

**STRUKTURY
JEDNOWYMIAROWE.**

**WŁASNOŚCI.
PRZYKŁADY.**

**JOANNA MIECZKOWSKA
FIZYKA STOSOWANA**

Własności fizyczne niskowymiarowych układów molekularnych są opisywane, w pierwszym przybliżeniu, podstawowymi modelami znanymi z fizyki ciała stałego.

Opis układu niskowymiarowego jest w wielu istotnych szczegółach odmienny od opisu układu trójwymiarowego.

Podstawowe własności elektryczne i magnetyczne niskowymiarowych przewodników organicznych można, w pierwszym przybliżeniu, opisać modelem elektronów swobodnych.

W modelu tym elektrony przeniesione od molekuł donorowych do akceptorowych mogą poruszać się wzdłuż wyróżnionych 1-D kolumn lub w płaszczyźnie 2-D.

W przybliżeniu elektronów swobodnych oddziaływania tychże elektronów z węzłami sieci są zaniedbywane – elektrony zachowują się więc jak gaz elektronowy.

Podstawowe założenia modelu jednowymiarowego gazu elektronowego:

- Zanedbuje się zarówno wszelkie oddziaływania między samymi elektronami jak i ich oddziaływania z węzłami sieci, również tymi, które są nośnikami ładunku elektrycznego; uwzględnia się jedynie zderzenia między elektronami
- w układach 1-D jest możliwe rozpraszanie elektronu jedynie do przodu lub do tyłu
- Elektrony ulegają zderzeniom z częstotliwością $1/\tau$, gdzie τ jest czasem relaksacji tychże elektronów.
- Rozkład prędkości elektronów swobodnych w układzie niskowymiarowym jest kwantowym rozkładem Fermiego-Diraca.

Stan pojedynczego elektronu można opisać określając jego funkcję falową $\psi(r)$ i jedną z dwóch możliwych orientacji spinu.

W przybliżeniu elektronów swobodnych funkcja $\psi(r)$ dla poziomu o energii E spełnia stacjonarne równanie Schrödingera, w którym to równaniu brak jest członu odpowiadającego energii potencjalnej.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r})$$

Rozwiązaniem powyższego równania jest funkcja: $\Psi_k(\vec{r}) \approx e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$

Gdzie pęd elektronu $\vec{p} = \hbar \vec{k}$ i energia E są związane zależnością:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$$

Wektor falowy k ma dla elektronów swobodnych następujące znaczenie:

$$k = \left| \vec{k} \right| = 2\pi / \lambda$$

Gdzie λ jest długością fali związanej z elektronem.

Aby funkcja falowa $\Psi_k(\vec{r})$ mogła stanowić rozwiązanie równania

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r})$$

musi być ona tak znormalizowana, by prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w danym obszarze było równe jedności oraz by funkcja spełniała odpowiednie warunki brzegowe.

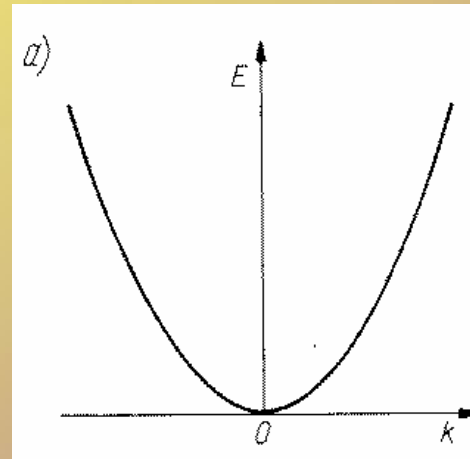
Model elektronów swobodnych nie wystarcza jednak do wyjaśniania dlaczego niektóre układy 1-D mają własności metaliczne, a inne są półprzewodnikami, pomimo że stopień przeniesienia ładunku jest w nich porównywalny.

Aby to zrozumieć trzeba rozszerzyć model elektronów swobodnych na obszar ich oddziaływań z periodyczną siecią układu molekularnego.

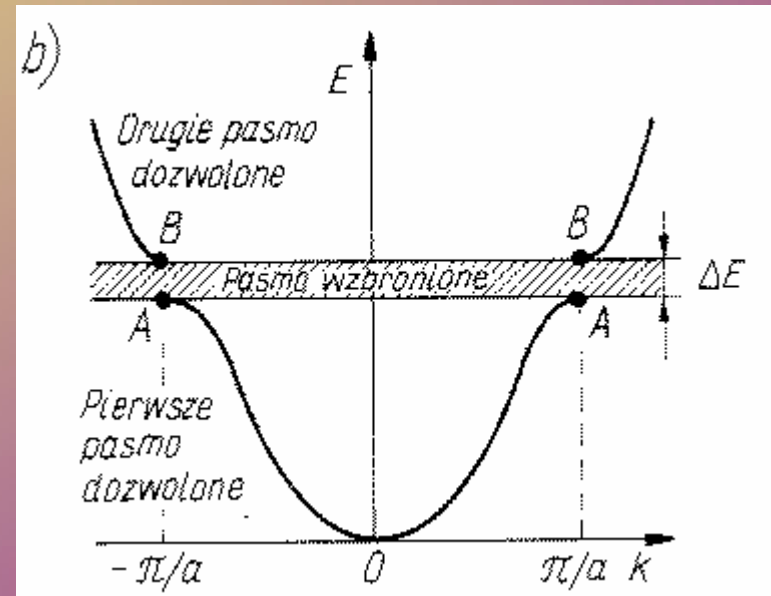
Bezpośrednią konsekwencją rozchodzenia się fali elektronowej w periodycznym ośrodku są odbicia Bragga. Powodują one, że w rozkładzie energetycznym stanów elektronów przewodnictwa pojawia się przerwa energetyczna.

