

TTF-TCNQ

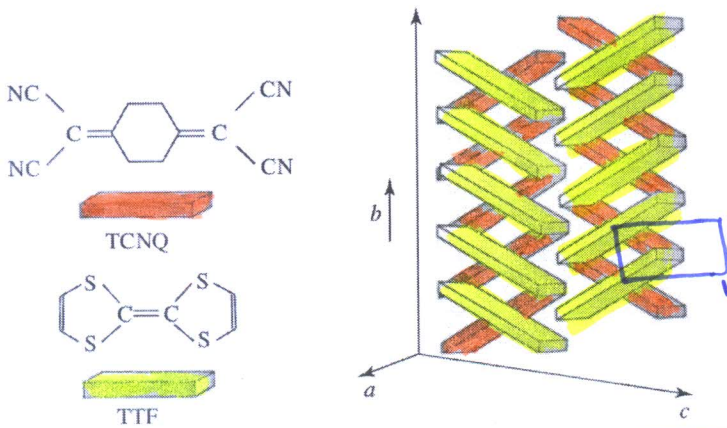
مثال: ترکیبات یک بعدی

One-dimensional TTF-TCNQ compounds

ترکیبات اورگانیک (organic) مانند TTF-TCNQ از زنجیره‌های ساده شده‌اند که به طور ضعیف با هم جفت شده‌اند. در TTF-TCNQ، زنجیره‌های

TTF (tetrathiafulvalene) و TCNQ (tetracyanoquinodimethane)

سه‌بندی یک بعدی دارند. در این مثال بعضی از مشخصه‌های این ترکیبات 1D را مطالعه می‌کنیم.



مولکول‌های TTF و TCNQ در راستای b به صورت زنجیری قرار دارند.

مشاهدات سه‌بندی TTF-TCNQ و ساختار زنجیره‌ای آن

مشاهدات تجربی:

تصویر STM سطح بلور TTF-TCNQ در دماهای 70K و 36K

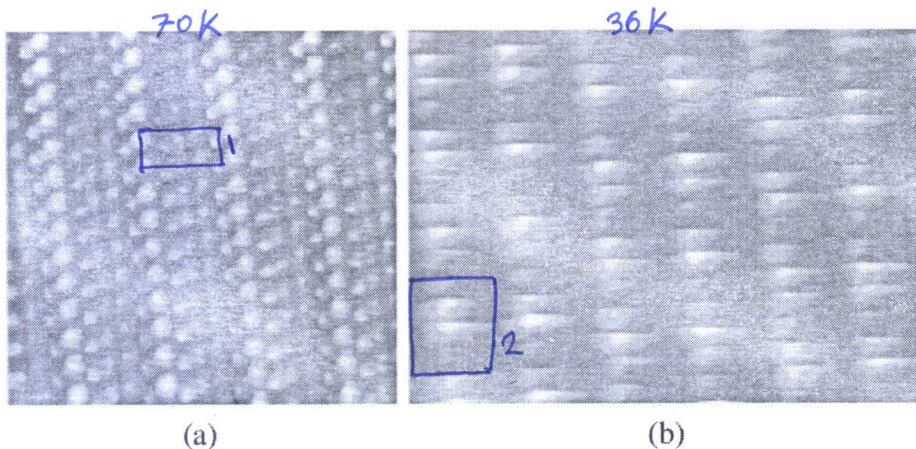
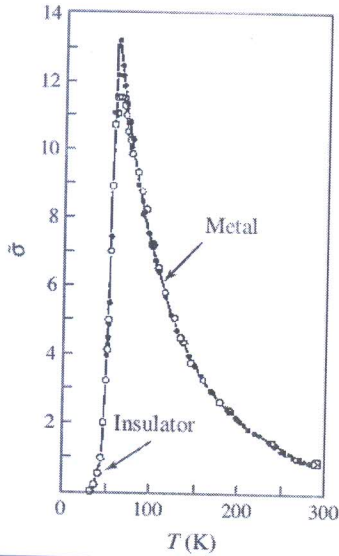


Fig. 1.10 Topographical images obtained by scanning tunnelling microscopy of the surface of a TTF-TCNQ crystal in the plane  $ab$  at two different temperatures: (a) 70 K and (b) 36 K. Images courtesy of Wang, Z.Z.: LPN, Marcoussis

- ساختار در دمای ۳۶K با ساختار در دمای ۷۰k خیلی فرق می‌کند.

