

ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ имени Л.Я. КАРПОВА

На правах рукописи

ЧУГРЕЕВ Андрей Львович

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ С СОПРЯЖЕННЫМИ СВЯЗЬМИ И
КВАЗИОДНОМЕРНЫХ СИСТЕМ.

01.04.17 - химическая физика,

в том числе физика горения и взрыва

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

кандидат физико-математических наук

старший научный сотрудник

И.А. Мисуркин



Москва - 1989

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
I. МЕТОДЫ РАСЧЕТА ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ОДНОМЕРНЫХ СИСТЕМ И УПОРЯДОЧЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ	9
I.1 Методы расчета электронной структуры одномерных систем.	9
I.2 Методы учета квазиодномерности.	14
2. ОБЩИЕ ФОРМУЛЫ ДЛЯ НЕОГРАНИЧЕННОГО МЕТОДА ХАРТРИ - ФОКА С НАРУШЕНИЕМ СИММЕТРИИ ТИПА УДВОЕНИЯ ПЕРИОДА	20
2.1 Одноэлектронная матрица плотности одномерного решеточного электронного газа с нарушением симметрии типа удвоения периода.	22
2.2 Условия самосогласования для полиена, описываемого в модели с расширенным гамильтонианом Хаббарда.	25
2.3 Взаимодействие полиена с параметром примесью. .	29
2.4 Электронное строение полиена со свободноради- кальными заместителями (СРЗ).	33
3. ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ КУМУЛЕНА В НЕОГРАНИЧЕННОМ ПРИБЛИЖЕНИИ ХАРТРИ - ФОКА.	39
3.1 Электронное строение диацетилена и уточнение параметров π -электронных расчетов соединений содержащих тройные связи углерод - углерод.	41
3.2 Электронное строение карбина в модели с расширенным гамильтонианом Хаббарда.	45
4. НОВЫЕ ТИПЫ ВАРИАЦИОННЫХ ФУНКЦИЙ ДЛЯ УЧЕТА КОРРЕЛЯЦИИ В КВАЗИОДНОМЕРНЫХ СИСТЕМАХ.	57
4.1 Приближение ВЛГ для основного состояния	

полиена. Классификация функций ВЛГ.	58
4.2 Полная энергия основного состояния ВЛГ.	60
4.3 Корреляционные функции основного состояния полиена в приближении ВЛГ.	65
5. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В КВАЗИОДНОМЕРНЫХ СИСТЕМАХ.	69
5.1 Модель строения солей Бечгарда.	73
5.2 Антиферромагнитное состояние в солях Бечгарда. . .	77
5.3 Сверхпроводящий переход в солях Бечгарда под давлением.	80
5.4 Зависимость температуры антиферромагнитного перехода от концентрации дефектов и фазовая диаграмма солей Бечгарда в координатах (T, p). . .	81
5.5 Модель органического полимерного ферромагнетика и оценка его температуры Кюри.	87
5.6 Заключение.	94
ВЫВОДЫ.	98
ЛИТЕРАТУРА.	101

ВВЕДЕНИЕ

Одной из важных задач химической физики является теоретическое исследование и прогнозирование свойств новых синтетических материалов на основании данных о структуре молекул.

Квазиодномерные материалы и полимеры с сопряженными связями представляют собой широкий класс систем, обладающих необычными физическими свойствами. В течение последних лет многочисленные группы исследователей стремились найти среди этих материалов высокотемпературные сверхпроводники, проводящие и ферромагнитные полимеры и другие материалы с экзотическими свойствами. Важной особенностью этого класса материалов является то, что все они построены из органических молекул, и поэтому существует возможность, варьируя заместители этих молекул или изменяя молекулы мономеров, модифицировать свойства этих материалов. Эта возможность широко используется на практике при создании новых материалов.

Экспериментальному изучению таких веществ как соли Бечгарда, поликацетилен, карбин посвящено большое количество работ. Вместе с тем, теоретическая интерпретация данных эксперимента базируется, в основном, на феноменологических подходах и не позволяет напрямую связать свойства изучаемых систем с параметрами образующих их молекул.

Цель работы состояла в создании теоретического метода описания упорядоченных состояний донорно-акцепторных кристаллов и полимеров с сопряженными связями, который учитывал бы

особенности строения молекул этих систем (для полимеров) и их кристаллической упаковки (для донорно-акцепторных кристаллов). Для достижения поставленной цели были проведены следующие исследования:

- анализ структуры приближения Хартри – Фока для одномерных систем;
- исследование электронной структуры карбина в приближении неограниченного по спину метода Хартри – Фока;
- анализ структуры приближения варьируемых локализованных геминалей для одномерных систем;
- исследование упорядоченных состояний в квазиодномерных системах и оценка критических температур переходов в упорядоченные состояния различных типов.

В результате проведенных исследований получены решения уравнений неограниченного метода Хартри–Фока (метода НХФ) для кумуленов, описываемого при помощи расширенного гамильтониана Хаббарда в π -электронном приближении. Найдены параметры π -электронного гамильтониана для систем, содержащих тройные связи углерод – углерод. Предложены новые типы вариационных функций приближения варьируемых локализованных геминалей (ВЛГ), с помощью которых исследована полная энергия полиена с расширенным гамильтонианом Хаббарда. Найдены корреляционные функции основного состояния полиена в π -электронном приближении для разных функций ВЛГ. Предложен новый метод исследования фазовых переходов в квазиодномерных системах, с помощью которого рассчитаны критические температуры антиферромагнитного и сверхпроводящего переходов в солях Бечгарда в зави-

симости от давления и концентрации дефектов, а также получена оценка температуры Кюри для предложенного в диссертации гипотетического органического ферромагнетика, построенного из полимеров с сопряженными связями специального вида.

Научная и практическая значимость работы.

Параметризация π -электронного приближения распространена на соединения с тройными связями углерод-углерод. Установлен физический смысл различных приближений в методе варьируемых локализованных геминалей (ВЛГ) и получена информация о типе состояний, описываемых этими функциями. Впервые сформулирована теория фазовых переходов в квазиодномерных системах, которая связала электронные параметры молекул этих систем и параметры межмолекулярного взаимодействия с температурами фазовых переходов. Ценность предложенного подхода заключается в том, что для решения задач о фазовых переходах в конкретных системах использованы точные решения модельных задач о фазовых переходах в двумерной модели Изинга и двумерной XY-модели.

