Ox și Oy ; a_1, a_3, a_4 sunt coeficienții cvasi elastici pentru prima sferă de coordonare. Pentru cristalul cvasiunidimensional $|\alpha_4| > |\alpha_3| \square |\alpha_2| = |\alpha_1|$.

Pentru a doua sferă de coordonare vom considera numai forțele centrale și deci vom avea un singur element matricial $A^{(2)}(\mathbf{k})$, care se va suma și la elementele din formulele (1):

$$A^{(2)}(\mathbf{k}) = 4 |a_5| \{ \sin[\mathbf{k}(\mathbf{a} + \mathbf{b})/2] + \sin[\mathbf{k}(\mathbf{a} - \mathbf{b})/2] \}. \quad (2)$$

aici $|\alpha_5|$ este coeficientul cvasi elastic, care caracterizează interacțiunea moleculelor din sfera a doua de coordonare. Atunci în loc de expresiile (1) vom obține

$$\begin{aligned} A_{xx}^{(2)}(\mathbf{k}) &= 4 |a_4| \sin^2[(k_x a)/2] + 4 |a_1| \sin^2[(k_y b)/2] + \\ &+ 4 |a_5| \{ \sin[\mathbf{k}(\mathbf{a} + \mathbf{b})/2] + \sin[\mathbf{k}(\mathbf{a} - \mathbf{b})/2] \}; \\ A_{yy}^{(2)}(\mathbf{k}) &= 4 |a_3| \sin^4[(k_x a)/2] + 4 |a_1| \{ [b^2/(4a^2)] \sin^2(k_x a) + \sin^2[(k_y b)/2] \} + \\ &+ 4 |a_5| \{ \sin[\mathbf{k}(\mathbf{a} + \mathbf{b})/2] + \sin[\mathbf{k}(\mathbf{a} - \mathbf{b})/2] \}; \\ A_{xy}^{(2)}(\mathbf{k}) &= A_{yx}^{(2)}(\mathbf{k}) = A^{(2)}(\mathbf{k}). \end{aligned} \quad (3)$$

Ecuția de dispersie a vibrațiilor are forma

$$\begin{vmatrix} A_{xx}^{(2)}(\mathbf{k}) - m\omega^2 & A^{(2)}(\mathbf{k}) \\ A^{(2)}(\mathbf{k}) & A_{yy}^{(2)}(\mathbf{k}) - m\omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (4)$$

Acum determinantul din (4) nu mai are forma diagonală ca în [6], cea ce înseamnă, că mișcările moleculelor nu mai sunt independente. Ecuția de dispersie (4) se reduce la o ecuație bipătrată față de ω , unde m este masa moleculei

$$m^2\omega^4 - m[A_{xx}^{(2)}(\mathbf{k}) + A_{yy}^{(2)}(\mathbf{k})]\omega^2 + \{A_{xx}^{(2)}(\mathbf{k}) \cdot A_{yy}^{(2)}(\mathbf{k}) - [A^{(2)}(\mathbf{k})]^2\} = 0 \quad (5)$$

Prima soluție va reprezenta legea de dispersie pentru vibrațiile longitudinale, iar cea de-a doua soluție va fi pentru vibrațiile de îndoire sau transversale

$$\begin{aligned} \omega_l^2(\mathbf{k}) &= \{m[A_{xx}^{(2)}(\mathbf{k}) + A_{yy}^{(2)}(\mathbf{k})] - \sqrt{\Delta}\} / 2m^2; \\ \omega_t^2(\mathbf{k}) &= \{m[A_{xx}^{(2)}(\mathbf{k}) + A_{yy}^{(2)}(\mathbf{k})] + \sqrt{\Delta}\} / 2m^2. \end{aligned} \quad (6)$$

unde Δ este discriminantul ecuației:

$$\Delta = \{m[A_{xx}^{(2)}(\mathbf{k}) + A_{yy}^{(2)}(\mathbf{k})]\}^2 - 4m^2\{A_{xx}^{(2)}(\mathbf{k}) \cdot A_{yy}^{(2)}(\mathbf{k}) - [A^{(2)}(\mathbf{k})]^2\} \quad (7)$$

Legile de dispersie pentru prima sferă de coordonate(suprafețele inferioare) și a doua sferă de coordonate(suprafețele superioare) sunt prezentate în Fig.1. Se observă, că diferențele dintre aceste două dependențe sunt foarte mici. Aceste diferențe sunt mai accentuate pentru valori maxime a lui $k_y b$ și valori minime a lui $k_x a$.

