

УДК 537.635 537.611

СПИНОВЫЙ ОБМЕН ТРИПЛЕТНЫХ ЭКСИТОНОВ В КВАЗИОДНОМЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ TCNQ

И. М. Батяев

Методом кинетических уравнений для матрицы плотности в приближении мгновенных парных столкновений рассчитана форма спектра ЭПР системы неэквивалентных локализованных триплетных экситонов (ТЭ), связанных гейзенберговским обменом при столкновениях. В рамках использованной модели объяснены наблюдаемые в соединениях TCNQ при медленном обмене различия в энергиях активации движения ТЭ, определяемых из данных по температурной динамике ширины линии ЭПР ТЭ и по поведению тонкого расщепления спектра. Впервые количественно оценены средние частоты и продолжительности столкновений ТЭ в соединении $TMB^+ TCNQ^-$ и продолжительности столкновений ТЭ в $Rb^+ TCNQ^-$, оценен вклад столкновительного обмена ТЭ в анизотропию ширины линии ЭПР.

Интерпретация спектров ЭПР локализованных ТЭ в квазиодномерных соединениях TCNQ обычно проводится [1-3] с помощью кинетических уравнений для одночастичных матриц плотности в приближении мгновенных парных столкновений [4] экситонов. При этом, однако, в области низких температур, т. е. при наличии тонкой структуры спектра, следующий экспериментальный результат не имеет принятого объяснения. Энергии активации движения ТЭ, определяемые из данных по температурной динамике ширины линии ЭПР ТЭ и по поведению тонкого расщепления спектра ЭПР, различны по величине [2, 5]. Для объяснения этой аномалии наблюдаемое отличие в температурных зависимостях ширины линии и тонкого расщепления приписывается влиянию локальных деформаций решетки, связанных с ТЭ [2]. Однако специальные измерения тензора тонкого взаимодействия ТЭ показали [3], что его температурные изменения, а значит, и искажения решетки малы и не могут вызывать указанное различие.

В рамках механизма парных столкновений динамику ТЭ определяют взаимодействия, имеющиеся в парах сталкивающихся экситонов, причем обычно при расчетах спектра ЭПР тонкое взаимодействие $\hbar\hat{S}D\hat{S}$ электронов, образующих экситон, считается в течение столкновения несущественным [2, 3], что приводит к одинаковым температурным зависимостям ширины линии и расщепления спектра ЭПР ТЭ и противоречию с экспериментальными данными. В [1] при учете тонкого взаимодействия в момент столкновения ТЭ получены в принципе неодинаковые функциональные зависимости ширины и расщепления от параметров столкновений ТЭ, однако рассмотрены только предельные случаи очень продолжительных или коротких в сравнении с $|D|^{-1}$ столкновений, когда различия в зависимостях малы. Ниже показано, что в промежуточных по продолжительности столкновений ситуациях модель мгновенных парных столкновений позволяет объяснить в приближении медленного обмена при учете тонкого взаимодействия различия в температурной динамике ширины линии и тонкого расщепления спектра ЭПР ТЭ. При этом удастся получить новую количественную информацию о продолжительности столкно-

вений ТЭ и частоте межцепочечных актов спинового обмена ТЭ в квазиодномерных соединениях ТСNQ.

Рассмотрим систему, состоящую из ТЭ двух типов с разными тензорами D тонкого взаимодействия и спиновыми гамильтонианами

$$\hat{H}_k = g\beta\mathbf{H}\hat{S}_k + \hbar\hat{S}_k D_k \hat{S}_k, \quad k = 1, 2, S_1 = S_2 = 1, \quad (1)$$

где $\mathbf{H} = (H_1 \cos \omega t, H_1 \sin \omega t, H)$, $H_1 \ll H$, обозначения общепринятые. Пусть ТЭ сталкиваются со средней частотой Z , τ_c — средняя продолжительность столкновения ($Z\tau_c \ll 1$) и во время столкновения гамильтониан пары ТЭ