Fizyczne przyczyny występowania przerwy energetycznej, albo pasma wzbronionego.

Niskoenergetyczna część struktury pasmowej dla przypadku elektronów swobodnych:



Struktura pasmowa elektronów rozchodzących się w układzie periodycznym



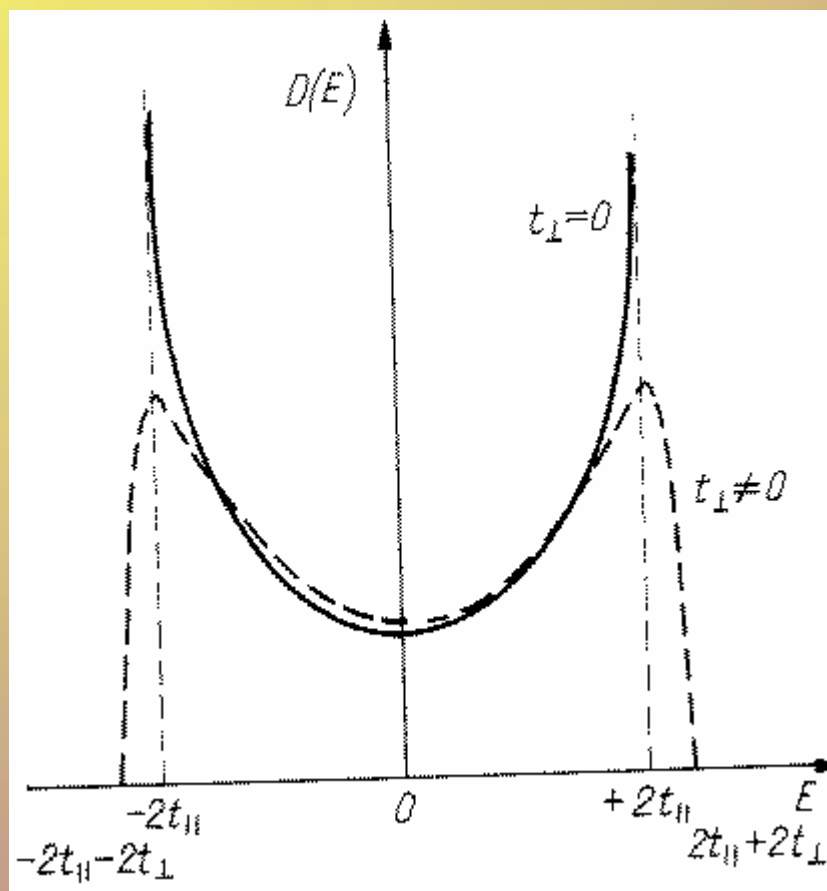
Zasadnicze rodzaje oddziaływań w układach jednowymiarowych.

Jednowymiarowy układ molekularny, w najprostszy sposób można opisać modelem gazu elektronowego w przybliżeniu pasmowym.

Umieszczamy, więc elektrony w periodycznym potencjale molekuł tworzących 1-D kolumnę, zaniedbujemy natomiast oddziaływania między elektronami jak również elektron-fonon.

Jeśli kolumna jest regularna model jest zdefiniowany przez trzy całki nakrywania.

Gęstość stanów elektronowych dla jednowymiarowego modelu pasmowego przy zaniedbaniu całek nakrywania (linia ciągła) oraz przy uwzględnieniu oddziaływań międzyłańcuchowych (linia przerywana).

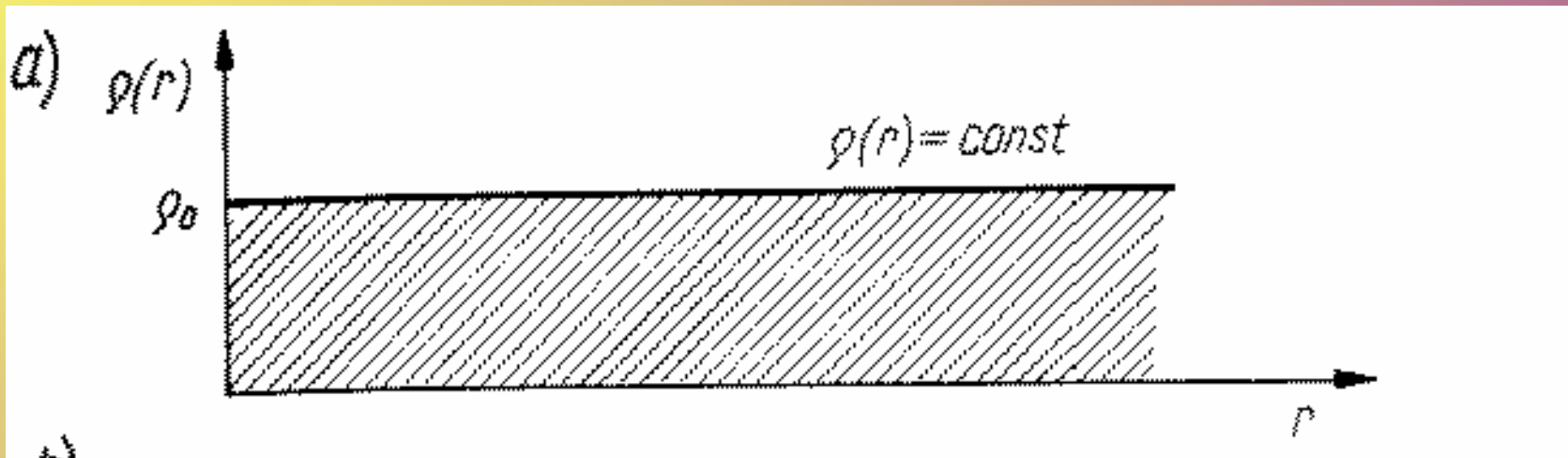


Jednowymiarowe układy molekularne mają zasadniczo jonowy charakter, a ich układ elektronów cechuje się wąskimi pasmami. Oddziaływania elektron-sieć są więc możliwe dzięki modulacji parametrów występujących w modelu jednoelektronowym przez deformacje lub przemieszczanie się molekuł.