- در طول زنجیر تناوب شبکه ۴ برابر شده است. (مربع ۲ در شکل مفصلی قبل)

اندازه گیری بستگی دمای رسانندگی در جهت موازی با زنجیرهای TTF-TCNQ در گستره‌ی دمای 300-30k



- گستره‌ی دمای 60-300k

افزایش دما ← کاهش رسانندگی  
یا افزایش مقاومت ویژه

↓  
ساخته‌ی فلز

- گستره‌ی دمای 30-60

افزایش دما ← افزایش رسانندگی

ساخته عایق یا نیمه‌رسانا

با توجه به اینکه تصویر STM تغییر ساختار در دمای 36k و 70k با نسیان می‌دهد و رفتار رسانندگی هم در این دو دما فرق می‌کند، می‌توان حدس زد که منسأ این تفاوت رفتار الکتریکی می‌تواند در تغییر ساختار نصفه باشد. در ادامه سعی می‌کنیم با استفاده از مثال زنجیراتی خطی که در مباحث قبلی آموخته ایم، این مطلب را نسیان دهیم.

الف) مدل مربوط به  $V_0 k$

در تقریب خیلی ساده، ترکیبات را به صورت تک زنجیری از  $N$  مولکول یکسان که به فاصله  $a$  از یکدیگر قرار دارند، می توان توصیف کرد.

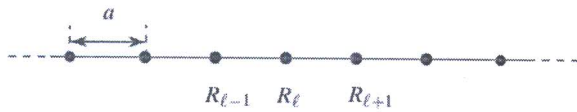


Fig. Simple model for a molecular chain

$R_l = la$  ← مولفه  $l$  ام مولکول

شرایط مرزی تناوبی را هم لحاظ می کنیم. ساختار نواری هر زنجیر در تقریب تنگابست محاسبه می شود. حالت های گوانتومی الکترون ها در آخرین اوربیتال اشغال شده ی مولکول  $l$  با اوربیتال غیر تبهنگ تک  $|R_l\rangle$  با انرژی  $E_0$  که  $\langle R_l | R_m \rangle = \delta_{lm}$  مدل می شود.

فرض می کنیم هامیلتونی  $\hat{H}$  یک الکترون در زنجیر را به صورت زیر می توان

$$\hat{H} = \frac{P^2}{2m} + \sum_{l=1}^N V(r - R_l) \quad \text{نوشت:}$$

$V(r - R_l)$  پتانسیل در جایگاه  $l$  است. اشکال پرسی را فقط برای نزدیکترین

همسایه در نظر می گیریم. در مباحث قبلی این اشکال های پرسی را با

$$-t_0 \quad \text{و} \quad -t_1 \quad \text{نشان دادیم.}$$

مطابق با مباحث قبل داریم :

$$|\psi_k\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{l=1}^N e^{ikla} |R_l\rangle$$

و برای همی ل ها

$$\left[ \frac{p^2}{2m} + V(r-R_l) \right] |R_l\rangle = \hat{H}_0 |R_l\rangle = E_0 |R_l\rangle$$

$$-t_0 = \langle R_l | V_l(r) | R_l \rangle$$

$$-t_1 = \langle R_{l-1} | V_l(r) | R_l \rangle = \langle R_l | V_l(r) | R_{l-1} \rangle$$

$$V_l(r) = \sum_{m=1, m \neq l} V(r-R_m)$$

در اینجا

مانند مباحث قبل منحنی پارسیدی یا ساختار نواری در منطقه اول

$$E_k = E_0 - t_0 - 2t_1 \cos ka \quad \text{برایون به شکل زیر است :}$$

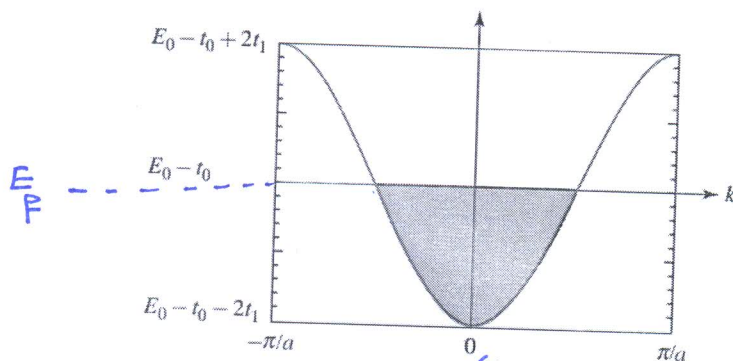


Fig. P6.7 Dispersion curve and occupied states in first Brillouin zone

$$E_F = E_0 - t_0$$

انرژی  $E_F$  را به طریق  
رسم می کنیم که نصف  
حالت ها پر شود.

به صورت کلی هرگاه انرژی فریبی نواری را قطع کند، رفتار فیزی داریم. با در نظر گرفتن در فضای  $k$  هر حالت حجم  $\frac{2\pi}{Na}$  را اشغال می کند. با در نظر گرفتن

تبدیلی اسپین، هر نواری شامل  $2N$  حالت است.

هر موکتول یک الکترون می دهد و حالت نیم پر یا

بالتوجه به شکل رفتار فیزی داریم.

