

UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA

Cu titlu de manuscris

C.Z.U: 536.764 : 539.21

ANDRONIC SILVIA

**STUDIUL TRANZIȚIEI METAL-DIELECTRIC ÎN CRISTALE
ORGANICE CVASIUNIDIMENSIONALE**

131.03 – FIZICA STATISTICĂ ȘI CINETICĂ

Autoreferatul tezei de doctor în fizică

CHIȘINĂU, 2018

Teza a fost elaborată la departamentul „Mecanica Teoretică” al Universității Tehnice a Moldovei.

Conducător științific:

CASIAN Anatolie doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar,
academician al Academiei Internaționale de Termoelectricitate.

Referenți oficiali:

CLOCHIȘNER Sofia doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor cercetător

NICA Denis doctor habilitat în științe fizico-matematice, conferențiar cercetător.

Componenta consiliului științific specializat:

PALADI Florentin *președinte al consiliului științific specializat (CȘS)*, doctor habilitat
în științe fizico-matematice, profesor universitar.

GURĂU Virginia *secretar științific al CȘS*, doctor în științe fizico-matematice,
conferențiar universitar.

BARSUC Alexandru *membre al CȘS*, doctor habilitat în științe fizico-matematice,
conferențiar universitar.

MACOVEI Mihai *membre al CȘS*, doctor habilitat în științe fizico-matematice,
conferențiar cercetător.

TRONCIU Vasile *membre al CȘS*, doctor habilitat în științe fizico-matematice,
conferențiar universitar.

Susținerea va avea loc la data de 03 iulie, 2018 ora 15:00 în ședința Consiliului Științific Specializat D 30.131.03-02 din cadrul Universității de Stat din Moldova (str. A. Mateevici, Chișinău, R. Moldova).

Teza de doctor și autoreferatul pot fi consultate la Biblioteca Universității de Stat din Moldova (str. A. Mateevici, Chișinău, R. Moldova), Biblioteca Științifică Centrală „Andrei Lupan” (str. Academiei, 5, MD-2028, Chișinău, R. Moldova) și pe pagina web a CNAA (www.cnaa.md).

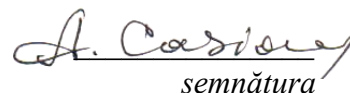
Autoreferatul a fost expediat la 30.05.2018

Secretar științific al Consiliului Științific Specializat,
GURĂU Virginia, dr. în șt. fiz.-mat., conf. univ.



semnătura

Conducător științific,
CASIAN Anatolie, dr. hab în șt. fiz.-mat., prof. univ.



semnătura

Autor, ANDRONIC Silvia



semnătura

REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII

Actualitatea temei și importanța problemei abordate

Această lucrare este dedicată studiului tranziției metal-dielectric de tip Peierls în anumite cristale organice cvasiunidimensionale (Q1D). Alegerea temei de cercetare a fost determinată de interesul sporit al comunității științifice și ingineresti pentru aplicațiile termoelectrice ale materialelor organice. Compușii organici prezintă proprietăți mai diverse și deseori neobișnuite comparativ cu materialele anorganice, cunoscute până în prezent. A fost demonstrat în mod teoretic, că printre aceste materiale sunt cristale, care manifestă proprietăți termoelectrice de perspectivă. Printre cele mai studiate cristale organice cvasiunidimensionale se enumeră cele de TTF-TCNQ, TTT_2I_3 și $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$. Actualmente, multe laboratoare desfășoară cercetări intense în domeniul proprietăților termoelectrice ale diferitor compuși. Materialele termoelectrice eficiente ar permite elaborarea dispozitivelor de conversie a căldurii în energie electrică la un randament mai înalt. Unul dintre avantajele acestei tehnologii este că reutilizarea căldurii pierdute (nefolosite) în rezultatul activității umane ar putea nu numai de a refolosi o parte din această energie, dar și de a reduce volumul de căldură eliminată în mediul ambiant, contribuind la preîntâmpinarea efectului de încălzire globală. Materialele organice sunt foarte promițătoare și pentru fabricarea sistemelor de răcire și a refrigeratoarelor (fără a folosi compresoare), la fel și a condiționerelor. Elaborarea de noi materiale termoelectrice eficiente are o perspectivă atât economică, cât și ecologică.

La moment nu se cunosc toți parametrii fizici ai acestor cristale. Din acest considerent, este necesar de a lărgi numărul de cercetări atât teoretice cât și experimentale, și prin compararea rezultatelor, de a preciza valorile anumitor parametri.

Scopul principal urmărit în această lucrare este de a modela tranzițiile structurale Peierls în cristalele organice Q1D de TTF-TCNQ, $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$ și TTT_2I_3 , în scopul determinării unor parametri fizici din comparația valorilor teoretice ale temperaturii critice Peierls cu cele experimentale și de a determina spectrul renormat al fononilor acustici.

Obiectivele principale:

1. Analiza detaliată a cercetărilor experimentale și teoretice realizate până în prezent asupra tranziției Peierls.
2. Aplicarea unui model fizic mai complet al cristalelor organice Q1D de TTF-TCNQ, $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$ și TTT_2I_3 , care țin cont de 2 mecanisme de interacțiune electron-fononică, de tipul polaronului și de tipul potențialului de deformare, pentru cercetarea tranziției metal-dielectric în aceste materiale.

3. Deducerea ecuației de dispersie și a operatorului de polarizare în aproximația fazelor aleatorii pentru cristalele organice Q1D de tip n și de tip p în modelul fizic 2D și 3D al cristalului.
4. Modelarea numerică a spectrului renormat al fononilor și a operatorului de polarizare și determinarea temperaturii critice Peierls.
5. Analiza rezultatelor obținute în mod teoretic și elaborarea anumitor recomandări pentru realizarea experimentală.

Metodologia cercetării științifice

Pentru realizarea obiectivelor tezei au fost implementate următoarele modele teoretice și metode de analiză:

1. A fost aplicată aproximația electronilor puternic legați pentru determinarea spectrului energetic al purtătorilor de sarcină.
2. A fost aplicat Hamiltonianul de interacțiune electron-fononică 2D și 3D, care ține cont de două mecanisme principale de interacțiune: de tipul polaronului și de tipul potențialului de deformare.
3. Au fost aplicate metodele diagramelor Feynman și funcțiilor Green pentru a deduce ecuația de dispersie pentru spectrul renormat al fononilor și expresia operatorului de polarizare.
4. A fost utilizat pachetul de calcul Wolfram Mathematica pentru analiza și modelarea numerică a ecuațiilor și expresiilor obținute analitic.

Noutatea științifică a lucrării

1. Pentru prima dată a fost aplicat un model fizic mai complet, care ține cont de două mecanisme de interacțiune electron-fononică, de tipul polaronului și de tipul potențialului de deformare, pentru cercetarea tranziției metal-dielectric și a spectrului renormat al fononilor acustici în aceste materiale.
2. Pentru prima dată a fost studiată tranziția Peierls în mod teoretic în cristalele organice de $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$ și TTT_2I_3 .
3. Pentru prima dată a fost considerată interacțiunea dinamică a golurilor de conducție cu defectele rețelei în cristalele de TTT_2I_3 .

Problema științifică soluționată constă în descrierea mai completă a tranziției metal-dielectric de tip Peierls în cristalele de TTF-TCNQ , $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$ și TTT_2I_3 , modelarea numerică a spectrului renormat al fononilor acustici și precizarea anumitor parametri pentru materialele organice menționate.

Rezultate științifice principale înaintate spre susținere:

1. A fost explicată tranziția structurală Peierls în cristalele de TTF-TCNQ, $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$ și TTT_2I_3 , fiind aplicat un model fizic al cristalului mai complet, care ține cont de două mecanisme de interacțiune electron-fononică de tipul polaronului și de tipul potențialului de deformare.
2. Au fost deduse expresiile analitice pentru ecuația de dispersie și pentru operatorul de polarizare în aproximația fazelor aleatorii prin metodele diagramelor Feynman și a funcțiilor Green în aproximațiile 1D, 2D și 3D.
3. Au fost efectuate modelări numerice ale spectrului renormat al fononilor în aproximațiile 1D, 2D și 3D a cristalului.
4. A fost calculată temperatura critică Peierls pentru cristalele menționate anterior.

Importanța teoretică și valoarea aplicativă a lucrării

În teză este prezentat un studiu nou, mai complet al tranziției metal-dielectric în cristalele organice Q1D de TTF-TCNQ, $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$ și TTT_2I_3 și s-a demonstrat, că tranziția este de tip Peierls. Sunt calculate spectrele renormate ale fononilor acustici în cristalele menționate, care vor fi utilizate ulterior la cercetarea proprietăților termoelectrice ale acestor cristale. Este determinată temperatura de tranziție Peierls. Sunt precizate valorile unor parametri ai cristalelor de $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$ și TTT_2I_3 , care sunt implementate în cadrul proiectului internațional FP7 Nr. 308768.

Aprobarea rezultatelor obținute

Principalele rezultate științifice au fost prezentate la următoarele conferințe:

1. 9th International Conference on Phys. and Adv. Mater., „**ICPAM-9**”, *Iași, România, 20-23 September, 2012.*
2. 4th Int. Conf. on Telecom., Electron. and Inform., „**ICTEI 2012**”, *Chișinău, 2012.*
3. Intern. Conf. Mat. Scien. and Cond. Matter Phys., Abstract. – 2012. – ASM, *Chișinău, Moldova.*
4. Conferința Studenților și Masteranzilor USM „Științe naturale, exacte și ingineresti”, *Chișinău, 25-26 septembrie 2012, USM.*
5. Conferința Tehnico-Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților, *Chișinău, 8-10 decembrie 2011, UTM.*
6. Conf. Științifică “Politici europene de cercetare și inovare: cooperare, idei, oameni și capacități”, Științe naturale și exacte, *Chișinău 2011 – USM.*

7. Conferința Tehnico-Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților, *Chișinău, 15-17 noiembrie 2012, UTM.*
8. Conferința Studenților și Masteranzilor USM „Științe naturale, exacte și ingineresti”, *Chișinău, 26-28 septembrie 2013, USM.*
9. Conferința Studenților, Masteranzilor, Doctoranzilor și Colaboratorilor UTM, *Chișinău, 22 noiembrie 2013.*
10. 10th Int. Conf. on Phys. and Adv. Mater., „**ICPAM-10**”, *Iași, România, 22-26 September 2014.*
11. The 7th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, *Chișinău, 16–19 September 2014.*
12. The 8th International Conference on Microelectronics and Computer Science, *Chișinău, Moldova, 22-25 octombrie 2014.*
13. Conferința Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților, *Chișinău, 20 octombrie 2014, UTM.*
14. Conferința Studenților și Masteranzilor USM „Științe naturale, exacte și ingineresti”, *Chișinău, 10-11 noiembrie 2014, USM.*
15. The 5th Int. Conf. on Telecom., Electron. and Inform., „**ICTEI – 2015**”, *Chișinău, 20 – 23 mai 2015.*
16. Humboldt Kolleg Workshop: Science and Society – the Use of Light, 3rd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering (ICNBME) – 2015, *Chișinău, 2015.*
17. Conferința Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților, *Chișinău, 27 noiembrie 2015, UTM.*
18. Conferința Științifică Internațională „Perspectivele și Problemele Integrării în Spațiul European al Cercetării și Educației”, Universitatea de Stat din Cahul “Bogdan Petriceicu Hașdeu”, *Cahul, 7 iunie 2016.*
19. The 8th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (MSCMP-2016), *Chișinău, 11-14 Septembrie 2016.*
20. Conferința Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților, UTM, *Chișinău, 2016.*

Publicații

În total pe subiectul tezei au fost realizate 27 publicații (9 articole în reviste de specialitate și 18 comunicări la conferințe). 3 articole și 1 rezumat sunt publicate fără coautori.

Volumul și structura tezei

Teza constă din Introducere, trei capitole și concluzii generale. Bibliografia conține 201 referințe. Volumul tezei este de 123 pagini. Teza conține 99 figuri.

Cuvinte-cheie

Tranziția Peierls, tranziția metal-dielectric, cristale organice cvasiunidimensionale, tetrathiotetracene-iodide, tetrathiotetracene-tetracyanoquinodimethane, tetrathiofulvalinium-tetracyanoquinodimethane, lanțuri moleculare, temperatura critică Peierls.