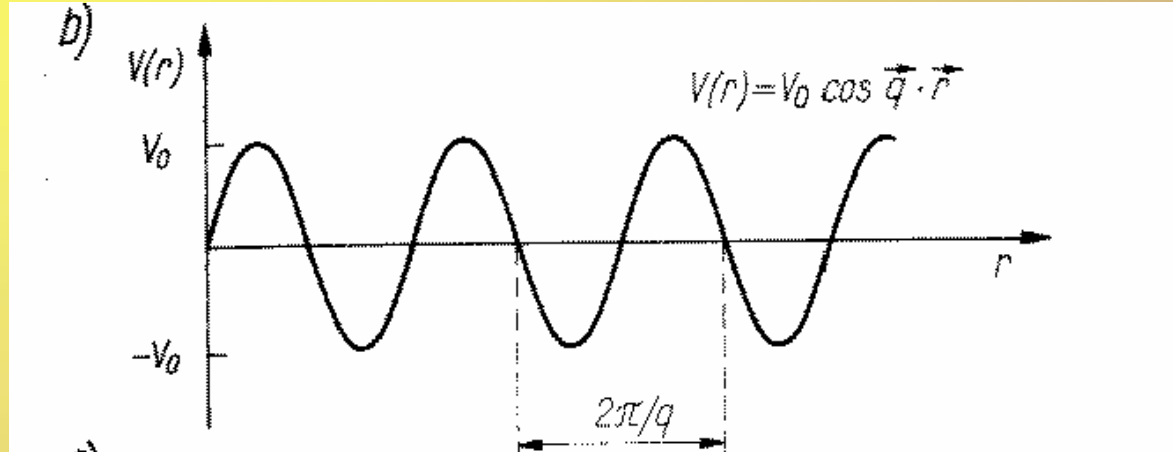
Oddziaływania te są charakteryzowane przez stałe sprzężenia elektron-fonon.

FALE GĘSTOŚCI ŁADUNKÓW I SPINÓW

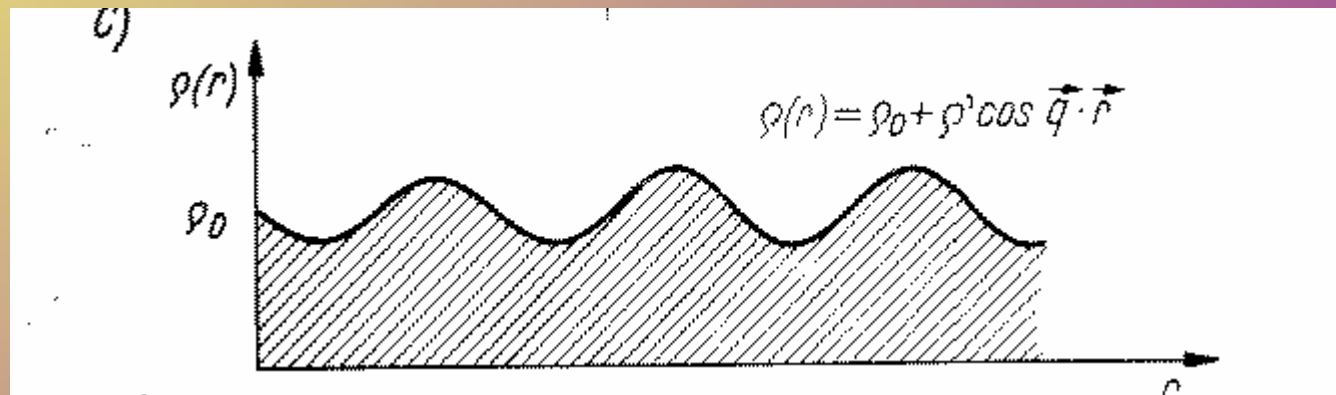
Rozkład ładunków w 1-D gazie elektronowym jest jednorodny, tzn. gęstość ładunku $\rho(r)$ jest wielkością stałą wzdłuż osi tego jednowymiarowego układu.



Jeśli układ znajdzie się w periodycznym polu elektrostatycznym opisywanym potencjałem $V(r)$ to sytuacja ulegnie radykalnej zmianie:



Pole to, nawet jeśli jego amplituda jest niewielka, zaburzy funkcję falową elektronu, a zatem zmieni rozkład gęstości ładunku.



