

## FONONII ÎN APROPIEREA TRANZIȚIEI DE FAZĂ PEIERLS ÎN CRISTALE ORGANICE CVASIUNIDIMENSIONALE

Silvia Andronic, Anatolie Casian  
Universitatea Tehnică a Moldovei  
[andronic\\_silvia@yahoo.com](mailto:andronic_silvia@yahoo.com)

**Abstract.** *Many quasi-one-dimensional organic crystals, known as synthetic metals at room temperature, become insulators when the temperature decreases, due to a Peierls transition. In the crystals with half filled conduction band the dimerization of lattice takes place at some critical temperature that determines the phase transition. The equation for phonon Green function is deduced in the random phase approximation as a sum of diagrammatic ladder series of close loops of electronic Green functions. A more complete crystal model is used which takes into account two main electron-phonon interactions. The dispersion equation for renormalized phonons is obtained and the polarization operator is calculated. The phonon spectra in dependence of temperature and crystal parameters are modeled. The critical temperature of transition is calculated.*

**Cuvinte cheie:** *Tranziția Peierls, spectrul fononilor, cristale cvasiunidimensionale, cristale organice, funcția Green fononică, operator de polarizare.*

### I. Introducere

Tranziția structurală Peierls este o consecință a faptului, prezis în mod teoretic de savantul Rudolf Peierls încă în 1955 [1], că rețeaua cristalină strict unidimensională, formată din ioni cu un electron de conducție pentru fiecare ion, este instabilă la temperatura zero. Datorită interacțiunii electronilor de conducție cu oscilațiile rețelei cristaline (cu fononii acustici), este energetic mai convenabil ca rețeaua uniformă să se deformeze și constanta rețelei să se dubleze. Se spune că are loc dimerizarea rețelei cristaline. Desigur, la dimerizare energia mecanică a rețelei crește. Dar interacțiunea electron-fononică duce la renormarea spectrului electronic și micșorarea energiei sistemului de electroni. În anumite condiții, aceasta din urmă poate se prevala creșterea energiei rețelei, și atunci pentru sistemul întreg este energetic favorabil să treacă în starea dimerizată cu energie totală mai mică. Dar aceasta duce la apariția unei benzi interzise de energie exact deasupra energiei Fermi. Ca rezultat, cristalul care până la dimerizare era metal, după dimerizare devine dielectric. De obicei factorul, care duce la dimerizare este micșorarea temperaturii. Astfel, la o anumită temperatură cristalul unidimensional metalic trebuie să treacă în starea de dielectric. Temperatura de tranziție se numește temperatura critică Peierls.

Mult timp tranziția Peierls nu putea fi verificată experimental, fiindcă nu existau materiale cu proprietăți unidimensionale pronunțate. Dar la începutul anilor 1970 a fost sintetizat primul metal organic cvasiunidimensional stabil la temperatura camerei, TTF-TCNQ (tetrathiofulvalinium-tetracyanoquinodimethane) cu banda de conducție parțial plină. Se căuta de a realiza tranziția în starea supraconductoare la descreșterea temperaturii, dar s-a obținut tranziția în starea dielectrică. Aceasta a fost prima confirmare experimentală a tranziției Peierls, un fenomen acum răspândit în sistemele cvasiunidimensionale.

Tranziția Peierls în sisteme electronice cvasiunidimensionale, precum organice la fel și anorganice, a fost studiată în multe lucrări (vezi [2-4] și referințele de acolo). În lucrarea de față noi studiem cum variază spectrul fononilor în cristalul organic cvasiunidimensional TTF-TCNQ în proximitatea tranziției Peierls. Determinăm și temperatura critică Peierls. Spre deosebire de

lucrările precedente noi aplicăm un model fizic mai complet al cristalului și efectuăm o modelare numerică la calculator mai detaliată. Se face comparație și cu rezultatele obținute anterior.