CONȚINUTUL TEZEI

În **Introducere** sunt prezentate actualitatea și importanța temei de cercetare, scopul și obiectivele tezei, noutatea științifică, importanța teoretică și valoarea aplicativă a rezultatelor obținute.

Capitolul 1, **Fenomenul tranziției Peierls în materiale organice și anorganice** prezintă o succintă trecere în revistă a stării actuale în domeniul tezei [1]. Sunt analizate rezultatele celor mai recente cercetări teoretice și experimentale asupra fenomenului tranziției Peierls în diferiți compuși.

În capitolul 2, **Tranziția metal-dielectric în cristale de TTF-TCNQ (tetrathiofulvalinium-tetracyanoquinodimethane) și TTT-(TCNQ)₂ (tetrathiotetracene-tetracyanoquinodimetan)** este aplicat un model fizic mai complet al cristalului, tridimensional. În acest capitol sunt prezentate ecuațiile de dispersie pentru spectrul renormat al fononilor și expresiile analitice pentru operatorul de polarizare în modelul fizic 2D și 3D al cristalelor organice Q1D de TTF-TCNQ și TTT(TCNQ)₂ de tip n . Pentru deducerea ecuației de dispersie a fononilor a fost aplicată metoda funcțiilor Green dependente de temperatură și metoda diagramelor Feynman. Din seria exactă a teoriei perturbațiilor pentru funcția Green fononică au fost sumate diagramele care conțin 0, 1, 2... ∞ lațuri închise de două funcții Green electronice, care aduc contribuția cea mai importantă. În cadrul modelului fizic al cristalului au fost luate în considerație două mecanisme importante de interacțiune electron-fononică. Primul mecanism este de tipul potențialului de deformare, iar cel de-al doilea este de tipul polaronului. Raportul amplitudinilor celor două interacțiuni în direcțiile x , y și z este caracterizat de parametrii γ_1 , γ_2 , și γ_3 , respectiv. Iar raportul dintre energia de transfer în direcțiile transversale y și z a lanțurilor conductive la energia de transfer în lungul lanțurilor conductive, în direcția x este determinat de parametrii d_1 și d_2 . Temperatura de tranziție Peierls a fost determinată în modelul 1D, 2D și 3D al cristalului [2-5]. A fost demonstrat că tranziția Peierls are loc numai în cristale cu proprietăți cvasiunidimensionale pronunțate. De asemenea, a fost analizat comportamentul tranziției structurale Peierls, când concentrația purtătorilor de sarcină variază. S-a stabilit, că cu mărirea concentrației purtătorilor de sarcină, valoarea lui T_p se micșorează și invers.

În formă generală, Hamiltonianul 3D al cristalului de tip n (analogic p) în aproximația electronilor puternic legați și a vecinilor celor mai apropiați poate fi scris ca:

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{q}} \hbar \omega_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^{\dagger} b_{\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} A(\mathbf{k}, \mathbf{q}) a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} (b_{\mathbf{q}} + b_{-\mathbf{q}}^{\dagger}) \quad (1)$$

unde $\varepsilon(\mathbf{k})$ reprezintă energia electronului de conducție cu cvasi vectorul de undă 3D $\mathbf{k}$ și proiecțiile (k_x, k_y, k_z). În expresia (1) $a_{\mathbf{k}}^{\dagger}$, $a_{\mathbf{k}}$ sunt operatorii de creare și anihilare a acestor electroni. Energia purtătorilor de sarcină $\varepsilon(\mathbf{k})$ este măsurată de la fundul benzii de conducție.

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = 2w_1(1 - \cos k_x b) + 2w_2(1 - \cos k_y a) + 2w_3(1 - \cos k_z c) \quad (2)$$

unde w_1 , w_2 și w_3 sunt energiile de transfer a purtătorilor de sarcină de la o moleculă la cea mai apropiată în lungul lanțurilor, în direcția $\mathbf{b}$ sau x , și în direcțiile perpendiculare y și z , $w_1 \gg w_2, w_3$. În (1) $b_{\mathbf{q}}^{\dagger}$, $b_{\mathbf{q}}$ sunt operatorii de creare și anihilare a fononului acustic cu cvasi vectorul de undă tridimensional $\mathbf{q}$ și frecvența $\omega_{\mathbf{q}}$. Al doilea termen al ecuației (1) descrie energia fononilor acustici longitudinali, iar

$$\omega_{\mathbf{q}}^2 = \omega_1^2 \sin^2(q_x b / 2) + \omega_2^2 \sin^2(q_y a / 2) + \omega_3^2 \sin^2(q_z c / 2), \quad (3)$$

unde ω_1 , ω_2 și ω_3 sunt frecvențele limită a fononilor în direcțiile x , y și z

$$\omega_1 = \frac{2v_{s1}}{b}, \quad \omega_2 = \frac{2v_{s2}}{a}, \quad \omega_3 = \frac{2v_{s3}}{c}. \quad (4)$$

În (4) v_{s1} , v_{s2} și v_{s3} reprezintă valorile vitezei sunetului în lungul lanțurilor (în direcția x) și în direcțiile perpendiculare (y și z).

Al treilea termen în expresia (1) descrie interacțiunea electron-fononică. Aceasta conține două mecanisme de interacțiune. Primul mecanism este de tipul potențialului de deformare, care este determinat de fluctuațiile energiei de transfer a electronilor w_1 , w_2 și w_3 , datorită vibrațiilor intermoleculare (fononilor acustici). Constantele de cuplare sunt proporționale cu derivatele w'_1 , w'_2 și w'_3 a energiei de transfer a electronilor w_1 , w_2 , and w_3 în raport cu distanțele intermoleculare, $w'_1 > 0$, $w'_2 > 0$, $w'_3 > 0$. Al doilea mecanism de interacțiune este de tipul polaronului. Acest mecanism de interacțiune apare din cauza fluctuațiilor energiei de polarizare a moleculelor care înconjoară electronul de conducție. Constanta de cuplare a acestei interacțiuni este proporțională cu polarizabilitatea medie a moleculei α_0 . Din cauza că α_0 este aproximativ proporțională cu volumul moleculei, această interacțiune este importantă pentru cristalele compuse din molecule mari, așa cum este TCNQ.

Patratul modului elementului matricial de interacțiune electron-fononică este prezentat în următoarea formă:

$$|A(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 = 2\hbar w_1'^2 / (NM\omega_q) \times \{[\sin(k_x b) - \sin(k_x - q_x, b) + \gamma_1 \sin(q_x b)]^2 + \quad (5)$$

$$+ d_1^2 [\sin(k_y a) - \sin(k_y - q_y, a) + \gamma_2 \sin(q_y a)]^2 + d_2^2 [\sin(k_z c) - \sin(k_z - q_z, c) + \gamma_3 \sin(q_z c)]^2 \},$$

unde M este masa moleculei, N reprezintă numărul de molecule în regiunea de bază a cristalului, $d_1 = w_2 / w_1 = w_2' / w_1'$, $d_2 = w_3 / w_1 = w_3' / w_1'$, parametrii γ_1 , γ_2 , și γ_3 descriu raportul amplitudinilor celor două interacțiuni, de tipul polaronului și a potențialului de deformare în direcțiile x , y și z :

$$\gamma_1 = 2e^2 \alpha_0 / b^5 w_1', \quad \gamma_2 = 2e^2 \alpha_0 / a^5 w_2', \quad \gamma_3 = 2e^2 \alpha_0 / c^5 w_3'. \quad (6)$$

Pentru cristalele de tip p , în expresia (2) în fața lui w_1 , w_2 și w_3 va fi semnul minus și energia se va măsura de la margina de sus a benzii, iar în (5) în fața parametrilor γ_1 , γ_2 , și γ_3 va fi semnul “-”.

Pentru a deduce frecvența renormată a fononilor au fost aplicate 2 metode: 1) metoda diagramelor Feynman și 2) metoda funcțiilor Green retardate.

1) Metoda funcțiilor Green dependente de temperatură (metoda diagramelor Feynman) [6]. Din seria exactă a teoriei perturbațiilor pentru funcția Green fononică vom suma diagramele ce conțin 0, 1, 2 ... ∞ lațuri închise de două funcții Green electronice, care aduc contribuția cea mai importantă.



Vom nota funcția Green a fononilor renormați $D(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t')$ în această aproximație prin , iar funcția $D_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t')$ în aproximația zero prin , unde $\mathbf{r}$ este coordonata spațială ($\mathbf{r} = x, y, z$), iar t măsoară timpul. Dacă vom ține cont de regula că fiecare laț închis de 2 funcții Green electronice introduce semnul (-), atunci avem de sumat seria de diagrame:

$$\begin{aligned} \text{wavy line} &= \text{wavy line} - \text{wavy line} \text{ (loop) } \text{wavy line} + \text{wavy line} \text{ (loop) } \text{wavy line} \text{ (loop) } \text{wavy line} - \\ &- \text{wavy line} \text{ (loop) } \text{wavy line} \text{ (loop) } \text{wavy line} \text{ (loop) } \text{wavy line} + \dots \end{aligned} \quad (*)$$

Obținem:

$$\begin{array}{ccccccc} \text{wavy line} & = & \text{wavy line} & - & \text{wavy line} \text{ (loop) } & \text{wavy line} \\ D & & D_0 & & D_0 \Pi & D \end{array}$$

Aceasta este aproximația de polarizare sau a fazelor aleatorii pentru funcția Green a fononilor renormați $D(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t')$:

$$D(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') = D_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') + \int \int D_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') \Pi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2, t_1 - t_2) D(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}', t_2 - t') d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 dt_1 dt_2$$

Efecuând transformarea Fourier după coordonatele spațiale și de timp, obținem pentru componenta Fourier a funcției Green fononică $D(\mathbf{q}, \Omega)$ ecuația transcendentă:

$$D(\mathbf{q}, \Omega) = D_0(\mathbf{q}, \Omega) - D_0(\mathbf{q}, \Omega) \Pi(\mathbf{q}, \Omega) D(\mathbf{q}, \Omega). \quad (7)$$

unde

$$D_0(\mathbf{q}, \Omega) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\Omega - \omega_{\mathbf{q}} + i\delta} - \frac{1}{\Omega + \omega_{\mathbf{q}} - i\delta} \right) \text{ este funcția Green a fononilor liberi, } \delta \rightarrow 0^+.$$

În (7) $\Pi(\mathbf{q}, \Omega)$ reprezintă operatorul de polarizare al fononilor, $\mathbf{q}$ este vectorul de undă al fononilor acustici longitudinali și $\Omega(\mathbf{q})$ este frecvența renormată a fononilor. Partea reală a operatorului de polarizare adimensional, $\bar{\Pi}(\mathbf{q}, \Omega)$ este prezentată în forma:

$$\text{Re } \bar{\Pi}(\mathbf{q}, \Omega) = -\frac{\bar{N}}{2\pi^3 \hbar \omega_{\mathbf{q}}} \int_{-\pi}^{\pi} dk_x \int_{-\pi}^{\pi} dk_y \int_{-\pi}^{\pi} dk_z |A(\mathbf{k}, -\mathbf{q})|^2 \times \frac{n_{\mathbf{k}} - n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{\varepsilon(\mathbf{k}) - \varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q}) + \hbar\Omega} \quad (8)$$

Aici, și în continuare $\mathbf{k}$ și $\mathbf{q}$ sunt vectori adimensionali, $\bar{N}$ reprezintă numărul de celule elementare în regiunea de bază a cristalului, în (5) $N = r\bar{N}$, unde r este numărul de molecule în celula elementară, $r = 2$. În expresia (8) $A(\mathbf{k}, -\mathbf{q})$ este elemental matricial de interacțiune electron-fononică prezentat în (5), $\varepsilon(\mathbf{k})$ este energia purtătorului de sarcină, $\hbar$ este constanta Planck, $n_{\mathbf{k}}$ este funcția de distribuție Fermi.

$$\begin{aligned} \text{Re } \bar{\Pi}(\mathbf{q}, \Omega) = & \frac{w_1'^2}{8\pi^3 M w_1 r \omega_q^2} \int_{-\pi}^{\pi} dk_x \int_{-\pi}^{\pi} dk_y \int_{-\pi}^{\pi} dk_z \times \\ & \times \left[\frac{(\sin(k_x + q_x) - \sin(k_x) + \gamma_1 \sin(q_x))^2 + d_1^2 (\sin(k_y + q_y) - \sin(k_y) + \gamma_2 \sin(q_y))^2 +}{\cos(k_x) - \cos(k_x + q_x) + d_1 \cos(k_y) - d_1 \cos(k_y + q_y) +} \right. \\ & \left. + \frac{d_2^2 (\sin(k_z + q_z) - \sin(k_z) + \gamma_3 \sin(q_z))^2}{+ d_2 \cos(k_z) + d_2 \cos(k_z + q_z) - \frac{\hbar\Omega}{2w_1}} \right] \times (n_{\mathbf{k}} - n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}), \end{aligned} \quad (9)$$

$$n_{\mathbf{k}} = \left[\exp\left(\frac{-2w_1 \cos(k_x) - 2w_2 \cos(k_y) - 2w_3 \cos(k_z) + (2w_1 + 2w_2 + 2w_3) \cos(k_F)}{k_0 T} \right) + 1 \right]^{-1} \quad (10)$$

Operatorul de polarizare a fost calculat conform expresiei (9).