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hbar\mathcal{J}\hat{S}_1\hat{S}_2. \quad (2)$$

Такая ситуация реализуется при низкотемпературном спиновом обмене ТЭ во многих квазиодномерных солях ТСNQ с кристаллографически неэквивалентными цепочками молекул ТСNQ. В (2) положим $H_1 = 0$, $|D|$, $H \neq 0$, $|D| \ll \gamma H$, \mathcal{J} , т. е. в отличие от [1-3] учтем совместно основные взаимодействия при столкновении ТЭ. В приближении мгновенных столкновений [4] для случая медленного обмена ($Z \frac{(\mathcal{J}\tau_c)^2}{1 + 9(\mathcal{J}\tau_c)^2} \ll |D|$) получим аналогично [3] функцию формы спектра ЭПР ТЭ и следующие выражения для полуширины δ линии ЭПР и полурасщепления d . При обмене эквивалентных ТЭ ($d_{\pm} = 0$, $d_+ = d_0$)

$$\delta = \frac{1}{2} Z \left(1 - \frac{4}{9} \frac{1}{1 + 9\mathcal{J}^2\tau_c^2} - \frac{1}{9} \sum_{i=1,2} F_{si} \right), \quad (3)$$

$$d^2 = d_0^2 - 2\delta^2 - \frac{1}{9} d_0 Z d_+ \tau_c \left(\sum_{i=1,2} \lambda_i F_{si} + \frac{4}{1 + 9\mathcal{J}^2\tau_c^2} \right), \quad (4)$$

а для неэквивалентных ТЭ ($|d_{\pm}| \gg Z \frac{\mathcal{J}^2\tau_c^2}{1 + 9\mathcal{J}^2\tau_c^2}$)

$$\delta_{1,2} = \frac{1}{2} Z \left\{ 2 - \frac{4}{9} \frac{1 + 5\mathcal{J}^2\tau_c^2}{(1 + \mathcal{J}^2\tau_c^2)(1 + 9\mathcal{J}^2\tau_c^2)} - \frac{1}{9} \frac{1 + 2\mathcal{J}^2\tau_c^2}{1 + 4\mathcal{J}^2\tau_c^2} \times \right. \\ \left. \times \left[\frac{9}{1 + d_{\pm}^2\tau_c^2} + \sum_{i=1,2} (F_{si} \mp F_{Ai}) \right] \right\}. \quad (5)$$

Здесь

$$F_{si} = \frac{\mu_i (1 + \lambda_i^2 d_{\pm}^2 \tau_c^2 + d_{\pm}^2 \tau_c^2)}{(1 + \lambda_i^2 d_{\pm}^2 \tau_c^2 + d_{\pm}^2 \tau_c^2) - (2\lambda_i d_{\pm} d_{\pm} \tau_c^2)^2},$$

$$F_{Ai} = F_{si} \frac{\lambda_i d_{\pm} d_{\pm} \tau_c^2}{1 + \lambda_i^2 d_{\pm}^2 \tau_c^2 + d_{\pm}^2 \tau_c^2}, \quad \lambda_1 = 2/3, \quad \lambda_2 = 4/3, \quad \mu_1 = 4, \quad \mu_2 = 1,$$

$$d_{\pm} = \frac{3}{4} (D_{1zz} \pm D_{2zz}), \quad d_0 = \frac{3}{2} D_{zz} \quad \text{при} \quad D_{1zz} = D_{2zz} = D_{zz}.$$