## II. Tranziția Peierls

Cristalul TTF-TCNQ este format din lanțuri segregate de molecule de TCNQ și TTF. Moleculele TCNQ sunt acceptori puternici, iar cele TTF sunt donori. Rata de transfer a electronilor de la o moleculă de TCNQ la cea de TTF este de 0,59, astfel că cristalul este de valență mixtă. Conductivitatea electronică în lanțurile TCNQ este cu mult mai mare decât conductivitatea de goluri în lanțurile TTF, și în prima aproximație aceasta din urmă 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, fiindcă conductivitatea electrică în direcțiile transversale este aproape de trei ordine de valoare mai mică decât conductivitatea în lungul lanțurilor. Astfel, în aproximația dată cristalul este format din lanțuri strict unidimensionale de TCNQ, împachetate în o structură cristalină tridimensională. Constantele rețelei cristaline sunt  $a = 12.3\text{Å}$ ,  $b = 3.82\text{Å}$ ,  $c = 18.47\text{Å}$ ,  $b$  este direcția lanțurilor. Este de notat, că în cristalele organice cvasiunidimensionale au fost prezise valori deosebit de mari ale parametrului termoelectric de calitate, ele având în așa fel aplicări practice promițătoare [5].

Vom aplica modelul cristalului organic cvasiunidimensional descris în [5]. Sunt luate în considerație două mecanisme mai importante de interacțiune a electronilor cu vibrațiile rețelei cristaline. Primul mecanism este similar cu cel al polaronului, numai că se are în vedere polarizarea indusă a moleculelor, care înconjoară electronul de conducție. Constanta de interacțiune a electronilor cu fononii acustici este proporțională cu polarizabilitatea medie a moleculei  $\alpha_0$ . Al doilea mecanism este asemănător cu cel al potențialului de deformație. Constanta de interacțiune în acest caz este proporțională cu derivata  $w'$  (în raport cu distanța intermoleculară) a energiei de transfer  $w$  a electronului de la o moleculă la cea mai apropiată în lungul lanțurilor. Împrăștierea electronilor de către impurități se neglijează.

Pentru a determina spectrul renormat al fononilor trebuie de calculat funcția Green întârziată a fononilor. Vom aplica tehnica diagramelor Feynman pentru funcția Green dependentă de temperatură [6], apoi vom prelungi analitic funcția precedentă de pe frecvențele discrete în semiplanul de sus al frecvenței complexe. Polul funcției Green va determina spectrul fononilor.

Din seria exactă a teoriei perturbațiilor pentru funcția Green a fononilor vom suma diagramele care conțin  $0,1,2,\dots,\infty$  lațuri închise de 2 funcții Green a electronilor și aduc contribuția cea mai importantă. Aceasta este aproximația de polarizare sau a fazelor aleatorii. Vom nota 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  $t'$  - coordonate de timp. Pentru funcția  $D(x-x', t-t')$  se obține o ecuație integrală. Efectuând transformarea Fourier după coordonatele spațiale și de timp, obținem pentru componenta Fourier a funcției Green  $D(q, \omega)$

$$D(q, \omega) = D_0(q, \omega) - D_0(q, \omega)\Pi(q, \omega)D(q, \omega), \quad (1)$$

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

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

Aici  $A(k, q)$  este elementul matricial al interacțiunii electron-fononice și este prezentat în [5],  $\omega(q)$  este frecvența fononilor liberi,  $E_k$  este energia electronilor liberi,  $n_k$  este funcția de distribuție Fermi,

iar  $h$  este constanta Plank. Spectrul renormat  $\Omega(q)$  al fononilor acustici este determinat de polul funcției  $D$  și se obține din ecuația de dispersie transcendentă

$$\Omega(q) = w(q)[1 - \Pi(q, \Omega)]^{1/2}. \quad (3)$$

Se poate de observat, că numitorul în partea reală a operatorului de polarizare (2) se transformă în zero pentru anumite valori ale lui  $k$ , și deci integrala în (2) trebuie calculată ca valoarea principală Cauchy. Această situație complică mult calculul numeric al integralei (2) și rezolvarea ecuației de dispersie (3). Noi am determinat în mod analitic punctele în spațiul  $k$ , în care numitorul în (2) se transformă în zero și am calculat integrala (2) ca suma a trei integrale Cauchy.

Rezultatele calcului lui  $\Omega(q)$  pentru diferite valori ale parametrilor cristalului și diferite temperaturi sunt prezentate în Fig. 1, 3 și 4. Se consideră, că banda de conducție unidimensională este plină pe jumătate și deci impulsul Fermi  $k_F = \pi/2$ . Parametrul  $\gamma$  caracterizează raportul amplitudinilor primului și celui de al doilea mecanism de interacțiune electron-fononică.