Podatność elektronową w układach 1-D opisuje
funkcja Lindharda:

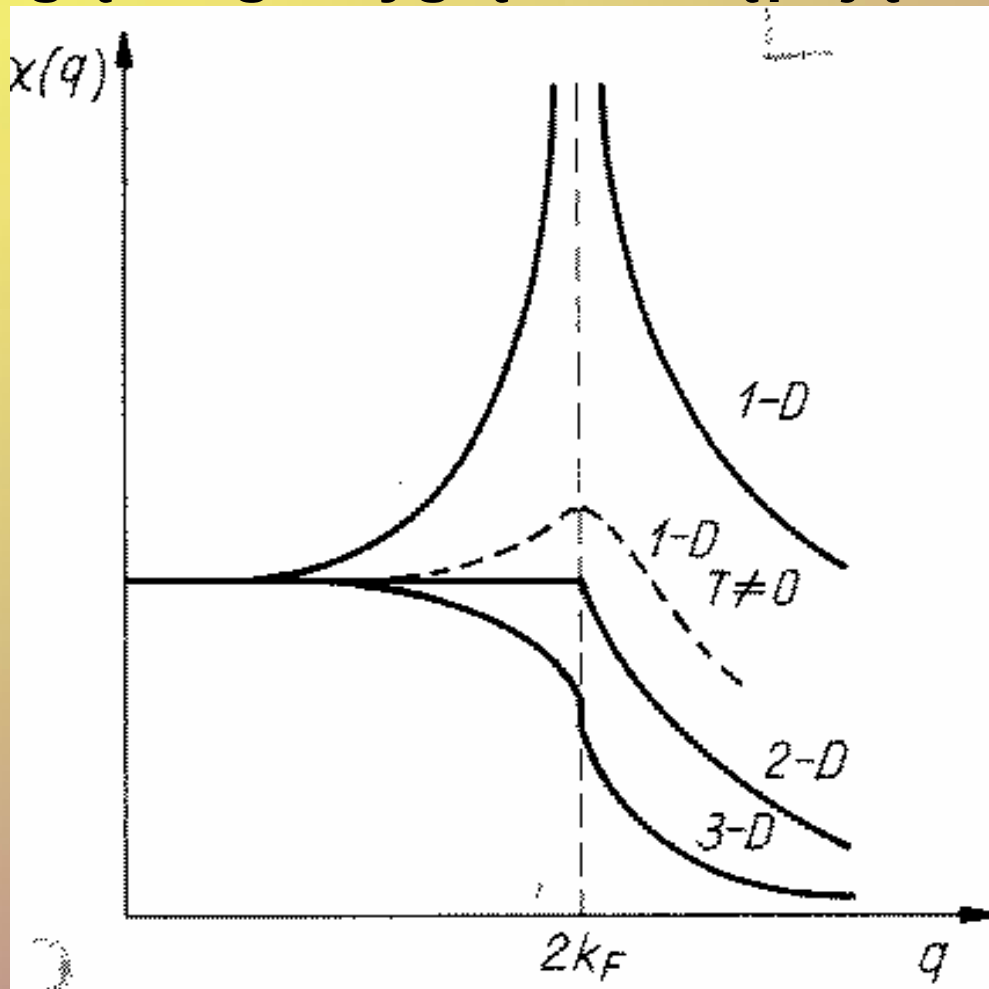
$$X_q = \sum_k \frac{f(k) - f(k+q)}{\varepsilon_{k+q} - \varepsilon_k}$$

f(k) – funkcja rozkładu Fermiego-Diraca

E_k – energia elektronu o pędzie ħk

**Sumowanie przeprowadza się po wszystkich
wartościach wektora falowego**

Przebieg $\chi(q)$ dla elektronów swobodnych w jednym-, dwu- i trzech wymiarach, w temperaturze zera bezwzględnego wygląda następująco:



Problemy teorii przemian fazowych w układach jednowymiarowych

-szczególne znaczenie w układach niskowymiarowych ma przemiana fazowa metal – izolator. Wywołać je można np.. Przebudową sieci, międzyelektronowymi korelacjami lub też lokalizacją elektronów w układach nieuporządkowanych

- Przemiany fazowe w układach ściśle jednowymiarowych nie mogą występować w $T=0$

