

**СДВИГ НАЙТА
И НЕОДНОРОДНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СПИНОВОЙ ПЛОТНОСТИ
В КВАЗИОДНОМЕРНОМ НЕУПОРЯДОЧЕННОМ ПРОВОДНИКЕ $Qn(TCNQ)_2$**

*A.M. Вайнруб, И.А. Хейнмаа, М.А. Алла,
С.Х. Вия, Э.Т. Липпмаа*

Исследованы спектр ЯМР высокого разрешения и релаксация ядер углерода-13 в $Qn(TCNQ)_2$. Обнаружено обусловленное структурным беспорядком уширение линии, испытывающей сдвиг Найта. Измерена функция распределения электронной спиновой плотности. На различных молекулах TCNQ спиновая плотность варьируется в пять раз.

1. Комплекс TCNQ с хинолинием $Qn(TCNQ)_2$ относится к классу хорошо проводящих солей TCNQ со структурным беспорядком, связанным со случайной ориентацией асимметричных катионов¹. Обсуждение роли неупорядоченности в этих системах в металлической фазе проводилось, главным образом, на основе данных по температурной и частотной зависимостям комплексной проводимости^{2, 3}, которые успешно описаны в⁴ теорией, учитывающей совместное влияние беспорядка и фононов на одномерную локализацию электронов. Однако, до настоящего времени отсутствуют прямые экспериментальные данные о влиянии структурного беспорядка на электронные состояния. Нами такая информация получена из измерений сдвигов Найта в спектрах ЯМР высокого разрешения углерода-13 и установлено, что структурный беспорядок вызывает неоднородное распределение электронной спиновой плотности на цепочках TCNQ. Использование высокого разрешения обусловлено сравнимым с величиной сдвига Найта уширением линии за счет межъядерных взаимодействий и анизотропии сдвигов (химического и найтовского), что делает невозможным наблюдение интересующих нас явлений в ЯМР широких линий.

2. Измерения выполнены на импульсном спектрометре Bruker CXP-200 в магнитном поле 47 кГс при комнатной температуре. Высокое разрешение достигалось методами кросс-поляризации с развязкой с протонами и быстрого вращения образца с частотой 4 – 5 кГц под магическим углом, усредняющими до нуля диполь-дипольное взаимодействие ядер и анизотропию химического и найтовского сдвигов. Время спин-решеточной (T_1) и спин-спиновой (T_2)

релаксации измерялось в условиях высокого разрешения импульсными последовательностями $180^\circ - \tau - 90^\circ$ и $90^\circ - \tau - 180^\circ - \tau$. Использовались поликристаллические образцы $\text{Qn}(\text{TCNQ})_2$, обогащенные в циановых группах TCNQ изотопом ^{13}C до содержания 40 %. Для сравнения исследован структурно-упорядоченный комплекс TTF-TCNQ (TTF – тетратриофульвален), для которого, ввиду узких линий ЯМР, обогащение не требовалось. Сдвиги Найта отсчитывались от линии ^{13}C циановой группы нейтрального TCNQ (112,6 м.д. в стандартной шкале тетраметилсилина).

3. Для обеих исследованных комплексов наблюдается известный для TTF-TCNQ ранее^{5,6} диамагнитный сдвиг Найта линии циановой группы TCNQ (рис. 1). Существенное для настоящей работы различие двух спектров заключается в уширении линии $\text{Qn}(\text{TCNQ})_2$, которое нельзя объяснить парамагнитными примесями или дефектами структуры, поскольку перекристаллизация в ацетонитриле не изменяет спектр. Скорость релаксации неодинакова для различных участков линии и ее зависимость от сдвига δ описывается выражениями $T_1^{-1} = 3,6 \cdot 10^{-4} \delta^2 + 28 \text{ с}^{-1}$ и $T_2^{-1} = 2,7 \cdot 10^{-3} \delta^2 + 445 \text{ с}^{-1}$ (рис. 2). Постоянные вклады связаны с несущественными для выводов данной работы релаксационными механизмами и не будут здесь обсуждаться. Аналогичная квадратичная зависимость $T_1^{-1} \propto K^2$ от сдвига Найта K характерна для корринговской релаксации, и, разумно предположить, что уширение линии $\text{Qn}(\text{TCNQ})_2$ вызвано распределением сдвигов Найта. Однородное уширение, оцениваемое как T_2^{-1}/π , не превосходит 12 м.д. и составляет малую часть ширины линии.

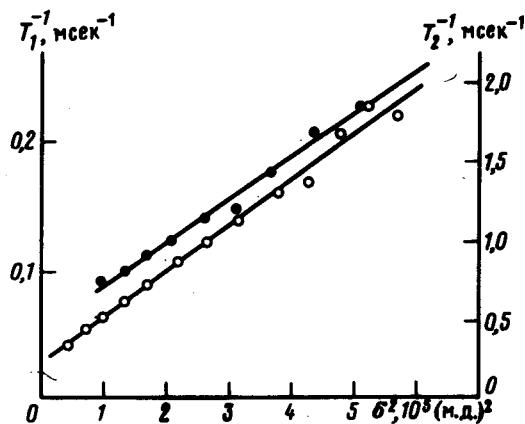
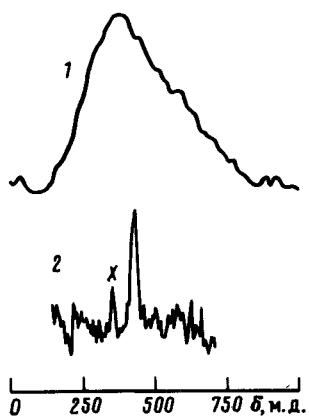