În Fig. 1 este prezentat cazul, când  $\gamma = 0$  și deci rămâne numai al doilea mecanism de interacțiune similar cu cel al potențialului de deformare, considerat și în [2]. Pentru comparație în Fig.2 este prezentat rezultatul din [2], în *a)*, când temperatura  $T$  este mai mare decât temperatura critică Peierls  $T_p$ , și *b)*, când  $T = T_p$ . Din comparația Fig. 1 și Fig. 2 se observă, că calculul mai detaliat chiar în cadrul aceluiși model schimbă dependențele  $\Omega(q)$ . Valoarea maximă a frecvenței  $\Omega(q)$  devine acum mai mică decât valoarea frecvenței inițiale  $\omega$ , care corespunde aceluiași valori a lui  $q$ . Aceasta înseamnă, că datorită interacțiunii electron-fononice coeficientul de elasticitate a forței de interacțiune între molecule se micșorează pentru un interval larg a lui  $q$ . Iar pentru valori ale lui  $q$  în proximitatea  $qb \sim \pi$  coeficientul de elasticitate se micșorează considerabil odată cu micșorarea temperaturii, frecvențele devin tot mai mici, iar la  $T = 59$  K  $\Omega(\pi)$  devine practic egală cu

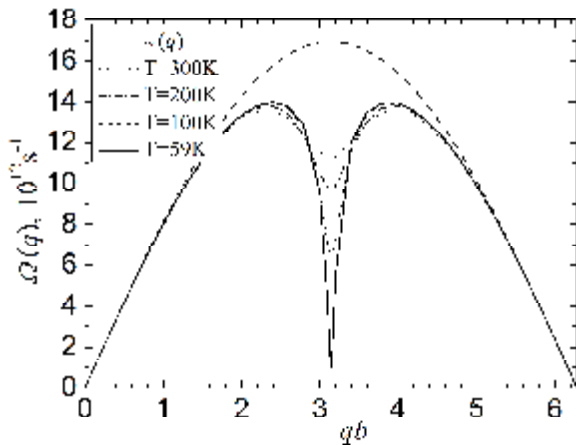


Fig. 1. Spectrul renormat al fononilor  $\Omega(q)$  pentru  $\gamma = 0$  și diferite temperaturi. Curba din liniuțe reprezintă spectrul fononilor liberi.

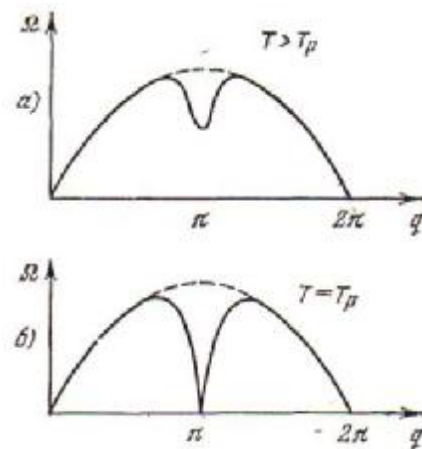


Fig. 2. Spectrul renormat al fononilor  $\Omega(q)$  din [2] pentru  $\gamma = 0$  și diferite temperaturi. Curba din liniuțe reprezintă spectrul fononilor liberi.

zero. La mijlocul intervalului

$0 < qb < 2\pi$ , când  $qb = \pi$ , apare o nouă margine a zonei Brillouin, cea ce înseamnă, că constanta rețelei se dublează și se realizează tranziția Peierls. Temperatura critică Peierls este de 59 K și corespunde datelor experimentale. Pentru undele lungi spectrul fononic practic nu se schimbă.

În Fig. 3 sunt prezentate calculele pentru cazul, când  $\gamma = 1$ , și deci amplitudinile ambelor interacțiuni electron-fononice sunt de aceeași mărime. Se observă, că maximul lui  $\Omega$  puțin s-a micșorat, dar s-a micșorat și viteza sunetului în lungul lanțurilor, care este egală cu coeficientul unghiular  $d\Omega(q)/dq$  al graficelor pentru  $q$  mici. Temperatura critică Peierls nu s-a schimbat.