$\Omega(\mathbf{q})$ este determinat de polul funcției $D(\mathbf{q}, \Omega)$ și se obține din ecuația de dispersie transcendentă

$$\Omega(\mathbf{q}) = \omega_{\mathbf{q}} [1 - \bar{\Pi}(\mathbf{q}, \Omega)]^{1/2} \quad (11)$$

Această ecuație poate fi soluționată doar numeric.

Se poate trece ușor de la descrierea modelului fizic al cristalului în aproximația 3D la cazurile particulare 2D și 1D. Pentru aceasta este suficient de a considera în expresiile (5) și (9) termenii $d_2 = 0$, $d_1 \neq 0$ și, respectiv, $d_1 = d_2 = 0$, și de simplificat, respectiv, energia electronilor și a fononilor.

Spectrul renormat al fononilor pentru cristalul organic de TTF-TCNQ a fost studiat în Ref. [7], doar că într-un model fizic mai simplificat al cristalului, adică s-a ținut cont de un singur mecanism de interacțiune electron-fononică, mecanismul potențialului de deformare.

Deoarece modelul fizic al cristalului este foarte complicat, inițial, pentru modelarea spectrului renormat al fononilor a fost aplicat un model fizic simplificat, modelul unidimensional (1D). În cadrul acestui model se neglijează interacțiunea dintre lanțurile moleculare și se consideră transportul sarcinii electrice în fire unidimensionale independente [8]. S-a pus scopul de a studia influența diferitor parametri ai cristalului asupra tranziției Peierls și a spectrului renormat al fononilor.

Modelările numerice pentru spectrul renormat al fononilor, $\Omega(q)$, în modelul 1D, dar mai realist al cristalului de TTF-TCNQ pentru diferite temperaturi și diferite valori ale lui γ_1 sunt prezentate în Fig. 1 – 3 [8]. Sunt prezentate calculele pentru modelul real al cristalului (cu două molecule în celula unitară) și următorii parametri: $w = 0.125$ eV, $w' = 0.2$ eV Å⁻¹, $b = 3.82$ Å, $k_F = 0.59\pi/2b$ – valoare care corespunde modelului real al cristalului [9, 10], $v_{s1} = 3.71 \cdot 10^5$ cm/s, $M = 3.7 \cdot 10^5 m_e$ (m_e este masa electronului liber), $r = 2$ (pentru cazul real, când sunt două molecule în celula elementară).

În Fig. 1 este prezentat spectrul renormat al fononilor $\Omega(q)$ pentru $\gamma_1 = 1.5$ și diferite temperaturi. Din grafic se poate observa că maximumul lui $\Omega(q)$ este diminuat puțin. Este evident că la temperaturi joase minimurile devin mult mai pronunțate. Frecvența $\Omega(q)$ este aproximativ zero pentru $qb = 0.58\pi$ și $qb = 1.4\pi$ la $T \sim 40.2$ K, ceea ce înseamnă că tranziția Peierls ar avea loc la această temperatură.

Din Fig. 2 se poate observa că tranziția Peierls decurge la $T \sim 54.1$ K, valoare care corespunde cu datele experimentale și deci se așteaptă că $\gamma_1 = 1.6$. Din figură se vede că la qb mici este diminuată panta curbelor. Acesta înseamnă că viteza sunetului în lungul lanțurilor este micșorată.

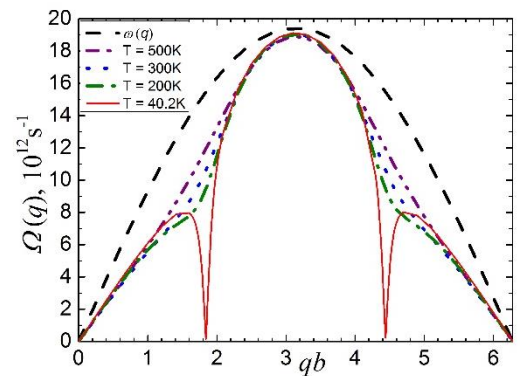


Fig. 1. Spectrul renormat al fononilor $\Omega(q)$ pentru $\gamma_1 = 1.5$, $r = 2$ și diferite temperaturi. Curba din liniuțe este pentru spectrul fononilor liberi.

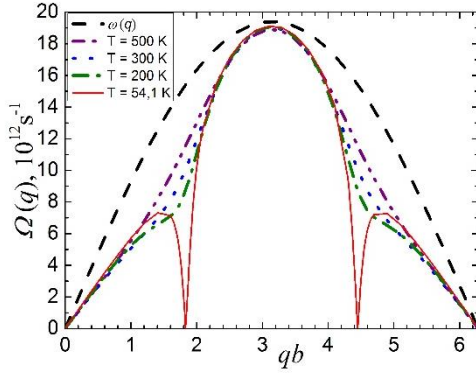


Fig. 2. Spectrul renormat al fononilor $\Omega(q)$ pentru $\gamma_1 = 1.6$, $r = 2$ și diferite temperaturi. Curba din liniuțe este pentru spectrul fononilor liberi.

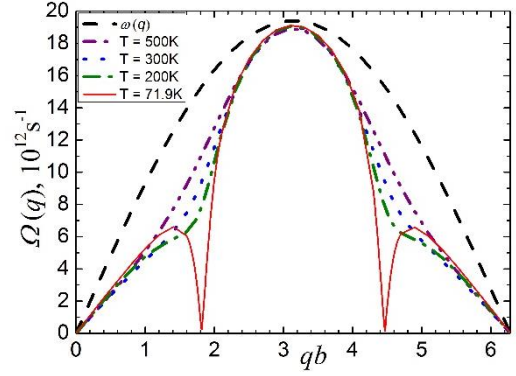


Fig. 3. Spectrul renormat al fononilor $\Omega(q)$ pentru $\gamma_1 = 1.7$, $r = 2$ și diferite temperaturi. Curba din liniuțe este pentru spectrul fononilor liberi.

În Fig. 3 este prezentat cazul pentru spectrul renormat al fononilor $\Omega(q)$ când parametrul $\gamma_1 = 1.7$ și $r = 2$. Se observă că panta curbelor la qb mici este diminuată și mai mult. Însă temperatura critică Peierls în acest caz este de $T \sim 71.9$ K, mai mare decât valoarea experimentală.

Pentru o descriere mai detaliată a tranziției structurale Peierls în cristalul organic Q1D de TTF-TCNQ s-a trecut la descrierea modelului bidimensional (2D). Calculele numerice pentru spectrul renormat al fononilor au fost efectuate pentru aceiași parametri ca și în cazul 1D doar că în expresia (5) se mai adaugă și termenii pentru componenta transversală y . Astfel, în modelul 2D calculele numerice s-au efectuat pentru următorii parametri: $w_l = 0.125$ eV, $w'_l = 0.2$ eV Å⁻¹, $a = 12.30$ Å, $b = 3.82$ Å, $k_F = 0.59\pi/2$, $v_{s1} = 3.4 \cdot 10^5$ cm/s, $v_{s2} = 0.5v_{s1}$ cm/s, $d_l = 0.015$, unde d_l este raportul dintre energia de transfer în direcția transversală lanțurilor conductive la energia de transfer în lungul lanțurilor, $M = 3.7 \cdot 10^5 m_e$ (m_e este masa electronului liber), $r = 2$, $\gamma_1 = 1.37$. Parametrul γ_2 este determinat din relația: $\gamma_2 = \gamma_1 2^5 b^5 / (a^5 d_l)$.

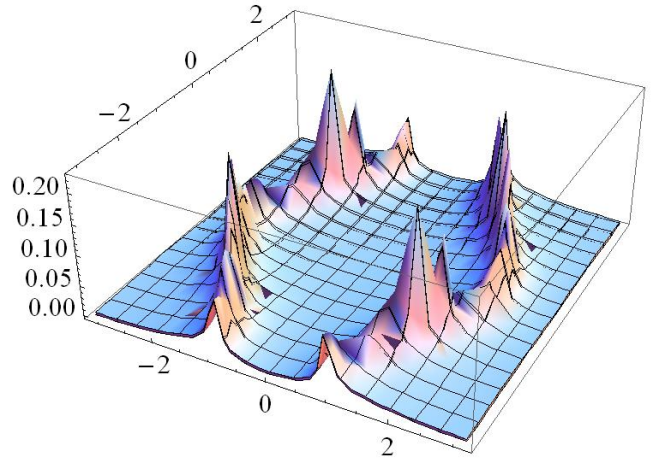


Fig. 4. Expresia de sub integrală în (8) pentru $d_l = 0.6$ și $k_F = \pi/2$ ca funcție de k_x și k_y .

În modelul 2D, calculele numerice se complică mult din cauza punctelor singulare, care se manifestă mai pronunțat în expresia de sub integrală în (8). În Fig. 4, este prezentată această expresie pentru $d_l = 0.6$ și $k_F = \pi/2$, din care se observă bine aceste puncte singulare [11].

În figurile 5 - 8 sunt prezentate dependențele pentru frecvențele renormate ale fononilor $\Omega(q_x)$ ca funcție de q_x pentru diferite temperaturi și diferite valori ale lui q_y . De asemenea, sunt arătate aceleași dependențe pentru frecvențele inițiale ale fononilor $\omega(q_x)$ în absența interacțiunii electron-fononice. Se observă, că valorile pentru $\Omega(q_x)$ sunt diminuate comparativ cu cele ale frecvenței $\omega(q_x)$. Aceasta înseamnă, că interacțiunea electron-fononică diminuează valorile constantelor elastice ale rețelei. În plus, se observă că cu scăderea temperaturii T , curbele își schimbă forma și în dependențele $\Omega(q_x)$ apare un minim. Acest minim devine mult mai pronunțat la temperaturi mai joase și pentru o anumită valoare a temperaturii, $\Omega(q_x)$ atinge zero pentru $q_x = 0.58\pi$. La această temperatură are loc tranziția structurală Peierls. Deviația lui $\Omega(q_x) = 0$ de la $q_x = 2k_F$ este cauzată de $T \neq 0$ și $k_F \neq \pi/2$.

Figura 5 arată cazul, când $q_y = 0$. La temperatura $T = 59.7$ K se inițiază tranziția Peierls în lungul lanțurilor de TCNQ (interacțiunea dintre lanțuri este neglijată). În rețeaua cristalină în lungul lanțurilor de TCNQ se manifestă fluctuații puternice ale constantei rețelei b și în consecință în spectrul energetic al purtătorilor de sarcină, apare o bandă interzisă deasupra nivelului Fermi. La această temperatură, conductivitatea electrică începe să fie diminuată puternic. Atunci când este luată în considerație și interacțiunea dintre lanțurile de TCNQ ($q_y \neq 0$), încep să se manifeste și fluctuații puternice ale rețelei cristaline în direcția transversală și temperatura critică Peierls este diminuată.

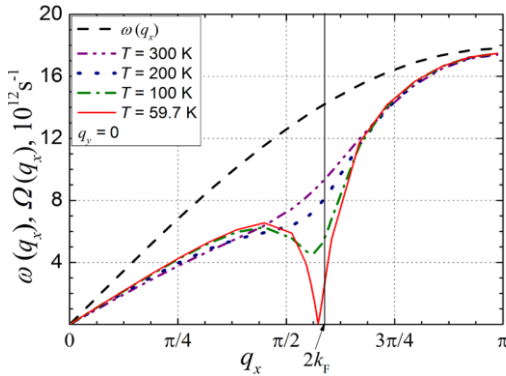


Fig. 5. Spectrul renormat al fononilor $\Omega(q_x)$ pentru $\gamma_1 = 1.37$ și diferite temperaturi. Curba din liniuțe este pentru spectrul fononilor liberi. $q_y = 0$.