При $d_{\pm} = 0$ эти выражения описывают обычные вклады столкновительного обмена в ширину линии и расщепление спектра [2, 3], а при $d = 0$, $d_{\pm} \tau_c \gg 1$, $d_{\pm} \tau_c \ll 1$ они совпадают с формулами из [1]. Однако в отличие от результатов [1-3] при $d_{\pm} \tau_c \simeq 1$ соотношения (3)–(5) демонстрируют существенную зависимость параметров спектра ЭПР ТЭ от d_{\pm} и τ_c . Используем это для объяснения указанного выше расхождения теории с экспериментом. В (3)–(5) зависимость δ и d от температуры обусловлена в основном величинами Z и τ_c , для которых в приближении идеального газа ТЭ можно положить [5]: $Z \sim \nu_i \rho \sigma$, $\tau_c \simeq r_0 (v_{cp})^{-1}$, где ν_i — средняя частота внутрицепочечных прыжков ТЭ, ρ — концентрация ТЭ, σ — эффективное сечение обмена ТЭ, r_0 — эффективный радиус обменного взаимодействия, v_{cp} — средняя скорость ТЭ. Здесь ρ и ν_i экспоненциально зависят от температуры, что обусловлено соответственно наличием щели в энергетическом

спектре ТЭ и локальными искажениями решетки, связанными с ТЭ и создающими барьер их движения [2]. В моменты «лобовых» внутрицепочечных столкновений величина обменного взаимодействия между ТЭ велика и эффективность столкновений практически не зависит от скорости ТЭ (температуры), поэтому $\sigma \sim \text{const}$ и

$$Z_l \sim \nu_l \rho, \quad \tau_{cl} \approx r_0 (\nu_l a)^{-1}, \quad (6)$$

где a — постоянная решетки. Для «касательных» межцепочечных столкновений кинетическая энергия экситонов может заметно превосходить энергию короткодействующего обменного взаимодействия ТЭ и встречи таких ТЭ не приводят к обмену. В этом случае, полагая, например, как в теории рассеяния $\sigma \sim (\nu_l a)^{-2}$, имеем

$$Z_t \sim \nu_t^{-1} \rho, \quad \tau_{ct} \approx r_0 (\nu_t a)^{-1}, \quad (7)$$

где ν_t — средняя частота внутрицепочечных прыжков ТЭ, участвующих в эффективных межцепочечных столкновениях, $\nu_t < \nu_l$, $\tau_{ct} > \tau_{cl}$. Для внутрицепочечного обмена ТЭ можно принять $\mathcal{J}_i \tau_{cl} \gg 1$, $d_0^2 \tau_{cl} \ll 1$, тогда при невысоких температурах $d_0^2 \tau_{cl} \gg Z_l$ и

$$\delta \sim Z_l, \quad d_0^2 - d^2 \sim d_0^2 Z_l \tau_{cl}. \quad (8)$$

Соответственно для межцепочечного обмена $d_0^2 \tau_{ct} \gg Z_t$, $\mathcal{J}_t \tau_{ct} \sim 1$,

$$d_0 \tau_{ct} \ll 1 \text{ и } \delta \sim Z_{t f_1}, \quad d_0^2 - d^2 \sim d_0^2 Z_t \tau_{ct} f_2, \quad (9)$$

где f_1 и f_2 — функции, зависящие от τ_{ct} . Таким образом, при столкновительном обмене ТЭ реальна ситуация, когда температурные изменения ширины линии ЭПР определяются частотами столкновений Z , а изменения расщепления спектра — произведениями $Z \tau_c$, причем зависимости Z и τ_c от T могут заметно отличаться друг от друга (6), (7). Этим вполне объясняется различие в получаемых экспериментально энергиях активации.