În Fig. 4 sunt prezentate calculele pentru cazul, când  $\gamma = 1.5$ . Interacțiunea electron-fononică a

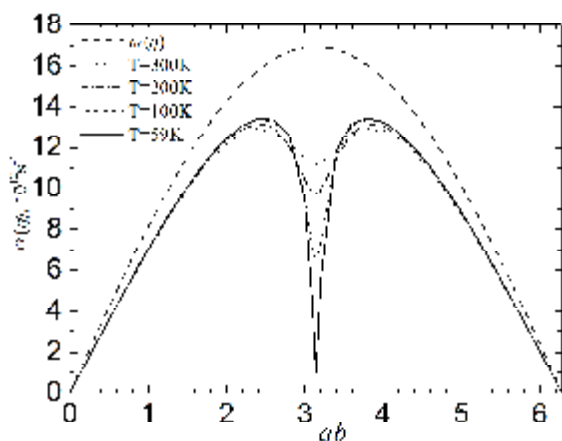


Fig. 3. Aceeași, ca în Fig. 1 pentru  $\gamma = 1$ .

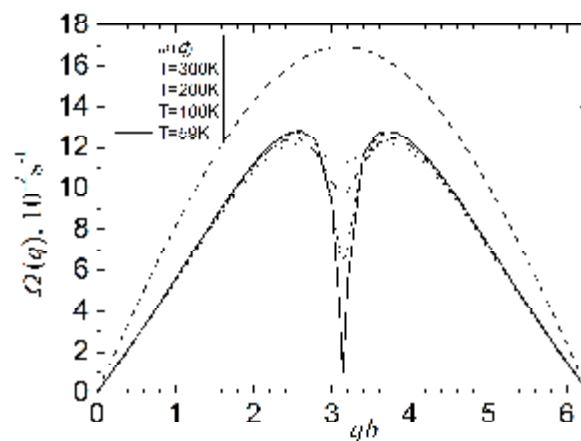


Fig. 4. Aceeași, ca în Fig. 1 pentru  $\gamma = 1.5$ .

devenit mai puternică și modificările spectrului  $\Omega(q)$  au devenit mai pronunțate: maximumul lui  $\Omega(q)$  s-a micșorat până la  $12.7 \cdot 10^{12} \text{s}^{-1}$ , iar viteza sunetului s-a micșorat adăugător, dependența lui  $\Omega$  de  $q$  devenind aproape liniară până la  $qb \sim 2$ . Temperatura critică Peierls a rămas aceeași.

## II. Concluzii

Au fost calculate frecvențele fononilor acustici  $\Omega(q)$ , renormate datorită interacțiunii cu electronii de conducție în cristalele organice cvasiunidimensionale de TTF-TCNQ. A fost aplicat un model fizic mai complet, care ține cont de două mecanisme mai importante de interacțiune electron-fononică. Un mecanism este similar cu cel al polaronului, iar al doilea este de tipul potențialului de deformație. Raportul amplitudinilor acestor două interacțiuni este determinat de parametrul  $\gamma$ . Cazul, când  $\gamma = 0$ , corespunde modelului, care ține cont numai de al doilea mecanism de interacțiune, considerat anterior. Rezultatele obținute în acest caz au fost comparate cu cele obținute de alți autori. S-a demonstrat, că calculul mai detaliat efectuat în lucrarea de față schimbă dependențele  $\Omega(q)$  chiar în cadrul aceluiași model. Pentru valori mai mari  $\gamma = 1$  și  $\gamma = 1.5$  interacțiunea electron-fononică devine mai puternică și modificările lui  $\Omega(q)$  devin mai pronunțate. Temperatura critică Peierls rămâne în toate cazurile 59 K și corespunde datelor experimentale.

## III. Referințe

1. Peierls R. Quantum Theory of Solids (Oxford University Press, London, 1955), p.108.
2. Булаевский Л. Н. Структурный (Пайерлсовский) переход в квазиодномерных кристаллах, УФН, т. 115, 2636, 1975.
3. Jeckelmann E., Zhang C. and White S. R. Metal-insulator transition in the one-dimensional Holstein model at half filling, Phys. Rev. B, 60, 7950, 1999.
4. Hohenadler M., Fehske H. and F.F. Assaad F.F. Dynamic charge correlations near the Peierls transition, Phys. Rev. B, 83, 115105, 2011.
5. Casian A., in: Thermoelectric Handbook, Ed. by D. M. Rowe, CRC Press, USA, 2006, Chap.36.
6. Casian A., Dusciac V., and Coropceanu Iu. Huge carrier mobilities expected in quasi-one-dimensional organic crystals. Phys. Rev. B **66**, 165404 1-6 (2002).
7. Абрикосов А.А., Горьков Л.П., Дзялошинский И.Е. Методы квантовой теории поля в статистической физике, ФМГиз, Москва, 1962.