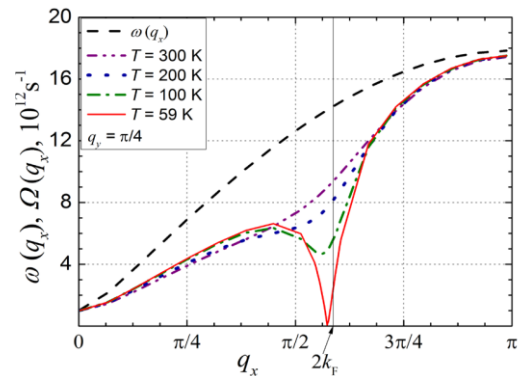


Fig. 6. Spectrul renormat al fononilor $\Omega(q_x)$ pentru $\gamma_1 = 1.37$ și diferite temperaturi. Curba din liniuțe este pentru spectrul fononilor liberi. $q_y = \pi/4$.

Figurile 6 – 8 corespund modelului fizic 2D, $q_y \neq 0$. Fig. 6 arată dependențele $\Omega(q_x)$ pentru $q_y = \pi/4$ și diferite temperaturi. Se poate observa că $\Omega(q_x)$ atinge zero la $T \sim 59$ K, adică tranziția Peierls începe să se manifeste la această valoare a temperaturii.

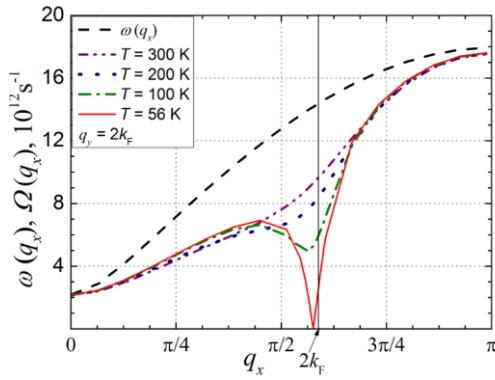


Fig. 7. Spectrul renormat al fononilor $\Omega(q_x)$ pentru $\gamma_1 = 1.37$ și diferite temperaturi. Curba din liniuțe este pentru spectrul fononilor liberi. $q_y = 2k_F$.

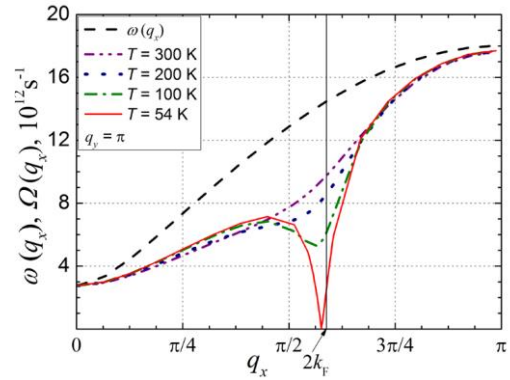


Fig. 8. Spectrul renormat al fononilor $\Omega(q_x)$ pentru $\gamma_1 = 1.37$ și diferite temperaturi. Curba din liniuțe este pentru spectrul fononilor liberi. $q_y = \pi$.

În cazul când $q_y = 2k_F$ (Fig. 7), temperatura critică Peierls descrește și mai mult și are o valoare de $T \sim 56$ K. Fig. 8 reprezintă dependențele $\Omega(q_x)$ ca funcție de q_x pentru $q_y = \pi$ și diferite temperaturi. În acest caz, temperatura critică Peierls a scăzut și mai mult și are o valoare $T \sim 54$ K. Această valoare corespunde cu datele măsurate experimental.

Din Fig. 9 se vede mai clar, că cu creșterea parametrului q_y , temperatura critică Peierls descrește. Astfel, pentru $q_y = 0$, $T \sim 59.7$ K; pentru $q_y = \pi/4$, $T \sim 59$ K; pentru $q_y = 2k_F$, $T \sim 56$ K și pentru $q_y = \pi$, $T \sim 54$ K. Aceasta înseamnă că tranziția Peierls începe la $T \sim 59 \div 60$ K în lanțurile 1D de TCNQ, când se neglijează interacțiunea dintre lanțurile moleculare, și se finisează la $T \sim 54$ K, când $q_y = \pi$. Aceasta se manifestă prin descreșterea bruscă a conductivității electrice în lungul lanțurilor. Aceasta ne demonstrează și măsurările structurale cu difracția razelor X.

Menționăm că în calculele de mai sus am utilizat valoarea lui $v_{s1} = 3.4 \times 10^5$ cm/s la temperaturi joase din [12], dar pentru v_{s2} am luat ca valoare $0.5v_{s1}$ spre deosebire de $v_{s2} = 5.25 \times 10^5$ cm/s, valoare măsurată în [12]. Dacă ar fi aplicată ultima valoare a lui v_{s2} , atunci rezultă că tranziția completă Peierls în lanțurile TCNQ ar trebui să decurgă la $T = 15$ K. O astfel de deviație mare a temperaturii critice de la cea observată la $T = 54$ K, sugerează că viteza

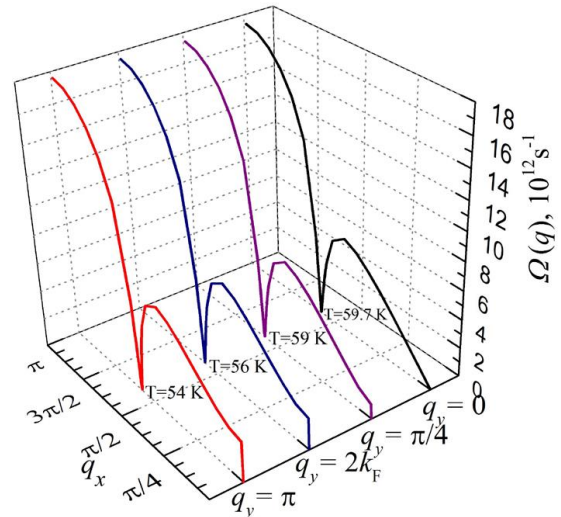


Fig. 9. Spectrul renormat al fononilor $\Omega(q_x)$ pentru $\gamma_1 = 1.37$, diferite valori ale lui q_y și diferite temperaturi.

sunetului în direcția transversală nu poate fi mai mare decât în direcția longitudinală a lanțurilor și cel mai probabil $v_{s2} \sim 0.5v_{s1}$, așa cum au demonstrat calculele noastre pentru temperatura de tranziție Peierls. În plus, datorită cvasiunidimensionalității cristalului, legăturile chimice în direcția transversală trebuie să fie mai slabe. Acest fapt de asemenea ne sugerează că valoarea lui v_{s2} trebuie să fie mai mică decât valoarea lui v_{s1} .

Pentru o descriere mai completă a cristalului organic de TTF-TCNQ, se utilizează modelul fizic 3D (tridimensional). În cadrul acestui model axa x este direcționată de-a lungul lanțurilor moleculare conductive de TCNQ, iar axele y și z în direcțiile transversale. Raportul amplitudinilor celor două interacțiuni, interacțiunea de tipul polaronului și interacțiunea potențialului de deformare în direcțiile x , y și z sunt caracterizate de parametrii γ_1 , γ_2 , și γ_3 , respectiv.

Calculele numerice pentru spectrul renormat al fononilor în cadrul modelului 3D au fost efectuate pentru viteza sunetului în lungul lanțurilor $v_{s1} = 3.4 \cdot 10^5$ cm/s, $v_{s2} = 1.7 \cdot 10^5$ cm/s în direcția a și $v_{s3} = 1 \cdot 10^5$ cm/s în direcția c , $d_1 = 0.015$, $d_2 = 0.013$, $r = 2$ (două molecule în celula unitară), $\gamma_1 = 1.37$. Parametrii γ_2 și γ_3 sunt determinați din relațiile: $\gamma_2 = \gamma_1 2^5 b^5 / (a^5 d_1)$, $\gamma_3 = \gamma_1 2^5 b^5 / (c^5 d_2)$. Impulsul Fermi adimensional $k_F = 0.59 \pi/2$.

Dependențele frecvenței renormate a fononilor $\Omega(q_x)$ ca funcție de q_x pentru diferite temperaturi și diferite valori ale lui q_y și q_z sunt arătate în figurile 10 – 13.

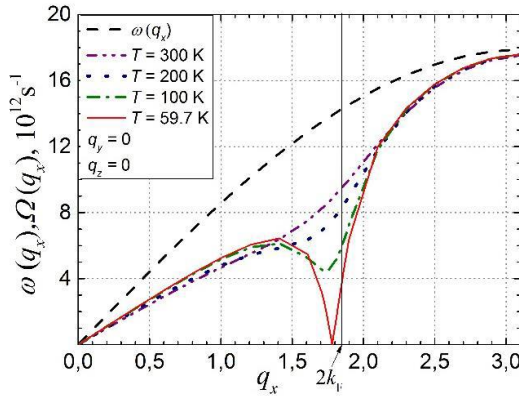


Fig. 10. Spectrul renormat al fononilor $\Omega(q_x)$ pentru $\gamma_1 = 1.37$ și diferite temperaturi. Curba din liniuțe este pentru spectrul fononilor liberi. $q_y = 0$ și $q_z = 0$.

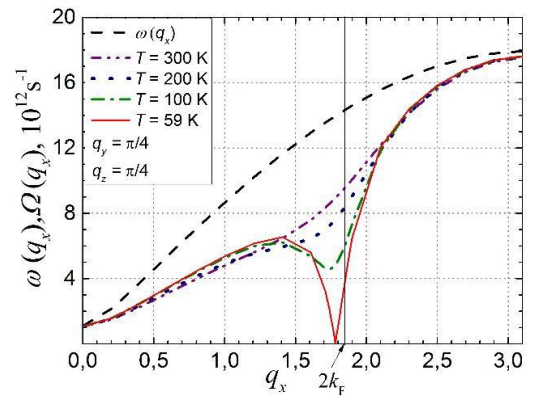


Fig. 11. Spectrul renormat al fononilor $\Omega(q_x)$ pentru $\gamma_1 = 1.37$ și diferite temperaturi. Curba din liniuțe este pentru spectrul fononilor liberi. $q_y = \pi/4$ și $q_z = \pi/4$.

Fig. 10 reprezintă spectrul fononilor pentru cazul când $q_y = 0$ and $q_z = 0$. În acest caz, ultimii doi termeni în expresia (5) devin egali cu zero. Aceasta înseamnă că tranziția structurală Peierls se manifestă în lungul lanțurilor 1D de TCNQ la $T = 59.7 \text{ K}$. Rețeaua cristalină în lungul lanțurilor de TCNQ suferă modificări. Apar fluctuații spre o nouă stare cristalină. La această temperatură, începe tranziția de fază metal-dielectric, astfel încât în spectrul purtătorilor de sarcină începe să se

manifeste un gap chiar deasupra energiei Fermi, ceea ce duce la diminuarea bruscă a conductivității electrice în lungul lanțurilor. În plus, se observă că pantele curbelor în dependențele $\Omega(q_x)$ la valori mici ale q_x , sunt diminuate comparativ cu cele ale $\omega(q_x)$. Aceasta înseamnă că forța de elasticitate a interacțiunii dintre două molecule mai apropiate descrește ca consecință a interacțiunii electron-fofonice. Ca rezultat, viteza sunetului în lungul lanțurilor este diminuată într-un interval larg de temperatură.

Figurile 11 – 13 corespund cazului când $q_y \neq 0$ și $q_z \neq 0$. Se observă că atunci când interacțiunea dintre lanțurile de TCNQ este luată în considerație ($q_y \neq 0$, $q_z \neq 0$), temperatura critică Peierls este diminuată. În figura 11 sunt prezentate dependențele $\Omega(q_x)$ pentru $q_y = \pi/4$ și $q_z = \pi/4$ și diferite temperaturi. Se poate observa că $\Omega(q_x)$ atinge zero la $T \sim 59$ K, adică tranziția Peierls se manifestă la această temperatură.