На защиту выносятся:

- методика описания упорядоченных состояний разного типа в одномерных системах в приближении неограниченного метода Харти - Фока (НХФ).
- расчет электронной структуры карбина и полуэмпирические параметры π -электронного приближения для тройной связи C=C.
- классификация функций приближения варьируемых локализованных геминалей (ВЛГ) и анализ их возможностей при описании и предсказании свойств реальных систем.
- метод исследования фазовых переходов в квазиодномерных

системах и оценка критических температур перехода в упорядоченные состояния в солях Бечгарда (T_{MTSF})_zX,

– объяснение фазовой диаграммы (температура, давление), солей Бечгарда.

– оценка критической температуры для модельного органического ферромагнетика, построенного из полиацетилена со свободно-радикальными заместителями.

Структура и объем диссертации: диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка цитируемой литературы (94 наименования). Она изложена на III страницах машинописного текста, и содержит 7 рисунков.

Содержание диссертации.

Во введении обоснована актуальность и сформулирована цель проведенных исследований.

В главе I дан обзор литературы по современному состоянию расчетов электронного строения одномерных систем и полимеров с сопряженными связями и методам описания дальнего порядка в квазиодномерных системах.

В главе 2 описана методика расчетов электронного строения одномерных систем в неограниченном по спину приближении Хартри – Фока с учетом электрон-электронного взаимодействия.

В главе 3 приведены и обсуждены результаты расчетов электронного строения кумулена, состоящего из цепочек атомов углерода $(C=C=C)_n$ или $(C=C-C)_n$, в π -электронном приближении и проведен анализ и уточнение параметров полуэмпирических расчетов для соединений, содержащих тройные связи углерод – уг-

лерод.

В главе 4 предложены различные типы вариационных волновых функций приближения варьируемых локализованных геминалей (ВЛГ) и обсуждены их возможности при описании различных свойств одномерных систем (альтернирование длин связей, спиральные волны и т.п.), вычислены корреляционные функции основного состояния и приведены результаты расчета основного состояния одномерной системы электронов, описываемой расширенным гамильтонианом Хаббарда, с некоторыми функциями ВЛГ.

В главе 5 предложен новый метод описания фазовых переходов в квазиодномерных системах с использованием теории возмущений второго порядка по параметру резонансного взаимодействия между конечными фрагментами одномерных цепочек и сведением задачи о взаимодействии двумерной системы фрагментов конечной длины к известным задачам на решетке (модель Изинга, XY-модель). Выполнены расчеты критической температуры антиферромагнитных и сверхпроводящих переходов в солях Бечгарда в зависимости от давления и концентрации дефектов, которые разбивают цепочки молекул на конечные фрагменты. Проведена оценка температуры Кюри для модели гипотетического органического ферромагнетика, построенного из полимеров с сопряженными связями специального вида.

ГЛАВА I. МЕТОДЫ РАСЧЕТА ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ОДНОМЕРНЫХ СИСТЕМ И УПОРЯДОЧЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ.

В теории квазиодномерных систем к настоящему времени сформировались две группы задач. К первой группе можно отнести задачи об изолированных одномерных системах, связанные со все более точным учетом эффектов корреляции электронов, которые, как известно, играют важную роль при описании свойств именно одномерных систем. В процессе исследований в этой области были установлены важные закономерности. Они касаются, в основном, оптических свойств квазиодномерных систем, которые определяются, прежде всего, электронным строением отдельной одномерной подсистемы, входящей в состав квазиодномерного материала. Вторая группа задач связана с проблемой описания фазовых переходов в квазиодномерных материалах. Одномерные модели, хорошо описывающие спектральные свойства квазиодномерных систем, заведомо неприменимы для описания фазовых переходов, поскольку в одномерных системах фазовые переходы отсутствуют, и сама проблема фазовых переходов в квазиодномерной системе оказывается связанной исключительно со взаимодействием между составляющими ее одномерными подсистемами.

I.I Методы расчета электронной структуры одномерных систем.

Для расчета электронной структуры и свойств одномерных систем обычно применяются стандартные методы теории твердого

тела. Общим для всех этих методов является то, что все они в том или ином виде реализуют ограниченное по спину приближение Хартри - Фока (ОХФ). Анализ результатов простейшего из этих методов - метода Хюкеля - в применении к одномерному решеточному газу электронов показывает, что применение метода ОХФ приводит к ошибочному результату: бесконечный полиен (одномерная система с одним π -электроном на атом) должен быть металлом, поскольку щель ΔE в одноэлектронном спектре, полученная по методу Хюкеля, стремится к нулю как $1/N$.

Оказывается, однако, что одномерный металл с плотностью электронов ρ неустойчив по отношению к деформации, с волновым вектором $2k_F = \pi\rho$. При смещении атомов из положений равновесия в одноэлектронном спектре открывается щель, не убывающая с ростом N . Это утверждение известно как теорема Пайерлса [1].

Теорема Пайерлса является частным случаем более общего утверждения о том, что при наличии какого-либо взаимодействия однородное основное состояние одномерного решеточного электронного газа становится неустойчивым по отношению к возмущению с волновым вектором $2k_F$ [2]. Такое поведение связано с видом спектра возбуждений одномерного идеального решеточного газа электронов. В случае идеального газа электронов (без учета взаимодействия) существует возбуждение с квазимпульсом $2k_F$, имеющее нулевую энергию, что приводит к возникновению расходности при попытке учесть любое взаимодействие, имеющее ненулевой матричный элемент между функциями основного состояния и данного возбужденного состояния с квазимпульсом $2k_F$ в рамках обычной теории возмущений. Учет такого взаимо-

действия при помощи метода самосогласованного поля (ССП) с использованием одноэлектронных функций в виде линейных комбинаций блоховских функций с квазимпульсами, отличающимися на $2k_F$, приводит к открытию щели при произвольно слабом взаимодействии независимо от его (взаимодействия) природы.