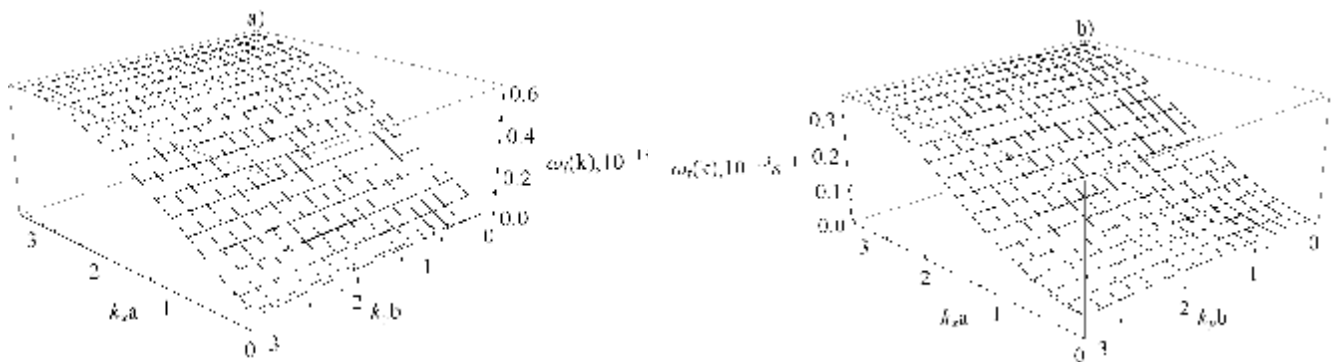


Fig. 1. Legile de dispersie: a) $\omega_l(\mathbf{k})$; b) $\omega_t(\mathbf{k})$ ca funcții de $k_x a$ și $k_y b$.

Pentru a evidenția mai detaliat diferențele dintre $\omega_l^{(1)}(\mathbf{k})$, când s-a ținut cont numai de prima sferă de coordonare, și $\omega_l^{(2)}(\mathbf{k})$, când s-a luat în considerație și a doua sferă de coordonare, precum și dintre $\omega_t^{(1)}(\mathbf{k})$ și $\omega_t^{(2)}(\mathbf{k})$, în Fig. 2 sunt prezentate aceste dependențe în funcție de $k_x a$ ca secțiuni din Fig. 1 pentru $k_y b = p$. Sunt expuse graficele respective pentru un interval mai îngust de frecvențe și de valori ale lui $k_x a$.

Din Fig. 2 se vede, că frecvența vibrațiilor longitudinale $\omega_l^{(2)}(\mathbf{k})$ în regiunea undelor lungi în

direcția x este mai înaltă, datorită influenței moleculelor din cea de-a doua sferă de coordonare. Pentru spectrul vibrațiilor transversale se observă o creștere puțin mai bruscă a lui $w_t^{(2)}(\mathbf{k})$ la fel în regiunea undelor lungi în direcția x în zona frecvențelor de $\sim 0,05 \text{ s}^{-1}$, după care curba $w_t^{(2)}(\mathbf{k})$ lin coincide cu $w_t^{(1)}(\mathbf{k})$. Pentru valori mari ale lui $k_x a$ (regiunea undelor scurte), începând cu aproximativ valoarea de 1,0 în cazul vibrațiilor longitudinale și aproximativ valoarea de 1,8 în cazul vibrațiilor transversale, spectrele vibrațiilor practic coincid, ceea ce ne face să concluzionăm că acțiunea forțelor elastice ale moleculelor din a doua sferă de coordonare nu influențează în acest caz spectrele vibrațiilor cristaline, deși a doua sferă de coordonare are importanță semnificativă pentru stabilitatea rețelei.