ب) مدل مربوط به دمای  $34\text{ K}$

اگرچه شرایط تجربی در شکل مربوط به دمای  $34\text{ K}$  خیلی پیچیده است. ولی با مدلی ساده از تغییر شکل ساختاری، تغییرات در خواص الکتریکی را می توان توصیف کرد.

فرض می کنیم زنجیرها در دماهای پایین، موکلر هائیسان به اندازه  $\pm u$  جابه جا شود.

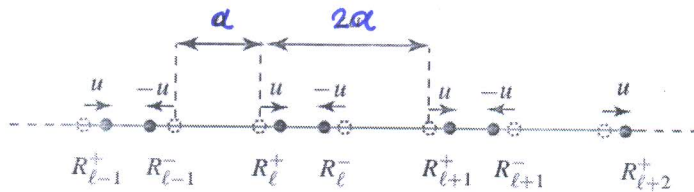


Fig. P6.13 Dimerised chain

- یاخته ی واحد جدید (بسیط) به طول  $2a$  است.

یاخته ای دارای یک عدد چاب که می توان مضار با آن بزرگ کرد.

- در نتیجه منطقه اول بریلوئن  $[-\frac{\pi}{2a}, +\frac{\pi}{2a}]$

الکترون هدف محاسبه ی ساختار نواری ترکیب در شرایط جدید با استفاده از تقریب تنگابست است. هامیلتونی الکترون در زنجیر را می توان چنین نوشت.

$$\hat{H} = \frac{p^2}{2m} + \sum_{l=1}^{N/2} [V(r-R_l^+) + V(r-R_l^-)]$$

- عمومی ترین شکل تابع موج عبارت است از:

$$|\psi_k\rangle = \sqrt{\frac{2}{N}} \sum_{l=1}^{N/2} (a_{kl} |R_l^+\rangle + b_{kl} |R_l^-\rangle)$$

$$|a_{kl}|^2 + |b_{kl}|^2 = 1 \quad \checkmark$$

با به کار بردن قانون بلوخ با تناوب  $2a$ ، ضرایب  $a_{kl}$  و  $b_{kl}$  را می توان

به شکل زیر نوشت:

$$a_{kl} = a_k e^{2ikla}$$

$$\& \quad |a_k|^2 + |b_k|^2 = 1$$

$$b_{kl} = b_k e^{2ikla}$$

لذا داریم:

$$|\psi_k\rangle = \sqrt{\frac{2}{N}} \sum_{l=1}^{N/2} e^{2ikla} (a_k |R_l^+\rangle + b_k |R_l^-\rangle)$$

- به منظور یافتن توابع  $|\psi_k\rangle$  و انرژی شان  $E_k$ ، معادله ی ویژه مقدار

$$\hat{H}|\psi_k\rangle = E_k |\psi_k\rangle$$

برای انرژی ها را می نویسیم و آن را روی حالت های

$|R_l^+\rangle$  و  $|R_l^-\rangle$  تصویر می کنیم. انجام از تقوی نزدیکترین همسایه ها

استفاده می کنیم و داریم:

$$-t'_0 = \langle R_l^+ | V_l^+(n) | R_l^+ \rangle = \langle R_l^- | V_l^-(n) | R_l^- \rangle$$

$$-t'_1 = \langle R_l^+ | V_l^+(n) | R_l^- \rangle = \langle R_l^+ | V_l^-(n) | R_l^- \rangle$$

$$-t''_1 = \langle R_{l-1}^- | V_l^+(n) | R_l^+ \rangle = \langle R_{l-1}^- | V_{l-1}^-(n) | R_l^+ \rangle$$

$$V_l^+ = V(r - \bar{R}_l) + \sum_{m \neq l} V(r - R_m)$$

اینجا

- معادله‌ی ویژه مقدری

$$\hat{H}_k |\psi_k\rangle = \bar{E}_k |\psi_k\rangle$$

$\hat{H}_k$  را به سطر زیر می‌نویسیم:

$$\hat{H}_k = \frac{p^2}{2m} + V(r - R_l^+) + V_l^+(r) = \hat{H}_0 + V_l^+(r)$$

$|R_l^+\rangle$  تصویر روی کت

$$\begin{aligned} \langle R_l^+ | \hat{H}_0 + V_l^+(r) | \sum_{m=1}^{N/2} e^{2ikm} (a_k |R_m^+\rangle + b_k |R_m^-\rangle) \rangle \\ = E_k \langle R_l^+ | \sum_{m=1}^{N/2} e^{2ikm} (a_k |R_m^+\rangle + b_k |R_m^-\rangle) \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} a_k [e^{2ikl} E_0 + e^{-2ikl} (-\epsilon_0')] + b_k [e^{2ikl} (-\epsilon_1') + e^{2ik(l-1)l} (-\epsilon_1'')] \\ = a_k E_k e^{2ikl} \end{aligned}$$

$$a_k (E_0 - \epsilon_0' - E_k) + b_k (-\epsilon_1' - \epsilon_1'' e^{-2ika}) = 0 \quad \text{در نتیجه}$$