Помимо взаимодействия с фононами, которое приводит к возникновению щели в классической формулировке теоремы Пайерлса, учет притяжения или отталкивания электронов (даже в простейшем случае одноцентрового отталкивания электронов на одном атоме, в так называемой модели с гамильтонианом Хаббарда) в случае полинена также приводит к возникновению состояний с удвоенным периодом (в полинене $\rho = 1$ и $2k_F = \pi$) по сравнению с периодом исходной решетки (состояния с зарядовыми и спиновыми волнами соответственно) [3,4]. Учет возможности понижения симметрии основного хартри - фоковского состояния по сравнению с симметрией гамильтониана системы приводит к так называемому неограниченному методу Хартри - Фока (НХФ). В случае спиновых волн этот метод соответствует приближению "разные орбитали для разных спинов" (POPC). Причина, по которой метод НХФ дает более низкую энергию для гамильтониана Хаббарда с отталкиванием электронов состоит в том, что метод НХФ позволяет частично учесть кулоновскую коореляцию электронов. Действительно, в основном состоянии полинена в приближении НХФ в модели с гамильтонианом Хаббарда электроны с разными проекциями спинов σ избегают друг друга (плотность электрона на атоме с номером n равна $1/2 + 2\sigma(-1)^n \delta$, где δ - параметр метода НХФ, а $\sigma = \pm 1/2$), что приводит к снижению полной энергии системы по сравнению с основным состоянием ОХФ, в

котором электронная плотность на атоме не зависит от проекции спина.

К недостаткам метода НХФ следует отнести то, что он предсказывает наличие ненулевой спиновой плотности в основном состоянии полиэна в модели с гамильтонианом Хаббарда с отталкиванием электронов.

Наличие ненулевой спиновой плотности связано с тем, что при построении основного состояния в приближении НХФ со спиновой волной нарушается спиновая симметрия, и в результате функция основного состояния не является собственной функцией оператора S^2 . Проектирование основного состояния приближения НХФ на подпространство функций с полным спином $S = 0$ приводит к тому, что в спроектированном состоянии спиновая плотность на всех узлах равна нулю [5-7]. Это значит, что ненулевая спиновая плотность, получающаяся в рамках метода НХФ, является артефактом метода. Вместе с тем при проектировании сохраняется неубывающий спиновый коррелятор (парная корреляционная функция)

$$\lim_{|n-n'| \rightarrow \infty} \langle S_z(n)S_z(n') \rangle = (-1)^{(n-n')} \delta^z$$

Т.е. в спроектированном на подпространство $S = 0$ основном состоянии приближения НХФ имеется антиферромагнитный дальний порядок. Для других типов упорядочения будут существовать другие неубывающие корреляторы. Вместе с тем, метод НХФ (как и все самосогласованные методы) не может правильно описать весь спектр возбуждений одномерной системы. В рамках этого метода не появляются бесщелевые возбуждения, разрушающие дальний порядок, как это должно быть в одномерной системе, и как это получается в точно решаемых моделях (таких как модель Латтин-

джера [8]) или в более точных методах описания основного состояния (см. обзор [9]). Отсутствие бесщелевых возбуждений в методе НХФ приводит к неправильной температурной зависимости восприимчивостей – в рамках методов НХФ они расходятся при конечной (ненулевой) температуре, тогда как в точном решении восприимчивость одномерной системы расходится только при $T = 0$ К. Кроме того, метод НХФ, по-видимому, неправильно описывает характер расходности восприимчивостей в основном состоянии одномерной системы. В приближении НХФ антиферромагнитная восприимчивость пропорциональна размеру системы N , тогда как в точном решении она расходится как $\ln N$ [10,11].

Наличие спинового дальнего порядка в основном состоянии полиена в течение длительного времени воспринималось как некоторая аномалия, поскольку, как казалось, противоречило классической формулировке теоремы Пайерлса [1], которая предсказывала наличие связевого порядка (состояний с волнами порядков связей (ВПС)) в основном состоянии полиена. Предполагалось, в частности, что более точный учет кулоновской корреляции приведет к более низкой энергии, чем это дает метод НХФ с состояниями типа спиновой волны, и одновременно такое состояние будет иметь альтернирующие порядки связи. В работе [12] был предложен новый тип вариационной волновой функции (варьируемые локализованные геминалы (ВЛГ)) для одномерного металла, который давал для полиена более низкую энергию, чем функция метода НХФ. Кроме того спиновый коррелятор $\langle S_z(n)S_z(n') \rangle$, вычисленный с функцией метода ВЛГ, убывал как $(n-n')^{-2}$, т.е. в основном состоянии с функцией типа [12] антиферромагнитный дальний порядок отсутствовал. Однако, как будет показано в 4-й главе,

волновая функция, предложенная в [12], представляет собой частный случай функции из более широкого класса вариационных функций. Различные типы функций из этого класса приводят к разным неубывающим корреляторам, то есть допускают разные типы дальнего порядка в основном состоянии полиона (в том числе и антиферромагнитное упорядочение).

Таким образом, оказывается, что состояние с альтернирующими порядками связи не является выделенным по сравнению с другими состояниями с дальним порядком в одномерных системах. Более того, сохраняется надежда, что среди состояний нового типа наименьшей энергией будет обладать состояние с антиферромагнитным дальним порядком.

I.2 Методы учета квазиодномерности.

Экспериментальное обнаружение разнообразных типов упорядоченных состояний в квазиодномерных материалах при низких температурах [13-15] естественно ставит вопрос о роли эффектов межцепочечного взаимодействия в таких материалах. Чисто одномерные модели, применявшиеся при обсуждении их свойств, оказываются неспособными объяснить наличие упорядоченных состояний в солях Бечгарда и других донорно-акцепторных кристаллах.

Поскольку в одномерных системах дальний порядок при отличных от нуля температурах невозможен [16], необходимо было учесть взаимодействие между одномерными цепочками, составляющими квазиодномерный материал. В ранних феноменологических теориях [17,18] (см. также [19-21] и обзор [22]) модели квазиодномерных систем строились на основе моделей длинных нитей

(имеющих конечную макроскопическую толщину [17]), связанных резонансным взаимодействием. Как отмечено в [17,18], в одномерной системе флуктуации фазы параметра порядка разрушают дальний порядок, но ближний порядок на некотором расстоянии r_C , зависящем от температуры, существует. С понижением температуры длина r_C растет, а вместе с ней растет и вероятность перескока электрона с нити на нить на длине r_C . Система становится трехмерной (или двумерной), и в ней происходит переход в упорядоченное состояние при тех температурах, когда вероятность перескока станет достаточно большой. В [17-21] была получена качественно правильная зависимость критической температуры перехода в упорядоченное состояние от величины резонансного взаимодействия между нитями: при обращении резонансного взаимодействия в нуль критическая температура тоже обращается в нуль. Однако, в перечисленных теориях параметры электронной структуры и взаимодействия между цепочками вводились феноменологически, что приводило только к качественному описанию экспериментальных ситуаций. Кроме того в этих работах состояние каждой одномерной цепочки описывалось в приближении Гинзбурга – Ландау, т.е. неявно предполагалось, что цепочка имеет конечную макроскопическую толщину. Это приводит к тому, что результаты этих работ не могут быть прямо сопоставлены с экспериментальными характеристиками квазидимерных материалов, поскольку в последних одномерная система (стопка молекул) имеет толщину порядка одной молекулы, и применимость приближения Гинзбурга – Ландау к описанию такой стопки весьма сомнительна.

