

ПАРАМАГНЕТИЗМ ВЫСОКОПРОВОДЯЩИХ КРИСТАЛЛОВ ТТФ–ТСNQ

В. Я. Кривнов, А. А. Овчинников

В работе вычислена парамагнитная восприимчивость высокопроводящего донорно-акцепторного кристалла ТТФ–ТСNQ. В магнитном отношении весь кристалл разбивается на ряд невзаимодействующих антиферромагнитных плоскостей. Используя предыдущие вычисления [1], определена степень переноса заряда в этой системе. Она характеризуется величиной $\rho = 2/3$.

В работе [1] было исследовано зарядовое состояние высокопроводящего донорно-акцепторного молекулярного кристалла ТТФ – ТСNQ. В частности, было выяснено, что в основном состоянии указанный кристалл представляет собой набор ионов TTF^+ и TCNQ^- и нейтральных молекул ТТФ и ТСNQ. Причем ρ – количество электронов, перенесенных с молекул доноров ТТФ (D) на молекулы акцепторов ТСNQ (A), отнесенное к полному числу A , наверняка лежит в пределах $1/4 \leq \rho \leq 2/3$. (Зна-

чение $\rho = 1$ таким образом исключено). Как отмечено в [1], для системы TTF – TCNQ характерно следующее обстоятельство: энергии электронных состояний отдельных молекул и электростатическая энергия кристалла (на одну молекулу) по крайней мере на порядок величины превышает энергию, связанную с межмолекулярным перескоком электронов. Это позволяет пренебречь кинетической энергией электронов [1]. Однако, при рассмотрении спиновых свойств оказывается необходимым выйти за рамки этого приближения, поскольку основное состояние вычисленное в пренебрежении перескоками является вырожденным по спину и для снятия этого вырождения необходимо учитывать кинетическую энергию электронов.

Настоящая статья посвящена рассмотрению спиновых свойств кристалла TTF – TCNQ. Такое рассмотрение представляет, в частности интерес в связи с измерениями электронной спиновой восприимчивости этого кристалла, проведенными в [2].

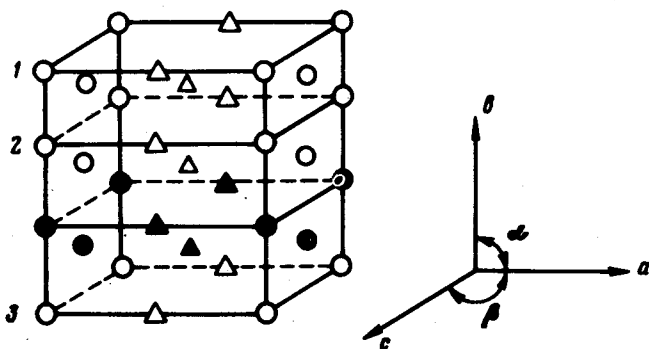


Рис. 1. Решетка кристалла TTF–TCNQ. Размещение ионов и молекул для $\rho = 2/3$. Δ , \circ – центры ионов TCNQ⁻ и TTF⁺ соответственно, \blacktriangle , \bullet – центры соответствующих молекул. $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 104^\circ 46'$, $a = 12,298 \text{ \AA}$, $b = 3,819 \text{ \AA}$, $c = 18,468 \text{ \AA}$

Полный электронный гамильтониан рассматриваемой системы можно записать в виде [1]: $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1$, где \hat{H}_0 – оператор электростатической энергии кристалла вместе с членами, описывающими электронные состояния отдельных молекул – A и D ; энергия основного состояния \hat{H}_0 была рассчитана в [1]. \hat{H}_1 – оператор кинетической энергии. Анализ геометрической структуры кристалла TTF – TCNQ [3] (см. рис. 1) показывает, что перескоками электронов вдоль оси c можно пренебречь (соответствующие резонансные интегралы пренебрежимо малы) и \hat{H}_1 описывает систему невзаимодействующих плоскостей, построенных на векторах \mathbf{a} и \mathbf{b} (\mathbf{b} – направление наибольшей проводимости).

Применение теории возмущений вырожденного уровня (см., например, [4]) приводит во втором порядке по \hat{H}_1 к эффективному спиновому гамильтониану, причем спины локализованы на ионах A и D и вид спино-

вого гамильтониана зависит от ρ . С другой стороны, величина ρ [1] лежит в интервале от $1/4$ до $2/3$. Эта неопределенность в значении ρ может быть, однако, устранена на основании следующих соображений.