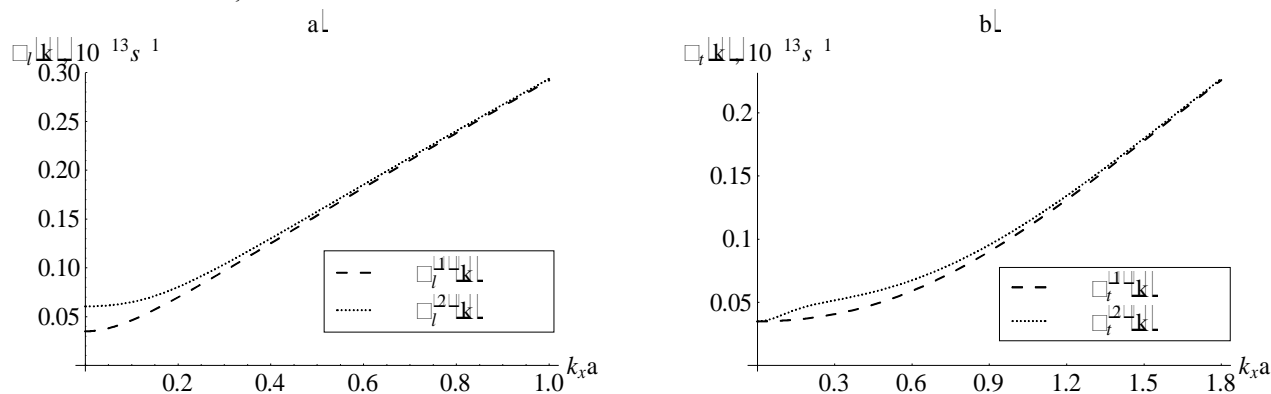


Fig. 2. Legile de dispersie: a) $w_t^{(1)}(\mathbf{k}), w_t^{(2)}(\mathbf{k})$; b) $w_t^{(1)}(\mathbf{k}), w_t^{(2)}(\mathbf{k})$ ca funcții de $k_x a$ pentru $k_y b = p$.

II. Concluzii

Au fost calculate legile de dispersie ale vibrațiilor longitudinale și de îndoire (sau transversale) pentru cristalul organic cvasiunidimensional de iodură de tetratiotetracenă, TTT_2I_3 , ținând cont cum de prima, la fel și de a doua sferă de coordonare. Pentru simplitate a fost considerată rețeaua plană, bidimensională. A fost calculată matricea dinamică și rezolvată ecuația de dispersie. Au fost construite graficele dependențelor frecvențelor vibrațiilor longitudinale și de îndoire în funcție de proiecțiile vectorilor de undă în direcția firelor moleculare și în direcția perpendiculară firelor. Au fost analizate modificările spectrelor de vibrații, cauzate de influența sferei a doua de coordonare. S-a obținut, că a doua sferă de coordonare slab modifică spectrele vibrațiilor, dar este importantă pentru a obține stabilitatea rețelei.

III. Referințe

1. Conwell, E.M., Willardson, R.K., Beer, A.C. Semiconductors and semimetals: highly conducting quasi-one-dimensional organic crystals, Vol. 27, New York, Academic Press, 1988.
2. Pope M. and Swenberg C.E., Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers, 2nd ed. Oxford University Press, Oxford, 1999.
3. Graja A., Low-Dimensional Organic conductors, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 1992.
4. Casian A., Stockholm J.G., Dusciac V., and Niciu V., Low-Dimensional Organic Crystal Tetrathiotetracene-Iodide as Thermoelectric material: Reality and Prospects, J. Nanoelectronics and Optoelectronics. 4, 95, 2009.
5. Casian, A., Dusciac, V., and Niciu V., Thermoelectric Opportunities of Quasi-one-Dimensional Organic Crystals of Tetrathiotetracene-Iodide, J. of Thermoelectricity, 2, 33, 2009.
6. Casian, A., Balmuș I., Dusciac, V., Niciu V., Vibrațiile rețelei în cristale organice cvasiunidimensionale, Conf. colab., doct. și stud. UTM, 2009, 206-209.