Методы самосогласованного поля (ССП), если их применить

к сильно анизотропной системе, какими являются квазиодномерные системы, приводит к картине сильно анизотропных трехмерных (или двумерных, если рассматривается один слой молекул) зон. Недостатком этого метода является то, что в пределе слабого резонансного межцепочечного взаимодействия мы приходим к приближению ССП для одномерной системы, которое не может правильно описать упорядоченные состояния при конечных температурах. В рамках метода ССП получены физически абсурдные результаты (см. например работы [23,24]), где температура перехода в упорядоченное состояние при нулевом межцепочечном взаимодействии (т.е. в изолированной цепочке) остается конечной. Как указывалось в [22], трудность здесь связана, по-видимому, с тем, что существует критическое значение параметра анизотропии $t_{\perp}/t_{\parallel} \approx 0.10$, ниже которого приближение ССП к квазиодномерной системе неприменимо. В реальных системах (таких как соли Беч-гарда) значение параметра анизотропии составляет несколько сотых, т.е. метод ССП к ним неприменим.

Для учета слабых межцепочечных взаимодействий в работах [18,25,26] применялась теория возмущений по малому параметру межцепочечного взаимодействия. В работах [19,25] было показано, каким образом в случае сильного межэлектронного взаимодействия в одномерном проводнике свести задачу об антиферромагнитном или сверхпроводящем переходе к задаче на двумерной изинговской решетке. В работе [26] было показано, что для системы одномерных цепочек с электрон-электронным отталкиванием, связанных между собой при помощи резонансного взаимодействия, существует переход в антиферромагнитное состояние при конечной температуре, а также в рамках теории возмущений

найдена связь между температурой перехода и электронными параметрами системы. Применение теории возмущений по межцепочечным взаимодействиям позволяет правильно описать предел слабого межцепочечного взаимодействия: критическая температура обращается в нуль при нулевом взаимодействии между цепочками.

Причину возникновения различия между результатами теории возмущений и метода ССП можно понять, если сопоставить между собой электронные конфигурации, взаимодействие между которыми эти методы учитывают. Можно показать, что в методе ССП учтены все конфигурации с переносом любого числа электронов (1,2, и т.д.) с данной цепочки на любую другую. Вес этих конфигураций сильно переоценен и не зависит от того, на какие цепочки происходит перенос. Этот недостаток метода ССП (переоценка вклада конфигураций с переносом заряда) был известен уже на примере молекулы H_2 . Вид функции основного состояния кристалла в приближении ССП предопределен свойствами симметрии кристалла, а именно, тем что коэффициенты разложения функции основного состояния кристалла по функциям отдельных цепочек имеют одинаковую абсолютную величину на всех цепочках в силу требования трансляционной инвариантности. Такая картина, очевидно, не может быть правильной при произвольной величине параметра межцепочечного взаимодействия (произвольной ширине зоны в поперечном направлении). При очень малых параметрах межцепочечного взаимодействия конфигурации с большим переносом заряда будут невыгодны по энергии и не дадут приписываемого им методом ССП, вклада в основное состояние системы.

В рамках метода теории возмущений по межцепочечным вза-

имодействиям при построении основного состояния, напротив, учитываются только конфигурации с переносом одного электрона между соседними цепочками, причем вклад каждой из учитываемых конфигураций зависит от ее энергии [27]. Такой набор конфигураций представляется более предпочтительным именно в пределе слабого межцепочечного взаимодействия.

Таким образом, мы приходим к выводу, что в рамках метода теории возмущений получается более правильное (по сравнению с методом ССП) описание упорядочения в квазиодномерных системах. Используя этот метод, авторы [25,26] получают приближенные корреляционные функции двумерной или трехмерной системы, имея в качестве нулевого приближения корреляционные функции одномерной системы. Вместе с тем метод теории возмущений, исходящий из точных корреляционных функций одномерных систем, не вполне правильно отражает ситуацию, существующую в реальных объектах, в которых присутствуют дефекты различной природы. Учет этих дефектов как возмущений допустим только в том случае, когда соответствующие энергии взаимодействия малы. Это, например, возможно в тех случаях, когда рассматривается движение электрона в стопке молекул TMTSF в кристалле соли Бечгарда $(TMTSF)_2X$, а дефект состоит, скажем, в случайному смещении аниона X из положения равновесия. Такой дефект может приводить к рассеянию электрона как "вперед" так и "назад" [22]. Однако, в квазиодномерных материалах возможны дефекты иной природы: например, разрыв сплошной цепи сопряжения в полиацетилене или вакансия в стопке молекул TMTSF в солях Бечгарда. Дефекты такого рода, скорее всего, представляют собой непреодолимое препятствие движению электронов; рассеяние

"вперед" на них невозможно, а рассеяние "назад" происходит с единичной вероятностью. Такие дефекты разбивают бесконечную систему на фрагменты конечной длины, между которыми нет перескока электронов. Рассматривать такие дефекты с точки зрения теории возмущений, используя в качестве нулевого приближения описание электронов бесконечной бездефектной цепочки, вряд ли правильно. Такой способ действия заимствован из теории трехмерных (и двумерных) систем. Вместе с тем, хорошо известно, что дефекты в одномерных системах играют более радикальную роль, чем в случае трехмерных и двумерных систем. Поэтому представляется разумным принять в качестве нулевого приближения описание электронов локализованных на созданных дефектами конечных фрагментах. Квазиодномерная система при таком подходе моделируется не совокупностью взаимодействующих одномерных систем, а набором созданных дефектами взаимодействующих фрагментов конечной (быть может и достаточно большой) длины. Такой точки зрения мы будем придерживаться в 5-й главе при описании фазовых переходов в квазиодномерных материалах.