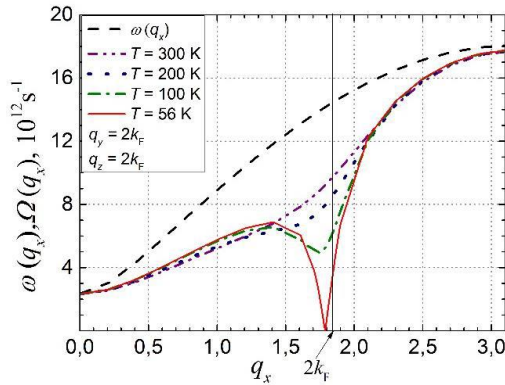


Fig. 12. Spectrul renormat al fononilor $\Omega(q_x)$ pentru $\gamma_1 = 1.37$ și diferite temperaturi. Curba din liniuțe este pentru spectrul fononilor liberi. $q_y = 2k_F$ și $q_z = 2k_F$.

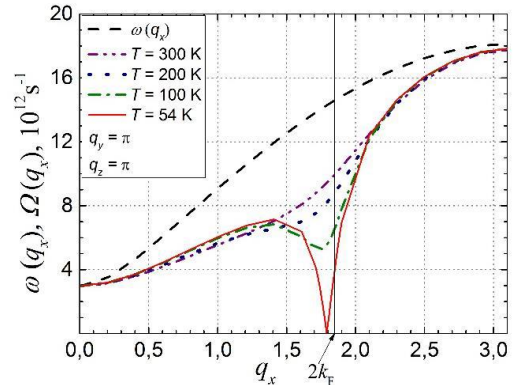


Fig. 13. Spectrul renormat al fononilor $\Omega(q_x)$ pentru $\gamma_1 = 1.37$ și diferite temperaturi. Curba din liniuțe este pentru spectrul fononilor liberi. $q_y = \pi$ și $q_z = \pi$.

În Fig. 12 este prezentat spectrul fononilor când $q_y = 2k_F$ și $q_z = 2k_F$. Din grafic se observă că temperatura critică Peierls se micșorează mai mult și are o valoare de $T \sim 56$ K. Fig. 13 arată dependențele $\Omega(q_x)$ ca funcție de q_x pentru $q_y = \pi$, $q_z = \pi$ și diferite temperaturi. Se observă că temperatura de tranziție se micșorează și mai mult și este egală cu $T \sim 54$ K. Menționăm că la această temperatură se realizează tranziția Peierls completă. În rețeaua cristalină apare o super structură nouă $2a \times 3.4b \times c$, observată prin măsurările structurale cu difracția razelor X. Cercetările experimentale ne arată, că la micșorarea de mai departe a temperaturii, încep să se manifeste modificări în lanțurile TTF. Constanta în direcția a evaluează și la $T_L = 38$ K brusc sare la $4a$ [14]. Investigațiile noastre sunt valabile numai până la $T \sim 54$ K, deoarece în lanțurile TTF banda de conducție este foarte îngustă și este necesar de a ține cont de interacțiunea columbiană între purtătorii de sarcină.

Pentru o analiză mai completă a modelului real al cristalului de TTF-TCNQ, în aproximația 3D, au fost analizate dependențele părții reale a operatorului de polarizare adimensional $\text{Re } \bar{\Pi}(q_x, \Omega)$ ca funcție de q_x pentru diferite valori ale lui q_y și q_z și diferite temperaturi la $\Omega = 0$ [15]. Rezultatele modelării sunt prezentate în figurile 14 – 15.

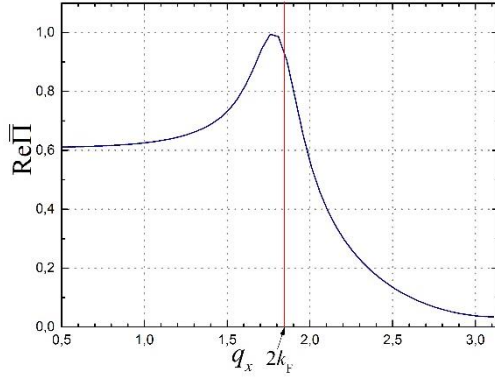


Fig. 14. Operatorul de polarizare ca funcție de q_x pentru $q_y = 0$, $q_z = 0$ și $T = 59.7$ K.

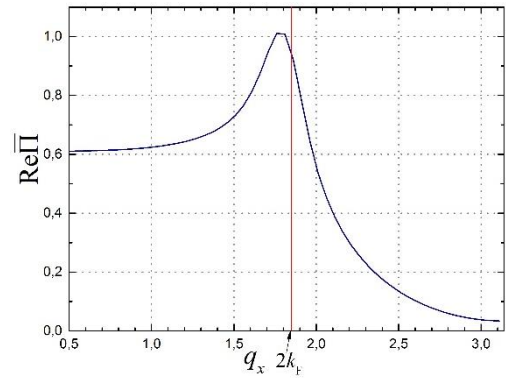


Fig. 15. Operatorul de polarizare ca funcție de q_x pentru $q_y = \pi$, $q_z = \pi$ și $T = 54$ K.

În Fig. 14 este prezentat operatorul de polarizare ca funcție de q_x pentru $q_y = 0$, $q_z = 0$. În acest caz interacțiunea dintre lanțurile de TCNQ este neglijată. În figura dată se observă un vârf ascuțit lângă valoarea lui 1.0. Aceasta înseamnă că tranziția Peierls începe la $T = 59.7$ K.

În Fig. 15 sunt prezentate aceleași dependențe ale operatorului de polarizare ca funcție de q_x dar pentru $q_y = \pi$ și $q_z = \pi$. Se observă că atunci când interacțiunea dintre lanțurile de TCNQ nu este neglijată, temperatura critică Peierls descrește și tranziția are loc la $T = 54$ K, așa cum este obținut experimental. Din cercetările noastre putem concluda, că în lanțurile TCNQ a cristalului de TTF-TCNQ parametrul γ_1 trebuie să fie egal cu 1.37.

Un interes deosebit pentru cercetare, de asemenea, reprezintă și cristalele organice de $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$. Mai întâi au fost efectuate calcule pentru modelul fizic 2D al cristalului [16]. Dar pentru o descriere mai completă a materialelor organice de $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$, se utilizează modelul fizic tridimensional al cristalului [17]. Calculele numerice conform (11) pentru dependențele frecvențelor fononilor renormați $\Omega(q_x)$ ca funcție de q_x pentru diferite temperaturi și diferite valori ale q_y , q_z și k_F sunt prezentate în figurile 16 – 19. Modelările numerice au fost efectuate pentru parametri reali ai cristalului: $M = 3.72 \cdot 10^5 m_e$ (m_e este masa electronului liber), $w_1 = 0.125$ eV, $w'_1 = 0.22$ eVÅ⁻¹, $c = 3.75$ Å, $b = 12.97$ Å și $a = 19.15$ Å. Viteza sunetului în lungul lanțurilor $v_{s1} \approx 4 \cdot 10^5$ cm/s, $v_{s2} \approx 2 \cdot 10^5$ cm/s în direcția b și $v_{s3} \approx 1 \cdot 10^5$ cm/s în direcția a , $d_1 = 0.015$, $d_2 = 0.01$, $r = 2$ (două molecule în celula unitară), $\gamma_1 = 1.7$. Parametrii γ_2 și γ_3 sunt determinați din relațiile: $\gamma_2 = \gamma_1 2^5 b^5 / (a^5 d_1)$ și $\gamma_3 = \gamma_1 2^5 b^5 / (c^5 d_2)$.

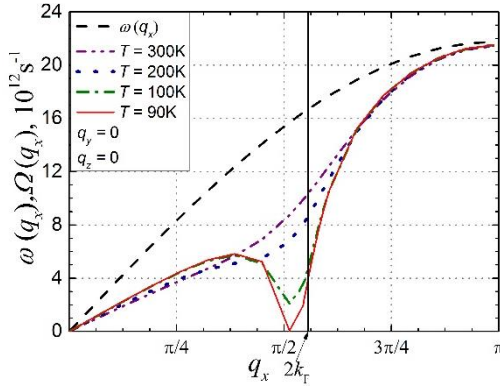


Fig. 16. Spectrul renormat al fononilor $\Omega(q_x)$ pentru $\gamma_1 = 1.7$, $k_F = 0.56\pi/2$ și diferite temperaturi. Curba din liniuțe este pentru spectrul fononilor liberi. $q_y = 0$, $q_z = 0$.

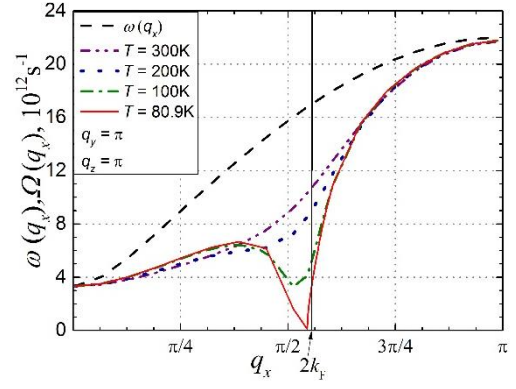


Fig. 17. Spectrul renormat al fononilor $\Omega(q_x)$ pentru $\gamma_1 = 1.7$, $k_F = 0.56\pi/2$ și diferite temperaturi. Curba din liniuțe este pentru spectrul fononilor liberi. $q_y = \pi$, $q_z = \pi$.

În Fig. 16 – 19, q_x , q_y și q_z sunt proiecțiile cvasi vectorilor de undă ale fononilor pe axele x , y , z , $\omega(q_x)$ reprezintă frecvența inițială a fononilor și k_F reprezintă cvasi impulsul adimensional Fermi. Calculele au arătat că spectrul renormat al fononilor în modelul fizic 3D al cristalului practic nu diferă de cel din modelul fizic 2D. În aproximația 3D, în dependențele $\Omega(q_x)$, de asemenea, apare un minim care este mult mai pronunțat la temperaturi joase. Se aștepta că pentru o aumită valoare a temperaturii, $\Omega(q_x)$ va ajunge la zero pentru valoarea lui $q_x = 2k_F$. La această temperatură ar trebui să aibă loc tranziția Peierls. Dar, calculele noastre, arată că frecvențele fononilor renormați, $\Omega(q_x)$, ajung la zero pentru o valoare $q_x \neq 2k_F$. Ca și mai înainte, această deviație de la $q_x = 2k_F$ este cauzată de deviația lui k_F de la valoarea $\pi/4$ și de la $T = 0$. În Fig. 16 este prezentat spectrul fononilor, când $q_y = 0$, $q_z = 0$ și $k_F = 0.56\pi/2$. În acest caz interacțiunea dintre lanțurile de TCNQ este neglijată. Dacă ar fi cristalul strict 1D, la $T = 90 \text{ K}$ ar avea loc tranziția structurală Peierls și constanta rețelei

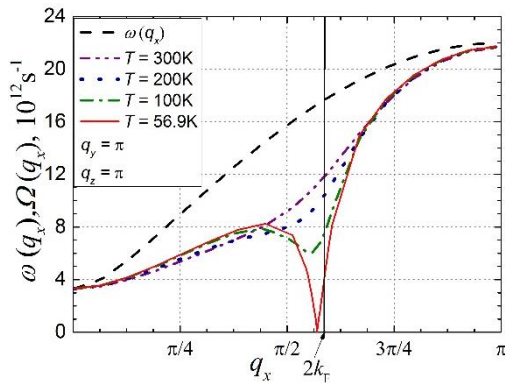


Fig. 18. Spectrul renormat al fononilor $\Omega(q_x)$ pentru $\gamma_1 = 1.7$, $k_F = 0.59\pi/2$ și diferite temperaturi. Curba din liniuțe este pentru spectrul fononilor liberi. $q_y = \pi$, $q_z = \pi$.