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{13}C высокого разрешения циановой группы: 1 – $\text{Qn}(\text{TCNQ})_2$, 2 – TTF-TCNQ. Значком X отмечены боковые полосы от вращения образца

Рис. 2. Зависимость скорости ядерной релаксации $\text{Qn}(\text{TCNQ})_2$ от сдвига δ . ○ – T_1^{-1} , шкала слева, ● – T_2^{-1} , шкала справа. Сплошные линии – аппроксимация по формулам, приведенным в тексте

4. Распределение сдвигов Найта обусловлено случайным потенциалом неупорядоченной цепочки катионов Qn^+ , вызывающим неоднородное распределение электронной спиновой плотности на молекулах TCNQ. Пусть $f_s(x)$ – функция распределения неравновесных значений спина s на молекулах в магнитном поле H . Тогда, учитывая, что сдвиг Найти $K = a\gamma_e s / \gamma_n H$, форма линии ЯМР неоднородной цепочки дается выражением $g(\nu - \nu_0) = \int g_0(\nu - \nu_0 - a\gamma_e x)f_s(x)dx$, где a – постоянная изотропного сверхтонкого взаимодействия, γ_e и γ_n – гиromагнитные отношения электрона и ядра, $g_0(\nu - \nu_0)$ – форма линии с центром на частоте ν_0 для однородной диамагнитной ($s = 0$) цепочки. Малая величина однородного уширения позволяет считать, что контур $g(\nu - \nu_0)$ – слагается из δ -функций.

В таком случае $g(\nu - \nu_0) = f_s[(\nu - \nu_0)/a \gamma_e]$: форма линии ЯМР воспроизводит функцию распределения спина, и наблюдающийся диапазон сдвигов Найта от 150 до 750 м.д. означает вариации спиновой плотности на различных молекулах TCNQ в пять раз.

5. Соотношение Корринги предсказывает для ядра ^{13}C при $T = 293 \text{ K}$ $T_1^{-1} = T_2^{-1} = (4k/\hbar)(\gamma_n/\gamma_e)^2 TK^2 = 7,1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^2$, что существенно меньше измеренного T_1^{-1} и не согласуется с наблюдаемым $T_1^{-1} > T_2^{-1}$. Ускорение спин-решеточной релаксации по сравнению с корринговской хорошо известно для протонов в комплексах TCNQ и связано с одномерным диффузионным движением электронных спинов^{8, 9}. Поэтому необходимо использовать более общую формулу⁹

$$T_1^{-1} = (\hbar \gamma_e \gamma_n N / \chi)^2 \left[\frac{3}{5} \epsilon F_0 + \left(1 + \frac{7}{5} \epsilon \right) F_1 \right] K^2,$$

которая, как можно показать, верна и в случае неоднородной системы. Здесь χ – молярная электронная парамагнитная восприимчивость, N – число молекул TCNQ в 1 моле, F_0 и F_1 – спектральные плотности флуктуаций электронного спина на ядре на нулевой и ларморовской частоте электрона, соответственно, $\epsilon = d^2/a^2$, где d – постоянная анизотропного сверхтонкого взаимодействия. Используя для Qn(TCNO)₂ при $T = 293 \text{ K}$ $\chi = 4,7 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{моль}$ ¹ и определяя по измерениям релаксации протонов⁹ $F_0 = 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ с}$ и $F_1 = 7,25 \cdot 10^{-8} \text{ с}$, находим $T_1^{-1} = (3,51 + 42,5 \cdot \epsilon) \cdot 10^{-4} \text{ K}^2$. Величина ϵ неизвестна, однако, согласие с экспериментом достигается при физически разумном значении $\epsilon \approx 0,002$, указывающем на малость анизотропного сверхтонкого взаимодействия. Согласно теории ядерной релаксации¹⁰ $T_1/T_2 = (F_0 + F_1)/2F_1 = 9,4$, что объясняет наблюдающиеся $T_2^{-1} > T_1^{-1}$ и согласуется с измеренным $T_1/T_2 = 7,5$.

Авторы благодарны Л.Н.Булаевскому, В.И.Мельникову, Э.И.Рашба и И.Ф.Щеголеву за полезные обсуждения.

Литература

1. Щеголев И.Ф. Phys. stat. sol. (a), 1972, 12, 9.
2. Bloch A.N., Weisman R.B., Varma C.M. Phys. Rev. Lett., 1972, 28, 753.
3. Grüner G. Chemica Scripta, 1981, 17, 207.
4. Гоголин А.А., Золотухин С.П., Мельников В.И., Рашба Э.И., Щеголев И.Ф. Письма в ЖЭТФ, 1975, 22, 564.
5. Rybackiewski E.F., Smith L.S., Garito A.F., Heeger A.J., Silbernagel B.G. Phys. Rev., 1976, B14, 2746.
6. Lippmaa E., Alla M., Raude H., Teeäär R., Heinmaa I., Kundla E. Magnetic Resonance and Related Phenomena (Ed. by E. Kindla, E. Lippmaa and T. Saluvere), Springer-Verlag, 1979, p. 87.
7. Булаевский Л.Н. ЖЭТФ, 1978, 75, 748.
8. Soda G., Jerome D., Weger M., Alizon J., Gallice J., Robert H., Fabre J.M., Giral L. J. de Physique, 1977, 38, 931.
9. Deyreux F., Nechtschein M. Lecture Notes in Physics, 1979, 95, 145.
10. Сликтер Ч. Основы теории магнитного резонанса. М., Мир, 1981, с. 205.