Сами фрагменты, созданные дефектами, можно описывать в более простом приближении, чем то, которое требуется для правильного описания спектра возбуждений (и корреляционных функций) бесконечной одномерной системы взаимодействующих электронов. В отличие от бесконечной системы, в которой существуют бесщелевые возбуждения, в конечной системе все возбужденные состояния отделены энергетической щелью от основного. Это позволяет использовать для описания состояния отдельного фрагмента метод НХФ.

ГЛАВА 2. ОБЩИЕ ФОРМУЛЫ ДЛЯ НЕОГРАНИЧЕННОГО
МЕТОДА ХАРТРИ – ФОКА С НАРУШЕНИЕМ СИММЕТРИИ
ТИПА УДВОЕНИЯ ПЕРИОДА.

К настоящему времени достигнуты большие успехи в теоретическом описании электронной структуры одномерных систем [3, 4]. В рамках метода самосогласованного поля (ССП) был проведен анализ различных типов взаимодействия электронов одномерной системы. Было показано, что в рамках неограниченного метода Хартри–Фока (НХФ) любые типы взаимодействия (электрон–фонное, электрон–электронное отталкивание, электрон–электронное притяжение) приводят к появлению щели в спектре одноэлектронных состояний одномерной системы. Этот результат метода НХФ согласуется с экспериментальными данными по оптическим спектрам полиенов. Как уже отмечалось в I-й главе, открытие щели в одноэлектронном спектре одномерного решеточного газа сопровождается появлением отличного от нуля параметра порядка, каким может быть спиновая плотность на атоме, заряд на атоме или разность π -электронных порядков связи для двух соседних связей. Природа щели (т. е. связь ее с тем или иным параметром порядка) в спектре одноэлектронных возбуждений полиена служила предметом длительных дискуссий (см. [3]) о типе дальнего порядка в основном состоянии полиена. Как уже было сказано в I-й главе, наличие волн спиновой или зарядовой плотности, или волн порядков связей является артефактом метода ССП, поскольку проектироване решения метода НХФ на подпространство функций с правильной полной симметрией приводит к исчезновению щели в спектре.

дит к исчезновению спиновой плотности [5-7], заряда на атоме или неравенства длин связей. Однако, в рамках принятого приближения отличие того или иного параметра порядка от нуля автоматически приводит к возникновению соответствующего неубывающего с расстоянием парного коррелятора операторов спиновой плотности на атоме, или зарядов на атоме и.т.д. Неубывающий парный коррелятор сохраняется при проектировании решения НХФ на подпространство функций с правильной полной симметрией, что свидетельствует о наличии дальнего порядка того или иного типа в основном состоянии полиена. Таким образом, наличие ненулевого параметра порядка для одномерной системы в методе НХФ однозначно соответствует существование некоторого неубывающего с расстоянием парного коррелятора. В этой главе мы постоянно будем пользоваться этим однозначным соответствием для определения типа упорядочения π -электронов полиена в основном состоянии приближения НХФ.

В настоящей главе мы представим общие формулы для различных типов упорядочения, возникающих в одномерной решеточной системе электронов с электрон-электронным взаимодействием в рамках метода НХФ. Кроме того мы рассмотрим задачу о возникновении упорядоченного состояния в молекуле полиена с заместителями, в качестве которых мы рассмотрим свободные радикалы. Это приведет к возникновению ферромагнитного упорядочения электронов в заместителях полиеновой цепи.

2.I Одноэлектронная матрица плотности одномерного решеточного электронного газа с нарушением симметрии типа удвоения периода.

В этом параграфе мы найдем явное выражение для волновой функции одномерной решеточной системы электронов с единичной плотностью (полиен) в приближении НХФ (молекулярные орбитали метода НХФ) с периодом решений, удвоенным по сравнению с периодом исходной решетки.

Для получения в рамках единого подхода состояний различных типов представим волновую функцию одномерного решеточного электронного газа в виде произведения операторов рождения электронов на молекулярных орбиталях (МО) – линейных комбинациях плоских волн, квазимпульсы которых отличаются на $2k_F$. Такой выбор вида МО позволяет учесть взаимодействие основного состояния электронного газа в приближении ОХФ с возбуждениями с квазимпульсом $2k_F$, приводящими к расходимостям при учете взаимодействия в рамках теории возмущений (см. главу I.).

Рассмотрим для определенности циклический полиен $(\text{CH})_N$ (N – четное число) в π -электронном приближении. Электронная функция приближения НХФ в представлении вторичного квантования имеет вид [4]:

$$\Phi = \prod_{|k| < k_F} f_{k\sigma}^+ |0\rangle, \quad (2.1)$$

где

$$k = 2\pi j/N, \quad -N/2 < j < N/2,$$

$$k_F = \pi/2, \quad \sigma = \pm 1/2$$

Заполненным МО отвечают операторы:

$$f_{k\sigma} = x_{k\sigma} a_{k\sigma} + y_{k\sigma} a_{k\sigma}^*, \quad k = k + 2k_F \quad (2.2)$$

а свободным МО операторы:

$$\bar{f}_{k\sigma} = -y_{k\sigma}^* a_{k\sigma} + x_{k\sigma}^* a_{k\sigma} \quad (2.3)$$

Здесь $a_{k\sigma}$ – оператор уничтожения электрона в состоянии с квазимпульсом k и проекцией спина σ :

$$a_{k\sigma} = 1/\sqrt{N} \sum_n \exp(-ikn) c_{n\sigma}, \quad (2.4)$$

где $c_{n\sigma}$ – оператор уничтожения электрона с проекцией спина σ на $2p_z$ – атомной орбитали (AO) атома с номером n . Коэффициенты $x_{k\sigma}$ и $y_{k\sigma}$ являются элементами матрицы унитарного преобразования, связывающего базис функций $(f_{k\sigma}, \bar{f}_{k\sigma})$ с базисом $(a_{k\sigma}, a_{k\sigma}^*)$ и удовлетворяют условию:

$$|x_{k\sigma}|^2 + |y_{k\sigma}|^2 = 1.$$

Без потери общности коэффициенты $x_{k\sigma}$ и $y_{k\sigma}$ можно выразить через действительные параметры $\theta_{k\sigma}$ и $\phi_{k\sigma}$:

$$x_{k\sigma} = \cos \theta_{k\sigma}, \quad y_{k\sigma} = \sin \theta_{k\sigma} \exp(i\phi_{k\sigma}).$$