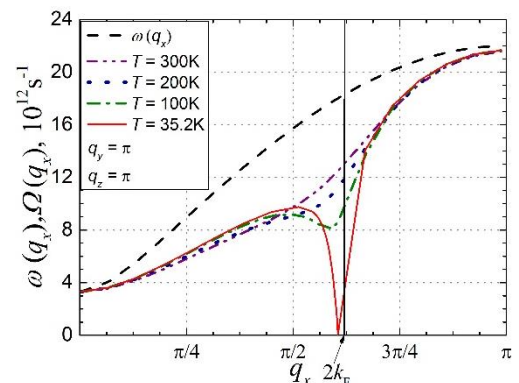


Fig. 19. Spectrul renormat al fononilor $\Omega(q_x)$ pentru $\gamma_1 = 1.7$, $k_F = 0.62\pi/2$ și diferite temperaturi. Curba din liniuțe este pentru spectrul fononilor liberi. $q_y = \pi$, $q_z = \pi$.

ar sări de la b la $4b$. Însă în modelul 3D la $T = 90$ K tranziția Peierls abia începe să se manifeste în lanțurile de TCNQ. Datorită fluctuațiilor puternice ale rețelei cristaline, constanta rețelei b crește. Banda interzisă exact deasupra nivelului Fermi, care s-a deschis încă la temperaturi mai înalte, se lărgeste simțitor, depășind valoarea de k_0T . Acest fapt duce la diminuarea puternică a conductivității electrice, observată experimental (vezi Fig. 20).

Figurile 17 – 19 arată dependențele pentru $\Omega(q_x)$ ca funcție de q_x pentru $q_y = \pi$, $q_z = \pi$, diferite valori ale concentrației purtătorilor de sarcină și diferite temperaturi. În Fig. 17 este prezentat cazul pentru $k_F = 0.56\pi/2$ și $q_y = \pi$, $q_z = \pi$. Observăm, că atunci când interacțiunea dintre lanțurile de TCNQ nu este neglijată ($q_y \neq 0$, $q_z \neq \pi$), temperatura critică Peierls se micșorează și are o valoare de $T \sim 81$ K.

Figurile 18 – 19 arată dependențele spectrului renormat al fononilor pentru $q_y = \pi$, $q_z = \pi$ și $k_F = 0.59\pi/2$ (în Fig. 18) și $k_F = 0.62\pi/2$ (în Fig. 19). În aceste cazuri, tranziția Peierls are loc la $T \sim 57$ K și $T \sim 35$ K, respectiv. Se observă că cu mărirea concentrației purtătorilor de sarcină, temperatura critică Peierls se micșorează suplimentar.

În Fig. 20 [18], este prezentată conductivitatea electrică, măsurată prin metoda microundelor, fără contact, care, la frecvența 10^{10} Hz variază în intervalul: de la $20 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ până la $160 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ la temperatura camerei.

În Capitolul 3, **tranziția metal-dielectric în cristalele de TTT_2I_3 (tetrathitetracene iodide)**, este cercetat spectrul renormat al fononilor și a operatorului de polarizare pentru cristalul organic cvasiunidimensional de TTT_2I_3 de tip p . Analizele mai detaliate au arătat că Hamiltonianul din expresia (1) nu poate explica scăderea bruscă a conductivității electrice pentru temperaturi mai joase decât $T_{\text{max}} = 35$ K, chiar și atunci când variem parametrii cristalului și luăm în considerație doar un singur mecanism de interacțiune. De aceea este necesar de a lua în considerație interacțiunea dinamică a purtătorilor de sarcină cu defectele de structură a rețelei cristaline. Interacțiunea statică va da contribuție la spectrul renormat al golurilor. Defectele de structură în cristalele de TTT_2I_3 sunt create datorită coeficienților de dilatare diferiți ai lanțurilor de TTT și de iod. Hamiltonianul acestei interacțiuni H_{def} este prezentat în următoarea formă:

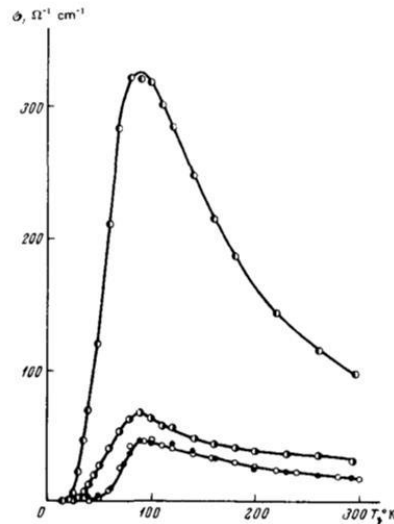


Fig. 20. Conductivitatea electrică măsurată prin metoda microundelor în patru mostre de cristale de $\text{TTT}-(\text{TCNQ})_2$ [17].

$$H_{def} = \sum_{k,q} \sum_{n=1}^{N_d} B(q_x) \exp(-iq_x x_n) a_k^+ a_{k-q} (b_q + b_{-q}^+), \quad (12)$$

unde $B(q_x)$ este elementul matricial a interacțiunii unui gol cu un defect, $B(q_x) = \sqrt{\hbar/(2NM\omega_q)} \cdot I(q_x)$, aici $I(q_x)$ este transformarea Fourier a derivatei de la energia de interacțiune a unui purtător de sarcină cu defectul de structură, în raport cu distanța dintre molecule, x_n sunt coordonatele defectelor, care sunt considerate liniare în lungul direcției- x a lanțurilor de TTT și sunt distribuite aleatoriu. $I(q_x) = D(\sin(bq_x))^2$, unde constanta $D=1.05$ și determină intensitatea interacțiunii unui gol cu un defect de structură. Deoarece Hamiltonianul cristalului a devenit mai complicat, este mai comod pentru a studia tranziția Peierls, de aplicat metoda funcțiilor Green retardate dependente de temperatură.

Funcțiile Green retardate pentru deplasările rețelei $u_q = (b_q + b_{-q}^+)/\sqrt{2}$ sunt determinate ca:

$$D_{qq'}(t, t') = \langle\langle u_q(t); u_{q'}(t') \rangle\rangle^r \equiv -i\hbar^{-1} \theta(t-t') \langle u_q(t); u_{q'}(t') \rangle, \quad (13)$$

unde $\langle\langle u_q(t); u_{q'}(t') \rangle\rangle^r$ este notarea abreviată a funcției Green retardate, $\langle\ldots\rangle$ indică medierea conform ansamblului canonic mare cu Hamiltonianul (1), $u_q(t)$, $u_{q'}(t')$ - sunt operatori în reprezentarea Heisenberg, $\theta(t) = 1$ când $t > 0$ și $\theta(t) = 0$ când $t < 0$.

Ecuția de mișcare pentru operatorul u_q este dedusă după cum urmează:

$$(i\hbar)^2 \frac{d^2 u_q}{dt^2} = (\hbar\omega_q)^2 u_q + \sqrt{2} \cdot \hbar\omega_q \sum_k [A(k, -q) + B(q_x)] a_k^+ a_{k+q} \quad (14)$$

În baza expresiei (14), poate fi obținută prima ecuație pentru funcția Green $D_{qq'}(t, t')$:

$$(i\hbar)^2 \frac{d^2 D_{qq'}(t, t')}{dt^2} = (\hbar\omega_q)^2 D_{qq'}(t, t') + \sqrt{2} \cdot \hbar\omega_q \sum_k [A(k, -q) + B(q_x)] \langle\langle a_{k+q}^+(t); u_{q'}(t') \rangle\rangle \quad (15)$$

Mai departe, se obține ecuația de mișcare pentru funcția Green nouă $\langle\langle a_{k+q}^+(t); u_{q'}(t') \rangle\rangle$, care va conține noi funcții Green de ordin superior de tip $\langle\langle a_{k-q}^+ a_{k+q} u_{-q}(t); u_{q'}(t') \rangle\rangle$ etc. Obținem un lanț infinit de ecuații. În scopul de a rupe lanțul, să considerăm că interacțiunea gol-fonon este slabă și exprimăm funcția Green tri-particulă prin funcția Green uni-particulă după cum urmează

$$\langle\langle a_{k-q}^+ a_{k+q} u_{-q}(t); u_{q'}(t') \rangle\rangle \approx \langle a_{k+q}^+ a_{k+q} \rangle \delta_{q'', -q} D_{qq'}(t, t') \quad (16)$$

Astfel, este obținută o ecuație închisă pentru funcția Green $D_{qq'}(t, t')$, care corespunde aproximției fazelor aleatorii.

Acum este mai convenabil de a trece la transformata Fourier a funcției $D_{qq'}(t-t')$ după $t-t'$:

$$D_{qq'}(t-t') = \langle\langle u_q(t); u_{q'}(t') \rangle\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dE \langle\langle u_q | u_{q'} \rangle\rangle_E \exp(-iE(t-t')/\hbar) \quad (17)$$

Ca urmare rezultă:

$$E^2 \langle\langle u_q | u_{q'} \rangle\rangle_E = \frac{\hbar\omega_q}{\pi} \delta_{q,-q'} + (\hbar\omega_q)^2 \langle\langle u_q | u_{q'} \rangle\rangle_E + \sqrt{2} \cdot \hbar\omega_q \sum_k [A(k,-q) + B(q_x)] \langle\langle a_k^+ a_{k+q}; u_{q'}(t') \rangle\rangle_E. \quad (18)$$

unde

$$\langle\langle a_k^+ a_{k+q}; u_{q'} \rangle\rangle_E = \frac{\sqrt{2}[A(k,-q) + B(q_x)](n_k^0 - n_{k+q}^0)}{E + \varepsilon(k) - \varepsilon(k+q)} \langle\langle u_q | u_{q'} \rangle\rangle_E. \quad (19)$$

Din expresiile (18) și (19) rezultă ecuația pentru transformata Fourier a funcției Green a deplasării rețelei

$$[E^2 - (\hbar\omega_q)^2 - 2 \cdot \hbar\omega_q \sum_k \frac{[|A(k,-q)|^2 + |B(q_x)|^2](n_k^0 - n_{k+q}^0)}{E + \varepsilon(k) - \varepsilon(k+q)}] \langle\langle u_q | u_{q'} \rangle\rangle_E = \frac{\hbar\omega_q}{\pi} \delta_{q,-q'}. \quad (20)$$

Pentru a distinge funcția Green retardată este necesar de a pune $E = \hbar\Omega + i\delta$, $\delta \rightarrow 0^+$, atunci polul lui $\langle\langle u_q | u_{q'} \rangle\rangle_E$ determină partea reală și imaginară a frecvenței renormate a rețelei.

$$\Omega^2 = \omega_q^2 + \frac{4\omega_q}{\hbar} \sum_k \frac{[|A(k,-q)|^2 + |B(q_x)|^2](n_k^0 - n_{k+q}^0)}{\varepsilon(k) - \varepsilon(k+q) + \hbar\Omega + i\delta} \quad (21)$$

Partea reală a expresiei (21) va determina frecvența renormată a rețelei $\Omega(q)$, ca soluție a ecuației transcendente

$$\Omega^2 = \omega_q^2 [1 - \text{Re } \Pi(\Omega, q)], \quad (22)$$

unde valoarea principală a operatorului de polarizare adimensional ia forma:

$$\text{Re } \bar{\Pi}(\Omega, q) = -\frac{4}{\hbar\omega_q} \sum_k \frac{[|A(k,-q)|^2 + |B(q_x)|^2](n_k - n_{k+q})}{\varepsilon(k) - \varepsilon(k+q) + \hbar\Omega} \quad (23)$$

Aici, $|A(k,-q)|^2$ și $|B(q_x)|^2$ sunt, respectiv, patratul modulelor elementelor matriciale de interacțiune electron-fononică din expresia (5), și interacțiunea golului cu defectele din expresia (12), n_k este funcția de distribuție Fermi. Expresia (22) poate fi soluționată doar numeric.

Calcululele numerice sunt efectuate pentru cristalele nestihiometrice $\text{TTT}_2\text{I}_{3.1}$ cu surplus de iod, care manifestă o descreștere foarte abruptă a conductivității electrice mai jos de 35 K (Fig. 21, curba cu maximumul cel mai ridicat).

A fost utilizat următorul set de parametri: $M = 6.5 \cdot 10^5 m_e$ (m_e este masa electronului liber), $w_1 = 0.16 \text{ eV}$, $w'_1 = 0.26 \text{ eV \AA}^{-1}$, $a = 18.35 \text{ \AA}$, $b = 4.96 \text{ \AA}$, $c = 18.46 \text{ \AA}$. Viteza sunetului la temperaturi joase este $v_{s1} = 1.5 \cdot 10^5 \text{ cm/s}$ în lungul lanțurilor (în direcția b), $d = 0.015$, $\gamma_1 = 1.7$, și γ_2 este determinat din relația: $\gamma_2 = \gamma_1 b^5 / (a^5 d)$. Pentru v_{s2} în direcția transversală (în direcția a) am luat valoarea $1.35 \cdot 10^5 \text{ cm/s}$ [21].