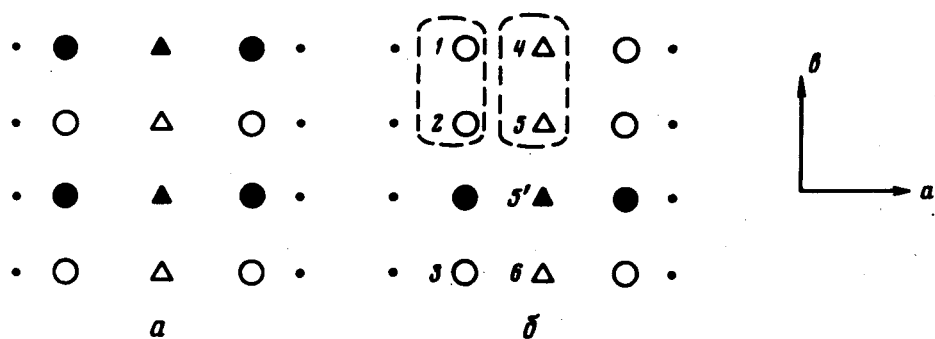


Рис. 2. Размещение ионов и молекул в плоскости ab : $a - \rho = 1/2$, $b - \rho = 2/3$

Рассмотрим, например, случай $\rho = 1/2$. Как видно из рис. 2, a , спиновая система в этом случае состоит из невзаимодействующих антиферромагнитных цепочек и ее восприимчивость отлична от нуля при $T = 0$ [5].

Согласно же [2], парамагнитная восприимчивость χ кристалла ТТФ - ТСNQ стремится к нулю при $T \rightarrow 0$ как $\chi \sim \exp(-\Delta E/kT)$; ($\Delta E \approx 84\text{K}$). Подобная аргументация и для других ρ позволяет заключить, что значением ρ , для которого $\chi \rightarrow 0$ экспоненциально при $T \rightarrow 0$, является $\rho = 2/3$. Такое же поведение для χ будет и при $\rho = 4/5$, но $\rho = 4/5$ выходит из достоверного интервала для ρ , полученного в [1]. Как видно из рис. 2, b , спиновая система в этом случае является двумерным антиферромагнетиком с наибольшим значением обменного интеграла для спинов, локализованных на парах соседних ионов D и A (на рис. 2, b показаны пунктирными линиями). Поскольку триплетные возбуждения квазимолекул (A_2^- , D_2^+), составленных из таких пар, отделены щелью от основного синглетного состояния, спиновая восприимчивость такой системы при $T \rightarrow 0$ будет экспоненциально мала.

Эффективный спиновый гамильтониан имеет вид

$$\begin{aligned} \tilde{H} = & J_D \sum_{ij} S_{2i-1, 2j-1} S_{2i, 2j-1} + J_A \sum_{ij} S_{2i-1, 2j} S_{2i, 2j} + J_{AD} \sum_{ij} S_{i,j} S_{i,j+1} + \\ & + J_{DD} \sum_{ij} S_{2i, 2j-1} S_{2i+1, 2j-1} + J_{AA} \sum_{ij} S_{2i, 2j} S_{2i+1, 2j}, \end{aligned} \quad (1)$$

где J_D , J_A , J_{AD} , J_{DD} , J_{AA} - обменные интегралы для спинов (1), (2); (4), (5); (1), (4); (2), (3); (5), (6) (рис. 2, b), соответственно, а суммиро-

вание производится по узлам решетки, занятым ионами. Два последних члена в (1) соответствуют четвертому порядку теории возмущений по \hat{H}_1 . Обменные интегралы J могут быть обычным образом выражены через электронные параметры системы.

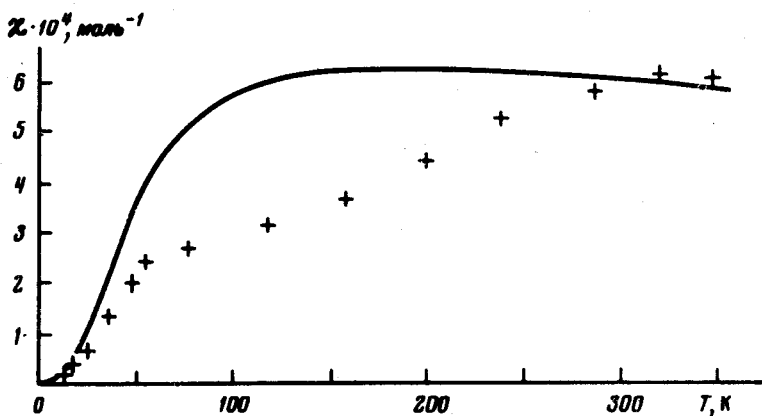


Рис. 3: Температурная зависимость спиновой восприимчивости: — вычисленная по формуле (9), + — экспериментальные данные [2]