Операторы $f_{k\sigma}$ и $c_{n\sigma}$ связаны соотношением:

$$f_{k\sigma} = 1/\sqrt{N} \sum_n (x_{k\sigma} + (-1)^n y_{k\sigma}) \exp(ikn) c_{n\sigma} \quad (2.5)$$

$$c_{n\sigma} = 1/\sqrt{N} \sum_k \exp(-ikn) [(x_k + 2\sigma(-1)^n y_k) f_{k\sigma} + ((-1)^n x_k - 2\sigma y_k) \bar{f}_{k\sigma}]$$

Теперь мы можем вычислить элементы одночастичной матри-

цы плотности (МП) в узельном представлении. Положим

$$\langle c_{n\sigma}^+ c_{m\sigma} \rangle = \langle \Phi | c_{n\sigma}^+ c_{m\sigma} | \Phi \rangle ,$$

где Φ определено формулой (1). В результате имеем:

$$\langle c_{n\sigma}^+ c_{n\sigma} \rangle = 1/2 + (-1)^n / N \sum_k (y_{k\sigma}^* x_{k\sigma} + x_{k\sigma}^* y_{k\sigma})$$

$$\begin{aligned} \langle c_{n\sigma}^+ c_{m\sigma} \rangle &= 1/N \sum_k \exp(ik(m-n)) [|x_{k\sigma}|^2 - |y_{k\sigma}|^2] \\ &\quad - (-1)^n (y_{k\sigma}^* x_{k\sigma} - x_{k\sigma}^* y_{k\sigma}). \end{aligned} \quad (2.6)$$

Здесь предполагается, что суммы по k ограничены условием:

$$|k| < k_F.$$

Мы видим, что матричные элементы МП (6) принимают одно из двух возможных значений (альтернируют) в зависимости от того четным или нечетным является номер n . Предположив, что элементы МП вещественны, из (5) и (6) получим, что

$$\theta_{-k\sigma} = \theta_{k\sigma} \text{ и } \Phi_{-k\sigma} = -\Phi_{k\sigma}.$$

Определим параметры МП

$$\begin{aligned} \delta_\sigma &= 1/N \sum_k \sin 2\theta_{k\sigma} \cos \phi_{k\sigma} \\ P_\sigma &= 1/N \sum_k \cos k \cos 2\theta_{k\sigma} \\ \Delta_\sigma &= 1/N \sum_k \sin k \sin 2\theta_{k\sigma} \sin \phi_{k\sigma} \end{aligned} \quad (2.7)$$

В результате имеем:

$$\langle c_{n\sigma}^+ c_{n\sigma} \rangle = 1/2 + (-1)^n \delta_\sigma \quad (2.8)$$

$$\langle c_{n\sigma}^+ c_{n+1\sigma} \rangle = P_\sigma + (-1)^n \Delta_\sigma$$

Сопоставив формулы (6) и (7), приходим к выводу, что чистым состояниям с волнами диагональных матричных элементов (зарядовые или спиновые волны) отвечает значение $\Phi_{k\sigma} = 0$ для всех k и σ . Чистым состояниям с альтернирующими порядками связей соответствует значение $\Phi_{k\sigma} = \pi/2$ для $k > 0$. Величины δ_σ и Δ_σ

представляют собой ни что иное, как параметры порядка для одномерного решеточного электронного газа. Параметры порядка, как мы видим, связаны со свойствами симметрии параметров МО $\Phi_{K\sigma}$ и $\theta_{K\sigma}$. Условия самосогласования, рассматриваемые в следующем параграфе, устанавливают связь $\Phi_{K\sigma}$ и $\theta_{K\sigma}$ с величинами и знаками параметров порядка.

2.2 Условия самосогласования для полиена, описываемого в модели с расширенным гамильтонианом Хаббарда.

Рассмотрим расширенный гамильтониан Хаббарда для циклического полиена с одинаковыми длинами связей С-С. В отличие от простого гамильтониана Хаббарда, учитывающего взаимодействие электронов только на одной АО, в расширенном гамильтониане Хаббарда учтено также взаимодействие электронов на соседних атомах и притяжение электронов к остовам соседних атомов. Эти взаимодействия описываются параметром γ_1 . Расширенный гамильтониан Хаббарда для полиена имеет вид:

$$\begin{aligned} H = & - \alpha \sum_{n,\sigma} c_{n\sigma}^+ c_{n\sigma} \\ & - \beta \sum_{n,\sigma} (c_{n\sigma}^+ c_{n+1\sigma} + c_{n+1\sigma}^+ c_{n\sigma}) \\ & + \gamma_0 / 2 \sum_{n,\sigma} c_{n\sigma}^+ c_{n\sigma} c_{n-\sigma}^+ c_{n-\sigma} \\ & + \gamma_1 \sum_{\sigma,n} c_{n\sigma}^+ c_{n\sigma} (c_{n+1\sigma}^+, c_{n+1\sigma}, + c_{n-1\sigma}^+, c_{n-1\sigma},) \quad (2.9) \\ & - 2\gamma_1 \sum_{n,\sigma} c_{n\sigma}^+ c_{n\sigma} + N\gamma_1 \end{aligned}$$

Здесь α - кулоновский интеграл, β - резонансный интеграл, γ_0 и γ_1 - параметры кулоновского взаимодействия электронов на одном

и на соседних атомах углерода. Для получения основного состояния гамильтониана (9) в приближении НХФ, следуя [28], воспользуемся методом уравнений движения. В представлении Гейзенберга для оператора уничтожения имеем уравнение

$$i\partial c_{n\sigma}/\partial t = [c_{n\sigma}, H],$$

где $[a, b]$ – коммутатор операторов a и b . Применяя антикоммутационные соотношения для фермиевых операторов, получим уравнения движения для операторов $c_{n\sigma}$:

$$\begin{aligned} i\partial c_{n\sigma}/\partial t = & - \beta(c_{n+1\sigma} + c_{n-1\sigma}) + \gamma_0 c_{n-\sigma}^+ c_{n-\sigma} c_{n\sigma} + \\ & + \gamma_1 \sum_{\sigma} (c_{n+1\sigma}^+ c_{n+1\sigma} + c_{n-1\sigma}^+ c_{n-1\sigma}) c_{n\sigma} \quad (2.10) \\ & - 2\gamma_1 c_{n\sigma} \end{aligned}$$