În figurile 22 - 23 sunt prezentate dependențele pentru frecvențele fononilor renormați $\Omega(q_x)$ ca funcție de q_x pentru diferite temperaturi și diferite valori ale lui q_y .

În Fig. 22 sunt prezentate dependențele spectrului renormat al fononilor ca funcție de q_x în cazul când $q_y = 0$, ceea ce înseamnă, că interacțiunea dintre lanțurile de TTT este neglijată. Tranziția Peierls începe să se manifeste la $T = 35 \text{ K}$. La această temperatură, conductivitatea electrică este diminuată puternic, întrucât în spectrul purtătorilor de sarcină începe să se manifeste puternic un gap chiar deasupra energiei Fermi. În plus, se observă că pantele lui $\Omega(q_x)$ la q_x mici sunt diminuate comparativ cu cele din $\omega(q_x)$. Aceasta înseamnă că interacțiunea gol-fonon și defectele de structură de asemenea au redus viteza sunetului într-un interval larg de temperaturi.

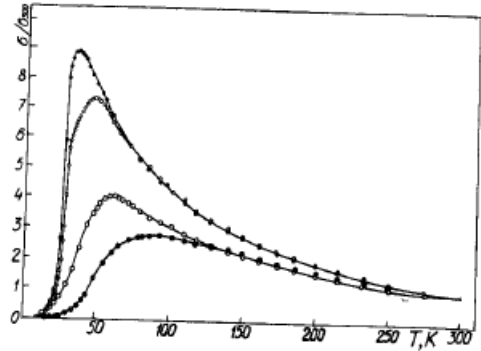


Fig. 21. Dependenta conductivității electrice de temperatură [19] pentru cristalele de $\text{TTT}_2\text{I}_{3+\delta}$ cu diferite stoichiometrii [20]. 1) $\delta = 0.01 \pm 0.01$; 2) $\delta = 0.06 \pm 0.01$; 3) $\delta = 0.08 \pm 0.01$; 4) $\delta = 0.1 \pm 0.01$.

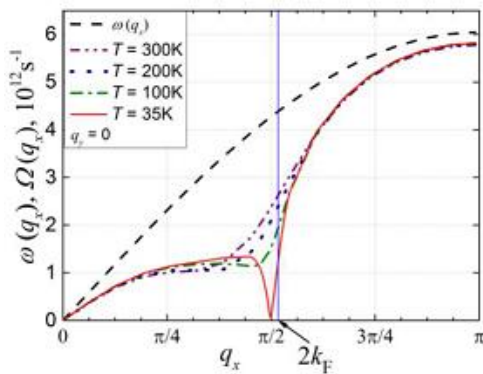


Fig. 22. Spectrul renormat al fononilor $\Omega(q_x)$ ca funcție de q_x pentru $\gamma_1 = 1.7$ și diferite temperaturi. Curba din liniuțe este pentru spectrul fononilor liberi. În acest caz $q_y = 0$.

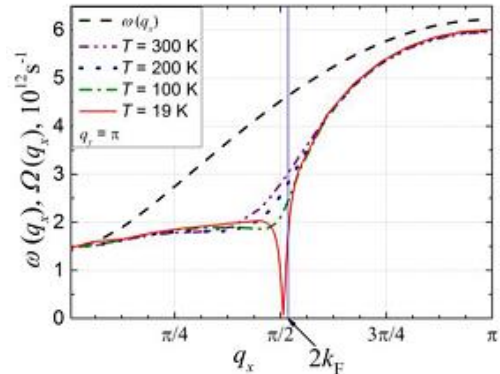


Fig. 23. Spectrul renormat al fononilor $\Omega(q_x)$ ca funcție de q_x pentru $\gamma_1 = 1.7$ și diferite temperaturi. Curba din liniuțe este pentru spectrul fononilor liberi. În acest caz

Atunci când se ia în considerație interacțiunea dintre lanțurile transversale ($q_y \neq 0$), temperatura când $\Omega(q_x) = 0$ este diminuată.

Figura 23 arată dependențele lui $\Omega(q_x)$ ca funcție de q_x pentru $q_y = \pi$ și diferite temperaturi. Se observă că temperatura de tranziție descreește și mai mult și atinge o valoare de $T = 19$ K. Astfel, calculele noastre arată că tranziția Peierls se finisează la această temperatură.

În Fig. 24 - 25 sunt prezentate calculele pentru modelul 3D al cristalului de TTT_2I_3 . Dependențele pentru frecvențele fononilor renormați $\Omega(q_x)$ ca funcție de q_x sunt prezentate pentru diferite temperaturi și diferite valori ale lui q_y și q_z .

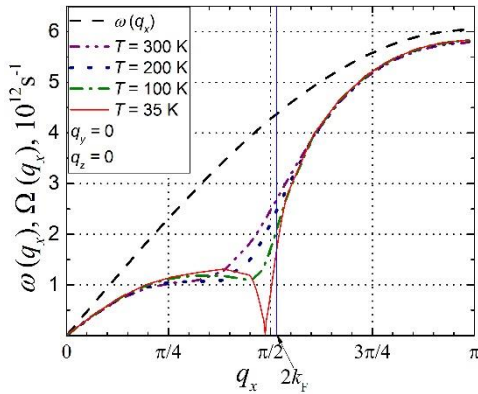


Fig. 24. Spectrul renormat al fononilor $\Omega(q_x)$ pentru $\gamma_1 = 1.7$ și diferite temperaturi. Linia punctată este pentru spectrul fononilor liberi. În acest caz $q_y = 0$, $q_z = 0$.

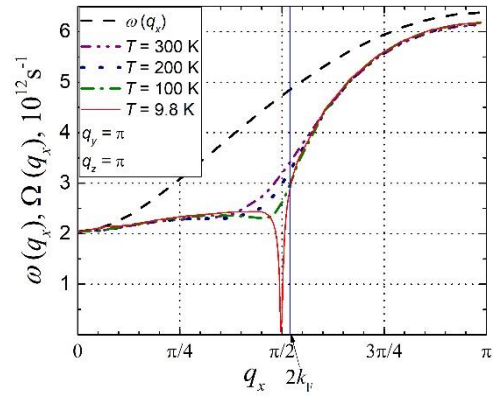


Fig. 25. Spectrul renormat al fononilor $\Omega(q_x)$ pentru $\gamma_1 = 1.7$ și diferite temperaturi. Linia punctată este pentru spectrul fononilor liberi. În acest caz $q_y = \pi$, $q_z = \pi$.

În Fig. 24 este prezentat cazul, când $q_y = 0$ și $q_z = 0$. Ca și în cazul 2D, tranziția Peierls începe la $T = 35$ K.

În Fig. 25 sunt prezentate dependențele spectrului renormat al fononilor $\Omega(q_x)$ ca funcție de q_x pentru $q_y = \pi$, $q_z = \pi$ și diferite temperaturi. Se observă că atunci când $\Omega(q_x) = 0$, temperatura descreește și este egală cu $T = 9.8$ K. Așa cum se vede din Fig. 21, conductivitatea electrică este redusă puternic, și atinge zero la $T \sim 10$ K. Astfel, calculele noastre demonstrează că tranziția este de tip Peierls și este finisată la această temperatură. Ar trebui să apară o nouă superstructură cristalină. În aproximația 2D, este obținută temperatura critică Peierls, $T = 19$ K. Conform graficului conductivității electrice (Fig. 21), se poate observa că modelul fizic 3D explică mult mai exact comportamentul tranziției Peierls. La momentul actual, astfel de experimente încă nu au fost realizate. Ar fi interesant de verificat experimental concluziile noastre. Existența unui gap energetic deasupra energiei Fermi la temperaturi mai mari decât cele ale tranziției de fază a fost observată în sărurile de tetramethyltetrafulvalene ($(\text{TMTTF})_2\text{X}$) [22], care au dependență similară a conductivității electrice de temperatură ca și cristalele de TTT_2I_3 .

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

1. Pentru cercetarea tranziției metal-dielectric în cristalele organice Q1D de tipul TTF-TCNQ [2-4, 8, 11], $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$ [5, 16, 17] și TTT_2I_3 [21], a fost aplicat un model fizic nou, mai complet, care ține cont de 2 mecanisme de interacțiune electron-fononică de tipul polaronului și de tipul potențialului de deformare.
2. Au fost deduse expresiile analitice pentru ecuația de dispersie și pentru operatorul de polarizare în aproximația fazelor aleatorii prin două metode: a diagramelor Feynman [2-4] și a funcțiilor Green retardate dependente de temperatură [21].
3. În baza modelului fizic nou și a expresiilor analitice obținute au fost efectuate modelări numerice ale spectrului renormat al fononilor în aproximațiile 1D, 2D și 3D a cristalului organic Q1D de TTF-TCNQ. S-a stabilit că tranziția Peierls începe să se manifeste la $T \sim 59.7$ K în lanțurile de TCNQ și duce la reducerea considerabilă a conductivității electrice. Datorită interacțiunii dintre lanțuri, tranziția este finisată la $T \sim 54$ K, când apare o superstructură cristalină, ceea ce este confirmat experimental.
4. Pentru prima dată a fost studiată tranziția Peierls în mod teoretic în cristalele organice de $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$ [5, 16, 18] și TTT_2I_3 [21]. În cristalul de $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$ tranziția a fost studiată pentru diferite valori ale concentrației purtătorilor de sarcină. S-a obținut, că odată cu mărirea concentrației purtătorilor de sarcină, temperatura critică Peierls se micșorează considerabil. În cristalele de $\text{TTT}_2\text{I}_{3.1}$ s-a stabilit că tranziția începe să se manifeste la $T = 35$ K și se finisează la $T = 9.8$ K.
5. Pentru prima dată a fost considerată interacțiunea dinamică a golurilor de conducție cu defectele rețelei în cristalele de $\text{TTT}_2\text{I}_{3.1}$ [21]. S-a demonstrat, că interacțiunea gol-fonon și defectele de structură reduc considerabil viteza sunetului într-un interval larg de temperaturi. Din comparația temperaturii critice Peierls calculată cu cea, care se așteaptă în mod experimental, reeșind din dependența conductivității electrice de temperatură, a fost precizată valoarea parametrului γ_1 în cristalele de TTT_2I_3 , $\gamma_1 = 1.7$.
6. Rezultatele modelării au fost prezentate pentru implementare în cadrul proiectului internațional FP7 Nr. 308768. Au fost sintetizate de către parteneri cristale de TTT_2I_3 cu diferit grad de puritate. Au fost obținute valori ale parametrului ZT de la 0.15 până la 0.97, rezultat promițător, dar din lipsă de timp nu s-a reușit optimizarea concentrației purtătorilor de sarcină. Au fost sintetizate și cristale de $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$, dar gradul lor de perfecție este încă redus [23].

Recomandări:

1. **Se recomandă** de a verifica în mod experimental rezultatele noastre obținute pentru tranziția metal-dielectric în cristalele organice Q1D de $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$ și $\text{TTT}_2\text{I}_{3.1}$: 1) valoarea temperaturii critice Peierls și 2) apariția superstructurii cristaline.
2. **Se recomandă** de utilizat parametrii estimați pentru cristalele de TTF-TCNQ, $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$ și $\text{TTT}_2\text{I}_{3.1}$ pentru modelări numerice în scopul obținerii eficienței termoelectrice maxime.

BIBLIOGRAFIE

1. Pouget J. P., The Peierls instability and charge density wave in one-dimensional electronic conductors. *Comptes Rendus Physique*, 2016, vol. 17, nr. 3-4, p. 332-356.
2. Andronic S., Casian A., Fononii în apropierea tranziției de fază Peierls în cristale organice cvasiunidimensionale. *Proc. 4th Int. Conf. on Telecom., Electron. and Inform., ICTEI 2012*, Moldova.
3. Andronic S., Casian A., Dușciac V., Peierls structural transition in Q1D crystals of TTF-TCNQ for different values of carrier concentration. *Materials Today Proceedings*, 2015, vol. 2, p. 3829-3835.
4. Andronic S., 3D modeling of the Peierls transition in TTF-TCNQ organic crystals. *Moldavian Journal of the Physical Sciences*, 2015, vol.14, N 1-2, p. 96-101
5. Andronic S., Balmuș I., Casian A., 3D modeling of the Peierls transition in $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$ organic crystals. *Conferința Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților*, 2016, UTM.
6. Зубарев Д. Н., Двухвременные функции Грина в статистической физике. *УФН*, 1960, vol. 71, p. 71–116.
7. Булаевский Л. Н., Структурный (пайерлсовский) переход в квазиодномерных кристаллах. *Усп. Физ. наук*, 1975, т.115, стр. 263-300.
8. Andronic S., Balmuș I., Casian A., Effect of the Peierls transition on the phonon spectrum in TTF-TCNQ crystals. *Conferința Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților*, 2015, UTM.
9. Jerome D., Organic Superconductors: When Correlations and Magnetism Walk in. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2012, 25, p. 633-655.
10. Jérôme D., Organic Conductors: From Charge Density Wave TTF-TCNQ to Superconducting $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$. *Chem. Rev.*, 2004, vol. 104, nr. 11, p. 5565-5592.