**PRZYKŁADY
STRUKTUR
JEDNOWYMIAROWYCH**

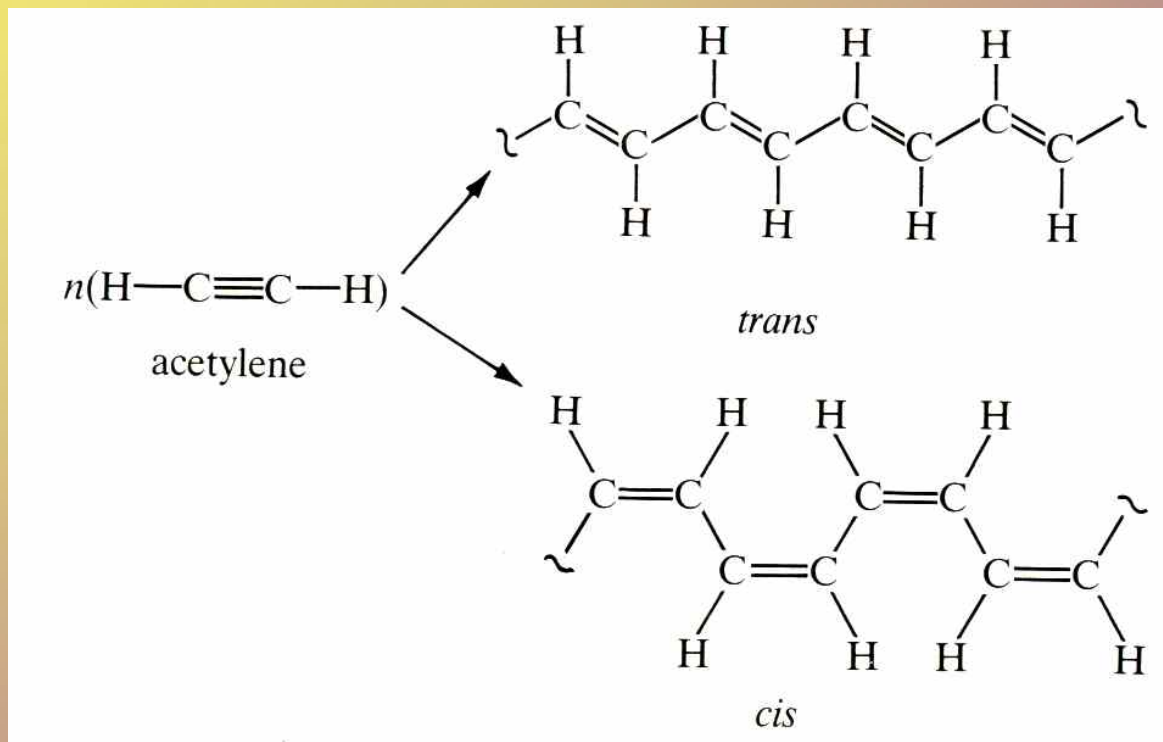
Poliacetylen

- Strumień etynu C_2H_2 wprowadzamy na warstwę katalizatora Ziglera-Natta ($Et_3Al + Ti(OBu)_4$)



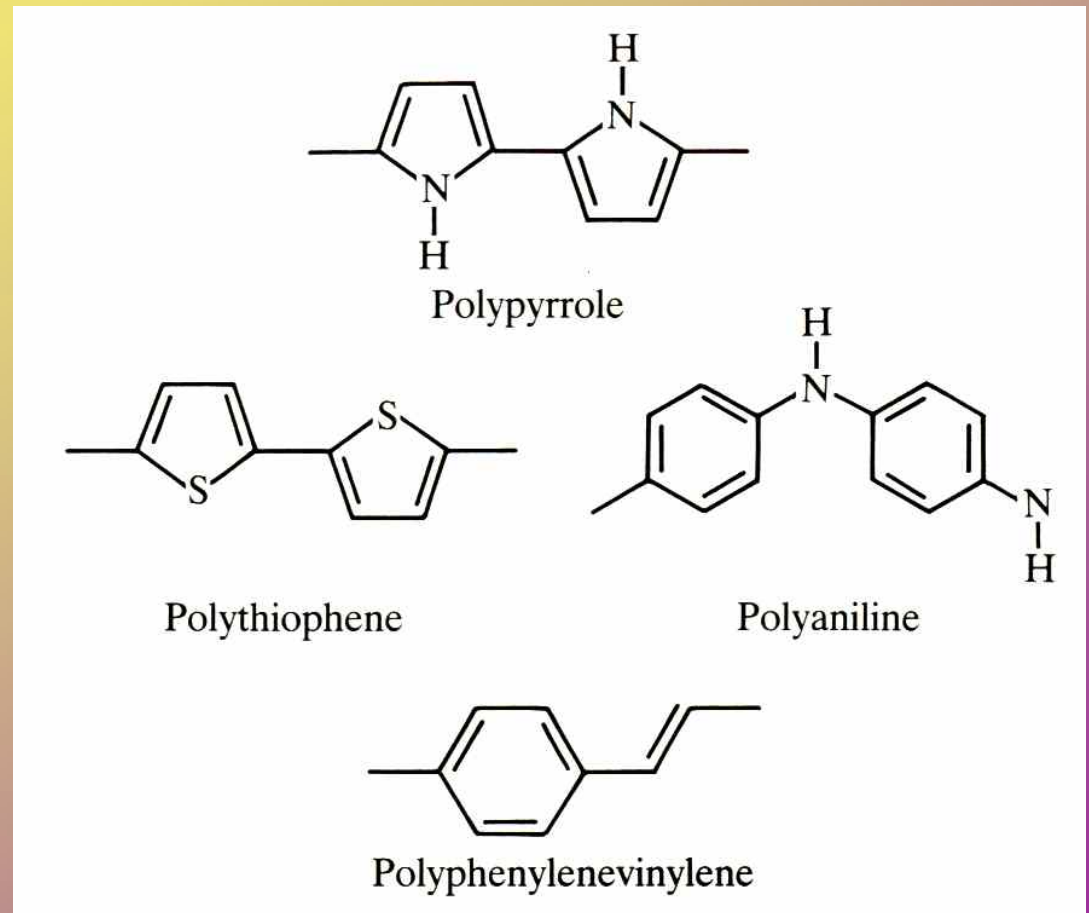
Poliacetylen

- Występuje w dwóch odmianach geometrycznych *cis*- i *trans*-
- Przewodnictwo formy *trans* jest wyższe, przejście formy *cis* w *trans* następuje ok. 370 K



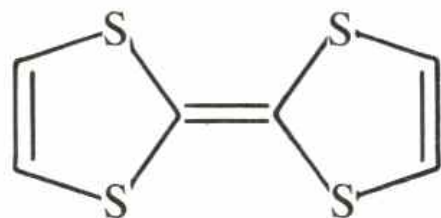
Inne struktury jednowymiarowe

- Przewodzące polimery:
 - politiofen, polipirol, polianilina i polifenylenowinylen
- Struktury zawierające stopy nienasyconych związków heterocyklicznych:
 - (TTF-TCNQ) tetratiafulwalen - tetracyjanochinonodi-metan