تصویر روی کتاب  $|R_l^- \rangle$

$$\begin{aligned} \langle R_l^- | \hat{H}_0 + V_l^+(r) | \sum_{m=1}^{N/2} e^{2ikma} (a_k |R_m^+ \rangle + b_k |R_m^- \rangle) \rangle \\ = E_k \langle R_l^- | \sum_{m=1}^{N/2} e^{2ikma} (a_k |R_m^+ \rangle + b_k |R_m^- \rangle) \rangle \end{aligned}$$

.....

$$a_k (-\epsilon_1' - \epsilon_1'' e^{2ika}) + b_k (E_0 - \epsilon_0' - E_k) = 0$$



حل این معادله: در همین ضوابط را صرفاً قرار می دهیم.

$$\begin{cases} a_k (E_0 - t_0' - E_k) + b_k (-t_1' - t_1'' e^{-2ika}) = 0 \\ a_k (-t_1' - t_1'' e^{+2ika}) + b_k (E_0 - t_0' - E_k) = 0 \end{cases}$$

$$(E_0 - t_0' - E_k)^2 - (+t_1' + t_1'' e^{-2ika})(t_1' + t_1'' e^{+2ika}) = 0$$

$$\begin{aligned} (E_0 - t_0' - E_k)^2 &= t_1'^2 + t_1''^2 + t_1' t_1'' (e^{+2ika} + e^{-2ika}) \\ &= t_1'^2 + t_1''^2 + 2t_1' t_1'' \cos 2ka \end{aligned}$$

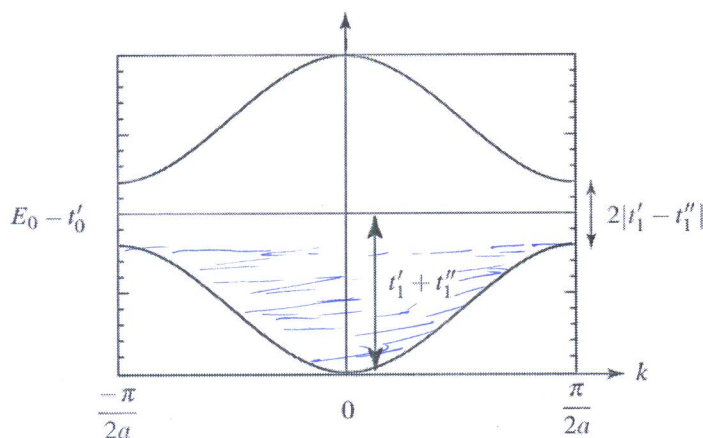
$$E_k^{1,2} = E_0 - t_0' \pm \sqrt{t_1'^2 + t_1''^2 + 2t_1' t_1'' \cos 2ka}$$

$$E_k^{1,2} = E_0 - t_0' \pm \sqrt{(t_1' + t_1'')^2 - 4t_1' t_1'' \sin^2 ka}$$

$$E_k^{1,2} = E_0 - t_0' \pm (t_1' + t_1'') \quad \leftarrow \text{برای } k=0$$

$$E_k^{1,2} = E_0 - t_0' \pm |t_1' - t_1''| \quad \leftarrow \text{برای } k = \pm \frac{\pi}{2a}$$

گاف نوری در لبه های منطقه بریلوئن ظاهر می شود.



وقتی هر دو کنترل یک استرن  
به نوار بدهد نوار پائینی  
کاملاً پر می شود و نوار  
بالا کاملاً خالی و با توجه به  
گاف ممنوعه ای که وجود  
دارد رفتار عایق گونه خواهیم  
داشت

Fig. P6.14 Band gap at the edge of the Brillouin zone

اگر  $u=0$  باشد یعنی همان حالت الف)

$$t'_0 = t_0$$

$$t'_1 = t''_1 = t_1 \Rightarrow E_k^{1,2} = E_0 - t_0 \pm 2t_1 | \cos ka |$$

یعنی همان نتیجه قبلی.

$E_g$  : همگامی گاف ممنوعه

- تئوری :  $E_g = 2 | t'_1 - t''_1 |$

- تجربی : دمای گذار عایق-فلز برابر با  $90 \text{ K}$  است. این آستانه‌ی انرژی است که الکترون‌ها می‌توانند از  $E_g$  عبور کنند.

$$E_g \sim 60 \text{ K} \times \frac{0.0862 \text{ meV}}{1 \text{ K}} = 5.172 \text{ meV} \sim 5 \text{ meV}$$

$$1 \text{ degree kelvin} = 0.0862 \text{ meV}$$