Рассмотрим, в частности, особенности динамики ЭПР ТЭ в солях $\text{TMB}^+ \text{TCNQ}^-$ и $\text{Rb}^+ \text{TCNQ}^-$ [2]. Как и в [2], при $T \approx 300$ К считаем для этих соединений основными прыжковый и внутрицепочечный столкновительный механизмы изменений спектра. Полагая для $T \geq 300$ К $d_0^2 \tau_{cl} \ll Z_l$, как и в эксперименте, получим из (3), (4) $\delta \sim Z_l$ и $d_0^2 - d^2 \sim Z_l^2$. Когда $T \leq 250$ К, влияние прыжков и внутрицепочечного взаимодействия ТЭ на спектр ЭПР в этих солях мало, но наблюдается зависимость величин $d_0^2 - d^2$ от T и d_0^2 . При последовательном учете тонкого взаимодействия в ТЭ эта зависимость имеет место (8), (9) именно при столкновительном обмене ТЭ и в рассматриваемых квазиодномерных соединениях TCNQ конкретно может быть обусловлена межцепочечными столкновениями, поскольку их частота Z_t в принципе зависит от T слабее, чем Z_l (6), (7). Используя соотношения (9), при $T \leq 250$ К для $\text{TMB}^+ \text{TCNQ}^-$ и $\text{Rb}^+ \text{TCNQ}^-$ получим совпадение расчетных (4) и наблюдаемых [2], рис. 6, 7) температурных зависимостей расщеплений при таких параметрах межцепочечных столкновений ТЭ. Для $\text{TMB}^+ \text{TCNQ}^-$: $Z_t = Z_{0t} \exp(-E_t/kT)$, $\tau_{ct} = \tau_{0t} \exp(E_t'/kT)$, $Z_{0t} = 1550$ МГц, $E_t = 0.065$ эВ, $\tau_{0t} = 0.48 \cdot 10^{-10}$ с, $E_t' = 0.07$ эВ (принято $\mathcal{J}_t \approx 620$ МГц). Для $\text{Rb}^+ \text{TCNQ}^-$: $d_0 \tau_{ct} \ll 1$, $\mathcal{J}_t \tau_{ct} < 1$, $\tau_{ct} < 10^{-9}$ с, $Z_{0t} \tau_{ct} = 1.45$, $E_t - E_t' \approx -0.05$ эВ. При $T \leq 250$ К найденные значения удовлетворяют условиям применимости выражения (4), в частности $Z_t \tau_{ct} < 0.18$, $Z_t < d_0$ (фактически эти неравенства могут оказаться заметно сильнее, поскольку множители Z_{0t} и τ_{0t} зависят от малой разности больших величин d^2 и d_0^2 , которые из экспериментальных данных находятся с некоторым произволом [2], что ограничивает точность определения Z_{0t} и τ_{0t}). При найденных Z_t , τ_{ct} и $T \leq 300$ К вклад (3) межцепочечного обмена эквивалентных ТЭ в ширину линии ЭПР в $\text{TMB}^+ \text{TCNQ}$ почти не зависит от температуры и существенно зависит от ориентации кристалла через d_0 . Угловая зависимость δ аналогична приведенной в [2] (рис. 2). Для $T = 300$ К при $d_0 = 414$ МГц имеем $\delta = 12.4$ МГц, а при $d_0 = 156.5$ МГц $\delta = 10.8$ МГц и для $T = 200$ К соответственно

$\delta=12.9$ МГц и $\delta=9.4$ МГц. Очевидно, что анизотропия δ , как и в эксперименте, уменьшается с ростом температуры, близка по величине к наблюдаемой в $\text{TMB}^+\text{TCNQ}^-$ и должна учитываться при рассмотрении ЭПР ТЭ наряду с анизотропией, обусловленной сверхтонким взаимодействием ТЭ, или вместо последней.

Автор признателен Г. Б. Фурману за консультации.

Л и т е р а т у р а

- [1] Румянцев Е. Л., Салихов К. М. Опт. и спектроск., 1973, т. 35, № 3, с. 570—573.
- [2] Hibma Tj., Kommandeur J. Phys. Rev. B, 1975, vol. 12, N 7, p. 2608—2618.
- [3] Chesnut D. B., Brown M. A. J. Chem. Phys., 1982, vol. 77, N 7, p. 3301—3307.
- [4] Бурштейн А. И. ДАН СССР, 1966, т. 166, № 3, с. 577—579.
- [5] Jones M. T., Chesnut D. B. J. Chem. Phys., 1963, vol. 38, N 6, p. 1311—1317.

Пермский государственный университет
им. А. М. Горького
Пермь

Поступило в Редакцию
4 июля 1986 г.
В окончательной редакции
21 сентября 1987 г.