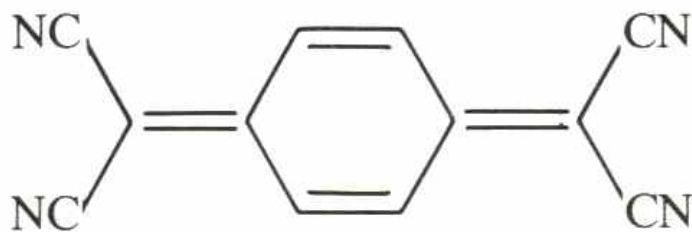


Metale cząsteczkowe

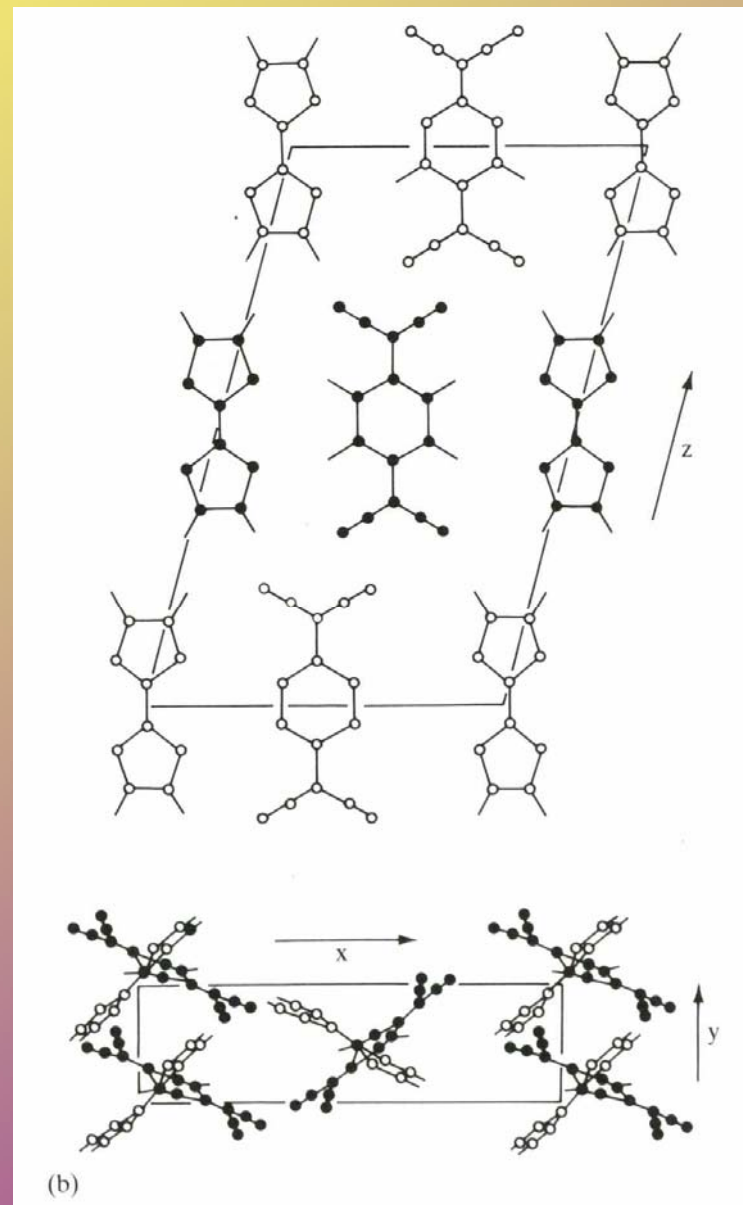
- TTF-TCNQ jest przykładem jednowymiarowego przewodnika elektronowego



TTF



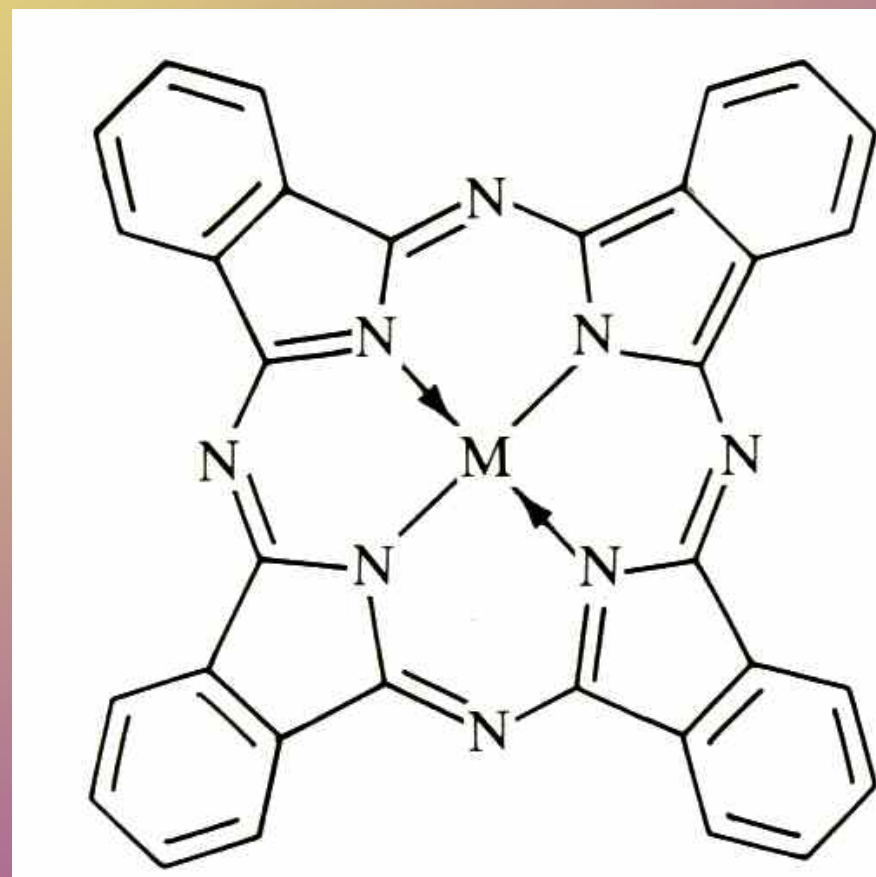
TCNQ



Nadprzewodniki

- tetrametylotetraselenofulwalen, TMTSF

- Metaloftalocyjanina →
- $(\text{SN})_x$,
- $\text{Hg}_{3-x}\text{AsF}_6$



Zastosowania niskowymiarowych przewodników organicznych

- kondensatory, diody, tranzystory, baterie, akumulatory
 - elementy pamięci
 - Przetworniki (głównie energii słonecznej na elektryczną)
- Druty plastyczne, termometry, indykatory promieniowania