Приближение Хартри-Фока состоит в линеаризации этих уравнений, которая проводится заменой произведений трех операторов на следующую комбинацию:

$$c_1^+ c_2 c_3 \rightarrow \langle c_1^+ c_2 \rangle c_3 - \langle c_1^+ c_3 \rangle c_2.$$

Средние $\langle \dots \rangle$, как и в (6), вычислены с волновой функцией исходного основного состояния. Предположим, что средние по основному состоянию удовлетворяют условию:

$$\langle c_{1\sigma}^+ c_{2-\sigma} \rangle = 0.$$

Уравнения движения после линеаризации (с учетом соотношений для средних по основному состоянию) принимают вид:

$$\begin{aligned} i\partial c_{n\sigma}/\partial t = & - \alpha c_{n\sigma} - \beta(c_{n+1\sigma} + c_{n-1\sigma}) \\ & + \gamma_0 \langle c_{n-\sigma}^+ c_{n-\sigma} \rangle c_{n\sigma} \\ & + \gamma_1 \sum_{\sigma} (\langle c_{n+1\sigma}^+ c_{n+1\sigma} \rangle + \langle c_{n-1\sigma}^+ c_{n-1\sigma} \rangle) c_{n\sigma} \quad (2.11) \\ & - \gamma_1 (\langle c_{n+1\sigma}^+ c_{n\sigma} \rangle c_{n+1\sigma} + \langle c_{n-1\sigma}^+ c_{n\sigma} \rangle c_{n-1\sigma}) \\ & - 2\gamma_1 c_{n\sigma} \end{aligned}$$

Мы хотим найти основное состояние приближения НХФ, имеющее удвоенный период по сравнению с периодом решетки. Поэтому мы должны подставить в уравнения (11) значения средних (8). После этой подстановки уравнения движения примут вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_{n\sigma}}{\partial t} = & -\alpha c_{n\sigma} - \beta(c_{n+1\sigma} + c_{n-1\sigma}) \\ & + \gamma_0 (1/2 + (-1)^n \delta_{-\sigma}) c_{n\sigma} \\ & - 2\gamma_1 (-1)^n (\delta_\alpha + \delta_\beta) c_{n\sigma} \\ & - \gamma_1 P_\sigma (c_{n+1\sigma} + c_{n-1\sigma}) \\ & - \gamma_1 (-1)^n \Delta_\sigma (c_{n-1\sigma} - c_{n+1\sigma}) \\ & - 2\gamma_1 c_{n\sigma} \end{aligned} \quad (2.12)$$

Нижние индексы α и β отвечают положительной и отрицательной проекциям спина, соответственно.

Система из $2N$ линейных уравнений теперь свелась к системе из двух уравнений, которая легко может быть решена. Собственные значения (орбитальные энергии) имеют вид:

$$\epsilon_{KO} = -\alpha + \gamma_0/2 - 2\gamma_1 \pm R_{KO}, \quad (2.13)$$

где

$$R_{KO} = \sqrt{e_\sigma^2 + 4b_\sigma^2 - 4(b_\sigma^2 - d_\sigma^2) \sin 2k}$$

Величины b_σ , e_σ , и d_σ определяются соотношениями :

$$\begin{aligned} e_\sigma &= 2\gamma_1 (\delta_\alpha + \delta_\beta) - \gamma_0 \delta_{-\sigma} \\ b_\sigma &= \beta + \gamma_1 P_\sigma \\ d_\sigma &= \gamma_1 \Delta_\sigma \end{aligned} \quad (2.14)$$

Щель в одноэлектронном спектре равна :

$$\Delta E_\sigma = 2 \sqrt{(e_\sigma^2 + 4d_\sigma^2)} \quad (2.15)$$

Параметры $\theta_{k\sigma}$ и $\Phi_{k\sigma}$, через которые выражаются коэффициенты разложения МО $f_{k\sigma}$ по АО $c_{n\sigma}$, определяются соотношениями:

$$\sin 2\theta_{k\sigma} \cos \Phi_{k\sigma} = e_\sigma / R_{k\sigma} \quad (2.16)$$

$$\sin 2\theta_{k\sigma} \sin \Phi_{k\sigma} = 2d_\sigma \sin k / R_{k\sigma}$$

Подстановка этих значений в выражения (8) приводит к уравнениям самосогласования для элементов МП:

$$\begin{aligned} \delta_\sigma &= e_\sigma K(k_\sigma) / \pi Q_\sigma \\ \Delta_\sigma &= 2d_\sigma D(k_\sigma) / \pi Q_\sigma \\ P_\sigma &= 2b_\sigma (K(k_\sigma) - D(k_\sigma)) / \pi Q_\sigma \end{aligned} \quad (2.17)$$

где K и D – полные эллиптические интегралы первого и третьего рода, соответственно. Величины k_σ и Q_σ определены соотношениями:

$$k_\sigma^2 = \frac{4(b_\sigma^2 - d_\sigma^2)}{4b_\sigma^2 + e_\sigma^2}$$

$$Q_\sigma = \sqrt{(e_\sigma^2 + 4b_\sigma^2)}$$

Система уравнений (17) исследовалась в [29, 29]. Ее решения соответствуют различным типам дальнего порядка в основном состоянии полиена. Тривиальные решения системы (17) $\delta_\sigma = 0$, $\Delta_\sigma = 0$ представляют собой решения метода ОХФ – плоские волны, поскольку в этом случае $x_{k\sigma} = 1$, $y_{k\sigma} = 0$, и никакого нарушения симметрии нет. Решения уравнений самосогласования можно классифицировать по тому, являются ли они решениями чистого типа или нет. К решениям чистых типов мы отнесем те, у которых альтернируют либо только диагональные элементы МП (зарядовые или спиновые волны – ЗВ или СВ), либо только недиагональные элементы МП (волны порядков связи или спиновые волны порядков связи –

ВПС или СВПС). Решения смешанного типа допускают одновременное альтернирование и диагональных и недиагональных элементов МП. Как показано в [29], решения уравнений самосогласования, отвечающие минимуму энергии, всегда представляют собой решения чистых типов, поэтому мы ограничимся только их рассмотрением.