Так, например, для J_A и J_{AA} имеем

$$J_A = 4\beta_1^2 \Delta^{-1}(4,5); \quad J_{AA} = 4\beta_1^4 [\Delta^{-2}(5',5)\Delta^{-1}(5,6) + 2\Delta^{-2}(5',5)\Delta^{-1}(5',5; 5',6)] \quad (2)$$

где в соответствии с обозначениями рис. 2.6 $\Delta(4,5)$ — приращение невозмущенной энергии \hat{H}_0 , связанное с переносом электрона с (5) на (4), $\Delta(5',5; 5',6)$ — приращение, обусловленное переносом электронов с (5) и (6) на (5') и т. д., а β_1 — резонансный интеграл квазимолекулы A_2^- . Вводя операторы рождения и уничтожения триплетных возбуждений квазимолекул, гамильтониан (1) можно свести к гамильтониану взаимодействующих спиновых волн [6]. При низких температурах спиновые волны подчиняются статистике Больцмана, а взаимодействием между ними можно пренебречь, так как их плотность мала. Спектр спиновых волн имеет вид

$$\epsilon(k) = J + \frac{J_1}{2} \cos k_b + J_2 \cos k_a, \quad (3)$$

где k_a и k_b — квазиимпульсы в направлении **a** и **b** соответственно. Поскольку вид спектра не зависит от конкретных величин обменных интегралов, мы приняли в (3), что $J = J_A = J_D$ и $J_1 = J_{AA} = J_{DD}$; ($J_2 = J_{AD}$).

Используя (3) при $T \rightarrow 0$, получим для восприимчивости χ , относящейся на пару AD :

$$\chi = \frac{4}{3} \frac{(\mu g)^2}{\pi \sqrt{2J_1 J_2}} \exp\left(-\frac{J - J_2 - J_1/2}{kT}\right). \quad (4)$$

Из сравнения (4) с экспериментальными данными в низкотемпературной области получим, что $J/k = 800\text{K}$; $J_1/k = 77,2\text{K}$; $J_2/k = 677,6\text{K}$.

Для расчета χ по всей температурной области примем приближенную формулу, полученную в предположении, что возбуждения типа спиновых волн подчиняются независимой триплетной статистике (строго говоря, это может быть обосновано только в одномерном случае [6]), а также пренебрежем их рассеянием. При этом χ находится из вычисления двумерного интеграла:

$$\chi = \frac{4}{3} \frac{(\mu g)^2}{kT\pi^2} \int_0^\pi \int_0^\pi dk_a dk_b (3 + \exp(\epsilon(k_a, k_b)/kT))^{-1}. \quad (5)$$

Как видно из рис. 3, вычисленная нами восприимчивость согласуется с экспериментальными данными при низких и при высоких температурах. Что же касается расхождения вычисленных и экспериментальных данных при $50\text{K} \lesssim T \lesssim 200\text{K}$, то оно может быть отнесено, во-первых за счет приближенного характера (5) и во-вторых за счет того, что в нашем рассмотрении не были учтены электроны проводимости.

Физико-технический институт
им. Л.Я.Карпова

Поступила в редакцию
6 мая 1975 г.

Литература

- [1] В.Е.Клименко, В.Я.Кривнов, А.А.Овчинников, И.И.Украинский, А.Ф.Швед. ЖЭТФ, **69**, 240, 1975.
- [2] J.C.Scott, A.F.Garito, A.J.Heeger. Phys. Rev., **B10**, 3131, 1974.
- [3] T.E.Phillips, T.J.Kistenmacher, J.P.Ferraris. Chem. Comm., **14**, 471, 1973.
- [4] Н.Н.Боголюбов. Избранные труды, т. 2, стр. 418, изд. Наукова Думка, Киев, 1970.
- [5] R.V.Griffith. Phys. Rev., **133**, 1768, 1964.
- [6] R.M.Lynden-Bell, H.M.McConnel. J. Chem. Phys., **37**, 794, 1962.