DYNAMIKA KRYSZTAŁÓW JEDNOWYMIAROWYCH

Jednowymiarowy łańcuch z dwoma atomami w komórce prymitywnej:

Bismut można traktować jako układ warstw – podwójnych płaszczyzn atomowych prostopadłych do osi

Dla fononów o wektorach falowych q równoległych do osi potrójnej poprawna jest analiza oparta na modelu łańcucha jednowymiarowego z dwoma „atomami” w komórce prymitywnej i o stałych siłowych różnych dla sprzężeń z lewym i prawym sąsiadem.

Przyjmując równość mas obu atomów,
otrzymujemy następujące równania ruchu:

$$M\ddot{u}\begin{pmatrix} 1 \\ n \end{pmatrix} = -\beta_1 \left[u\begin{pmatrix} 1 \\ n \end{pmatrix} - u\begin{pmatrix} 2 \\ n \end{pmatrix} \right] - \beta_2 \left[u\begin{pmatrix} 1 \\ n \end{pmatrix} - u\begin{pmatrix} 2 \\ n-1 \end{pmatrix} \right]$$
$$M\ddot{u}\begin{pmatrix} 2 \\ n \end{pmatrix} = -\beta_1 \left[u\begin{pmatrix} 2 \\ n \end{pmatrix} - u\begin{pmatrix} 1 \\ n \end{pmatrix} \right] - \beta_2 \left[u\begin{pmatrix} 2 \\ n \end{pmatrix} - u\begin{pmatrix} 1 \\ n+1 \end{pmatrix} \right]$$

Postulujemy rozwiązanie w postaci fali biegnącej:

$$u \begin{pmatrix} b \\ n \end{pmatrix} = A(b) e^{i(qna - \omega t)}$$

Jednakże dopuszczamy różne amplitudy $A(b)$ dla obu atomów. Otrzymujemy układ równań jednorodnych dla amplitud:

$$\left(\omega^2 - \frac{\beta_1 + \beta_2}{M} \right) A(1) + \frac{\beta_1 + \beta_2 \exp(-iqa)}{M} A(2) = 0$$

$$\frac{\beta_1 + \beta_2 \exp(iqa)}{M} A(1) + \left(\omega^2 - \frac{\beta_1 + \beta_2}{M} \right) A(2) = 0.$$

Warunkiem rozwiązalności jest znikanie wyznacznika współczynników. Otrzymujemy stad, że wyrażenie:

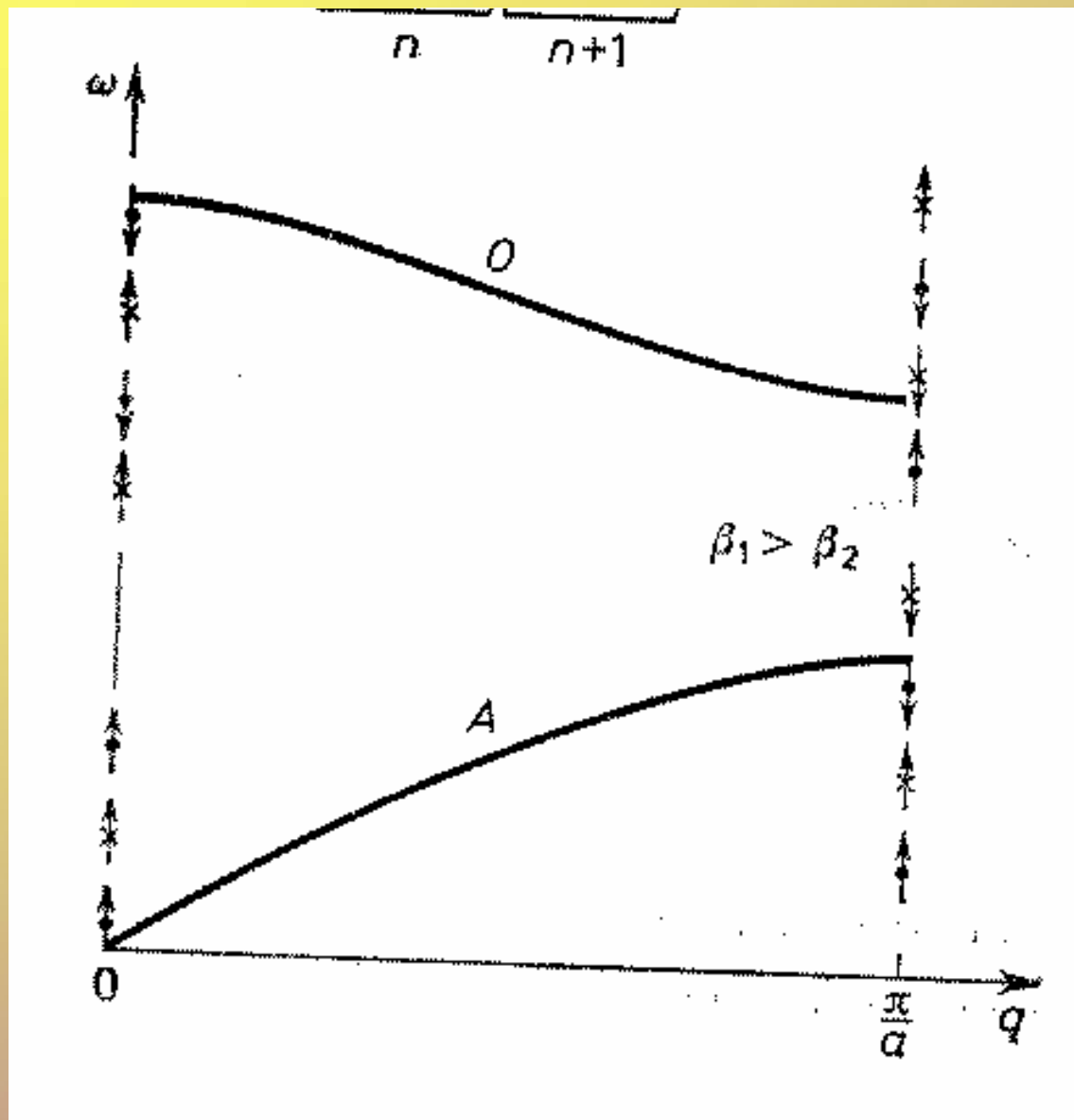
$$u \begin{pmatrix} b \\ n \end{pmatrix} = A(b) e^{i(qna - \omega t)}$$