11. Andronic S., Peierls transition in quasi-one-dimensional crystals of TTF-TCNQ type in a 2D approximation. *Moldavian Journal of the Physical Sciences*, Vol. 13, N 3-4, 2014, pp. 168-173.
12. Tiedje, T., *et al.* (1977) Temperature Dependence of Sound Velocity in TTF-TCNQ. *Solid State Communications*, vol. 23, p.713.
13. T. Mori, A. Kobayashi, Y. Sasaki, H. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 3376 (1983).
14. Andronic S. ș. a. Tranziția structurală Peierls la concentrații reduse a electronilor. Conferința Tehnico-Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților, 2012, UTM, p. 124-125.
15. Casian A., Andronic S., Dusciac V. Influența tranziției de fază Peierls asupra spectrului fononilor în cristalul organic cvasiunidimensional TTF-TCNQ, *Studia Universitatis Moldaviae*, N 7, 36, 2013.
16. Andronic S., Casian A., Sanduleac I., Prospect quasi-one-dimensional organic materials for thermoelectric applications, *Studia Universitatis Moldaviae*, 2016, p. 96-115.
17. Andronic S., Balmuș I., Casian A., 3D modeling of the Peierls transition in $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$ organic crystals. Conferința Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților, 2016, UTM.
18. Buravov L. ș. a. Structure and electromagnetic properties of a new high-conductivity complex $\text{TTT}(\text{TCNQ})_2$. *JETP*, 1974, vol. 20, nr. 7, p. 208–209.
19. Shchegolev I. F., Yagubskii E. B., Cation-radical salts of tetrathiotetracene and tetraselenotetracene: synthetic aspects and physical properties. În: *Extendend Linear Chain Compounds*, Miller, I.S., ed., Plenum Press, New York, 1982, vol. 2, p. 385.
20. Kaminskii V.F. ș. a. Metal-insulator phase transition in TTT_2I_3 affected by iodine concentration. *Phys.Stat.Solidi A*, 1977, vol. 44, nr. 77.
21. Andronic S., Casian A., Metal-insulator transition of Peierls type in quasi-one-dimensional crystals of TTT_2I_3 . *Advances in Materials Physics and Chemistry*, 2017, vol. 7, nr. 5, p. 212-222.
22. Mortensen K., Fabre J.M., Conwell E.M., Thermopower studies of a series of salts of tetramethyltetrathiafulvalene $(\text{TMTTF})_2\text{X}$, *Phys. Rev. B*, 1983, vol. 28, p. 5856.
23. <http://h2esot.com/>

ADNOTARE

la teza „*Studiul tranziției metal-dielectric în cristale organice cvasiunidimensionale*”, prezentată de Andronic Silvia pentru conferirea gradului de doctor în științe fizice la specialitatea 131.03 „*Fizica statistică și cinetică*”.

Structura tezei: Teza a fost perfectată la Universitatea Tehnică a Moldovei, Chișinău, 2017, este scrisă în limba română și constă din introducere, 3 capitole, concluzii generale și recomandări, 201 titluri bibliografice, 123 pagini de text de bază, 99 figuri. Rezultatele prezentate în teză sunt publicate în 27 de lucrări științifice.

Cuvinte cheie: tranziția Peierls, cristale organice cvasiunidimensionale, tetrathiotetracene-iodide, tetrathiotetracene-tetracyanoquinodimethane, tetrathiofulvalinium-tetracyanoquinodimethane, lanțuri moleculare, temperatura critică Peierls.

Domeniul de studiu: tranziția structurală Peierls în cristale organice cvasiunidimensionale.

Scopul tezei: Modelarea tranzițiilor structurale Peierls în cristale cvasiunidimensionale de TTF-TCNQ, TTT(TCNQ)₂ și TTT₂I₃, în scopul determinării unor parametri fizici din comparația valorilor teoretice ale temperaturii critice Peierls cu cele experimentale.

Obiectivele: aplicarea unui model fizic mai complet al cristalelor organice cvasiunidimensionale de tipul TTF-TCNQ, TTT(TCNQ)₂ și TTT₂I₃ pentru cercetarea tranziției metal-dielectric în aceste materiale; modelarea numerică a spectrului renormat al fononilor și operatorului de polarizare; determinarea temperaturii critice Peierls.

Noutatea și originalitatea științifică: în premieră a fost aplicat un model fizic mai complet pentru studiul tranziției Peierls în cristale de TTF-TCNQ, TTT(TCNQ)₂ și TTT₂I₃; sunt prezentate modelări numerice ale spectrului renormat al fononilor în aproximația 2D și 3D; pentru prima dată a fost studiată tranziția Peierls în cristalele de TTT(TCNQ)₂ și TTT₂I₃.

Problema științifică soluționată constă în descrierea mai completă a tranziției metal-dielectric de tip Peierls în cristalele de TTF-TCNQ, TTT(TCNQ)₂ și TTT₂I₃; modelarea numerică a spectrului renormat al fononilor și determinarea anumitor parametri pentru materialele menționate.

Semnificația teoretică și aplicativă: în teză este prezentat un studiu nou, mai complet a tranziției metal-dielectric în cristalele Q1D de TTF-TCNQ, TTT(TCNQ)₂ și TTT₂I₃, și s-a demonstrat, că tranziția este de tip Peierls. Sunt modelate spectrele renormate ale fononilor care vor fi utilizate ulterior la cercetarea proprietăților termoelectrice. Este determinată temperatura de tranziție Peierls. Sunt precizate valorile unor parametri ai cristalelor de TTT(TCNQ)₂ și TTT₂I₃, care sunt implementate în cadrul proiectului internațional FP7 Nr. 308768.

SUMMARY

of the thesis „*Study of metal-insulator transition in quasi-one-dimensional organic crystals*”, presented by Andronic Silvia to obtain the PhD degree in Physics.

The thesis was performed at the Technical University of Moldova in 2017. It is written in Romanian and consists of Introduction, three Chapters, General conclusions and recommendations, 201 References, 123 Pages of basic text and 99 Figures. The results presented in thesis are published in 27 scientific papers.

Keywords: Peierls transition, quasi-one-dimensional organic crystals, tetrathiotetracene-iodide, tetrathiotetracene-tetracyanoquinodimethane, tetrathiofulvalinium-tetracyanoquinodimethane, molecular chains, Peierls critical temperature.

Research field: Peierls structural transition in quasi-one-dimensional organic crystals.

The main purpose consists in modeling of Peierls structural transitions in quasi-one-dimensional organic crystals of TTF-TCNQ, TTT(TCNQ)₂ and TTT₂I₃ in order to determine some physical parameters from the comparison of the theoretical values of the Peierls critical temperature with the experimental ones.

The objectives: the application of a more complete physical model of quasi-one-dimensional organic crystals of the TTF-TCNQ, TTT(TCNQ)₂ and TTT₂I₃ type to investigate the metal-insulator transition in these materials; numerical modeling of the renormalized phonon spectrum and polarization operator; determination of Peierls critical temperature.

Scientific novelty and originality: for the first time, a more complete physical model was applied to study the Peierls transition in quasi-one-dimensional organic crystals of TTF-TCNQ, TTT(TCNQ)₂ and TTT₂I₃. Numerical modeling of the renormalized phonon spectrum is presented in the 2D and 3D approximation. For the first time, the Peierls transition was studied in the TTT(TCNQ)₂ and TTT₂I₃ crystals.

The scientific problem solved consists in a more complete description of the metal-insulator transition of the Peierls type in the crystals of TTF-TCNQ, TTT(TCNQ)₂ and TTT₂I₃; the numerical modeling of renormalized phonon spectrum and the determination of certain parameters for these materials.

Theoretical and practical importance: In the thesis it is presented a new, more complete study of the metal-insulator transition in Q1D organic crystals of TTF-TCNQ, TTT(TCNQ)₂ and TTT₂I₃, and it is shown that the transition is of Peierls type. The renormalized phonon spectrum, that will be used later in the thermoelectric properties research, is modeled. The Peierls transition temperature is determined. The values of some parameters of the TTT(TCNQ)₂ and TTT₂I₃ crystals are specified, which are implemented in the FP7 international project Nr. 308 768.

АННОТАЦИЯ

диссертации «*Исследование перехода металл-диэлектрик в квазиодномерных органических кристаллах*», представленной на соискание ученой степени доктора физических наук Сильвией Андроник.

Структура диссертации: Работа выполнена в Техническом Университете Молдовы, г. Кишинев, 2017, написана на румынском языке, и состоит из введения, 3-х глав, выводов и рекомендаций, списка литературы из 201 публикаций, 123 страниц текста и 99 рисунков. Основные результаты опубликованы в 27 научных работах.

Ключевые слова: Пайерлский переход, квазиодномерные органические кристаллы, йодированный тетратиотетрацен, тетратиотетрацен-тетрацианоквинодиметан, молекулярные цепочки, критическая температура Пайерлса.

Область исследований: структурный Пайерлский переход в квазиодномерных (K1M) органических кристаллах.

Цель диссертации: моделирование структурного перехода Пайерлского типа в кристаллах TTF-TCNQ, TTT(TCNQ)₂ и TTT₂I₃, с целью уточнения некоторых физических параметров.

Задачи работы: применение более полной физической модели для исследования перехода металл-диэлектрик в кристаллах TTF-TCNQ, TTT(TCNQ)₂ и TTT₂I₃; численное моделирование спектра фононов и оператора поляризации; расчет критической температуры Пайерлса.

Научная новизна и оригинальность: впервые была использована более полная физическая модель для исследования Пайерлского перехода в кристаллах TTF-TCNQ, TTT(TCNQ)₂ и TTT₂I₃. Представлены результаты моделирования спектра фононов в двухмерном и трёхмерном приближениях. Для TTT(TCNQ)₂ и TTT₂I₃ эти расчёты проводились впервые.

Решенная научная задача состоит в более подробном описании перехода металл-диэлектрик Пейерлского типа в кристаллах TTF-TCNQ, TTT(TCNQ)₂ и TTT₂I₃; численном моделировании спектра фононов и уточнении некоторых параметров для вышеупомянутых соединений.

Теоретическая значимость и прикладная ценность работы: представлено новое, более полное исследование перехода металл-диэлектрик в кристаллах TTF-TCNQ, TTT(TCNQ)₂ и TTT₂I₃, и показано, что это переходы Пайерлского типа. Проведено численное моделирование ренормированных спектров фононов, которые будут использованы в последующих расчетах термоэлектрических коэффициентов для данных кристаллов. Рассчитана температура Пайерлского перехода. Уточнены значения некоторых параметров для кристаллов TTT(TCNQ)₂ и TTT₂I₃. Полученные результаты внедрены в рамках международного проекта FP7 №. 308768 при моделировании кристаллов TTT₂I₃.

ANDRONIC SILVIA

**STUDIUL TRANZIȚIEI METAL-DIELECTRIC ÎN CRISTALE
ORGANICE CVAZIUNIDIMENSIONALE**

131.03 – FIZICA STATISTICĂ ȘI CINETICĂ

Autoreferatul tezei de doctor în fizică

Aprobat spre tipar: 25.05.2018

Formatul hârtiei 60x84 1/16

Hârtie offset. Tipar RISO.

Tiraj 60 ex.

Coli de tipar: 2.0

Comanda nr. 49

UTM, 2004, Chișinău, bd. Ștefan cel Mare, 168

Editura „Tehnica UTM”,

MD 2045, mun. Chișinău, str. Studenților 9/9