Jest rozwiązaniem, jeżeli:

$$\omega^2 = \frac{1}{2} \omega_m^2 \left[1 \pm \sqrt{1 - \gamma^2 \sin^2 \left(\frac{qa}{2} \right)} \right],$$

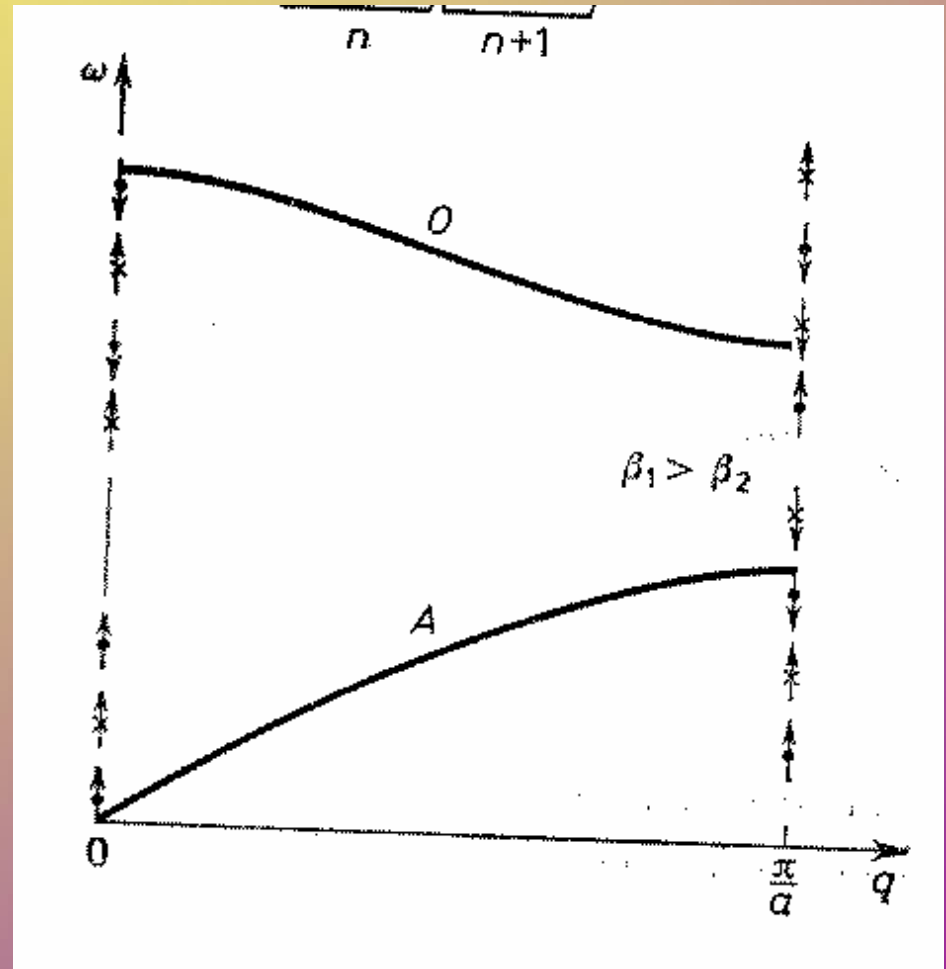
$$\omega_m^2 = 2 \frac{\beta_1 + \beta_2}{M}, \quad \gamma^2 = 4 \frac{\beta_1 \beta_2}{(\beta_1 + \beta_2)^2}.$$

Wykres tej funkcji wygląda następująco:



Między pasmem wyższych częstości – pasmem optycznym a pasmem akustycznym występuje przerwa wzbroniona, która znika, jeśli $\beta_1 = \beta_2$, tj. jeśli obustronne sprzężenia są identyczne.

Przy równych stałych sprzężeniach, lecz różnych masach obu atomów w komórce prymitywnej również występuje przerwa wzbroniona.



LITERATURA :

**1) „Niskowymiarowe przewodniki organiczne” Andrzej Graja.
Wydawnictwo naukowo-techniczne W-wa 1989**

**2) „Drgania atomów w ciele stałym” Andrzej Czachor. PWN
1982 W-wa**

3) [www. siorpc12.chem.pg.gda.pl/dyd/cialo/CHCS13.pps](http://www.siorpc12.chem.pg.gda.pl/dyd/cialo/CHCS13.pps)