Решения системы (17), соответствующие чистым типам, характеризуются следующими свойствами симметрии для параметров МП:

$$\text{СВ: } \delta_{\sigma} = -\delta_{-\sigma} = \delta, \Delta_{\sigma} = 0, \delta = \gamma_o \Delta k(k)/\pi Q,$$

$$\text{ЗВ: } \delta_{\sigma} = \delta_{-\sigma} = \delta, \Delta_{\sigma} = 0, \delta = (4\gamma_1 - \gamma_o) \Delta k(k)/\pi Q, \quad (2.18)$$

$$\text{ВПС: } \delta_{\sigma} = 0, \Delta_{\sigma} = \Delta_{-\sigma} = \Delta, \Delta = 2\gamma_1 \Delta D(k)/\pi Q,$$

$$\text{СВПС: } \delta_{\sigma} = 0, \Delta_{\sigma} = -\Delta_{-\sigma} = \Delta, \Delta = 2\gamma_1 \Delta D(k)/\pi Q.$$

Таким образом, решение системы уравнений самосогласования для состояния чистого типа сводится к решению одного уравнения для параметра МП $\delta \neq 0$ или $\Delta \neq 0$.

В случае расширенного гамильтониана Хаббарда (9) минимальной энергией обладает, в зависимости от значения параметров γ_o и γ_1 , состояние СВ (при $\gamma_o > 2\gamma_1$) или ЗВ (при $\gamma_o < 2\gamma_1$). Состояние ВПС получается как решение уравнений самосогласования, но его энергия всегда выше, чем энергии состояний с волнами диагональных элементов МП. Энергия состояния СВПС совпадает с энергией состояния ВПС.

2.3 Взаимодействие полиена с парамагнитной примесью.

В настоящем параграфе мы сделаем некоторое отступление от основного направления нашего исследования для того, чтобы

получить оценку энергии взаимодействия полиена с парамагнитным центром. Это понадобится нам для рассмотрения в заключительном параграфе этой главы ферромагнитного состояния полиена со свободнорадикальными заместителями. Кроме того, в этом параграфе мы продемонстрируем простейшее применение метода учета слабого резонансного взаимодействия между отдельными частями системы. Этот метод мы будем применять всегда, когда нам нужно будет учесть слабое взаимодействие.

Пусть циклический полиен, описываемый гамильтонианом Хаббарда (в гамильтониане (9) положить $\gamma_1 = 0$) взаимодействует резонансно с примесью, содержащей один электрон на одной орбитали. Гамильтониан электрона локализованного на примеси:

$$H_p = -W \sum_{\sigma} A_{\sigma}^{\dagger} A_{\sigma} - U A_{\alpha}^{\dagger} A_{\alpha} A_{\beta}^{\dagger} A_{\beta}, \quad (2.19)$$

где A_{σ} – оператор уничтожения электрона на орбитали примеси. Нижние индексы α и β отвечают положительной и отрицательной проекциям спина соответственно. Здесь W – потенциал ионизации неспаренного электрона с орбитали примеси, U – параметр электрон-электронного отталкивания на орбитали примеси. Если примесь взаимодействует с n -тым атомом углерода в полиеновой цепи, то гамильтониан взаимодействия H_I имеет вид:

$$H_I = -\beta_{cp} \sum_{\sigma} (c_{n\sigma}^{\dagger} A_{\sigma} + A_{\sigma}^{\dagger} c_{n\sigma}), \quad (2.20)$$

где β_{cp} – параметр резонансного взаимодействия электрона примеси с электронами полиеновой цепочки.

Если взаимодействие с примесью отсутствует, функцию основного состояния рассматриваемой нами системы можно получить из функции основного состояния полиена, добавив электрон с проекцией спина τ на орбиталь примеси:

$$\Psi_{\tau} = A_{\tau}^+ \Phi \quad (2.21)$$

где Φ – функция (1) основного состояния полиена в приближении НХФ. Энергию взаимодействия полиена и парамагнитной примеси оценим во втором порядке теории возмущений, приняв (21) за функцию нулевого порядка. Для вычисления поправки второго порядка $\Delta E^{(2)}$ выразим гамильтониан взаимодействия H_I через операторы МО полиена в приближении НХФ. Используя соотношения (5), получаем :

$$H_I = -\beta_{cp} \sum_{\sigma} \frac{1}{N} \left\{ \sum_K \exp(-ikn) \times \right. \\ \times [(x_K + 2\sigma(-1)^n y_K) A_{\sigma}^+ f_{K\sigma}^+ + ((-1)^n x_K - 2\sigma y_K) A_{\sigma}^+ \tilde{f}_{K\sigma}] \quad (2.22) \\ \left. + \sum_K \exp(ikn) \times \right. \\ \times [(x_K + 2\sigma(-1)^n y_K) f_{K\sigma}^+ A_{\sigma}^+ + ((-1)^n x_K - 2\sigma y_K) \tilde{f}_{K\sigma}^+ A_{\sigma}^+] \left. \right\}$$

Поправка $\Delta E^{(2)}$ имеет вид:

$$\Delta E^{(2)} = \frac{\beta_{cp}^2}{N} \sum_{|k| < k_F} [1 - 4\tau(-1)^n x_K y_K] \times \\ \times \left[\frac{1}{-\varepsilon(-, k\tau)} + \frac{1}{-\varepsilon(+, k\tau)} \right] \quad (2.23)$$

Здесь $\varepsilon(+, k\sigma)$ – энергия состояния системы, состоящей из невзаимодействующих полиена и примеси, которое получено переносом электрона с проекцией спина σ с парамагнитной примеси на вакантную МО полиена с квазимпульсом k ; $\varepsilon(-, k\sigma)$ – энергия состояния, полученного переносом электрона с проекцией спина $-\sigma$ с занятой МО полиена с квазимпульсом k на орбиталь примеси. Возбужденные состояния, которые входят в выражение для $\Delta E^{(2)}$, представляют собой состояния, получающиеся переносом

электрона с орбитали примеси на вакантную MO полиена или переносом электрона с занятой MO полиена на орбиталь примеси. Выражение для $\Delta E^{(2)}$ имеет два слагаемых, одно из которых не зависит ни от номера атома n , с которым взаимодействует примесь, ни от проекции спина электрона, находящегося на примеси. Эта часть энергии взаимодействия обусловлена делокализацией неспаренного электрона (или дырки) с примеси по полиену. Второй член можно представить как среднее от оператора обменного взаимодействия электронных спинов, локализованных на примеси и на n -том атоме полиена т.е. в виде $K \langle S_z \rangle \langle S_z(n) \rangle$, где усреднение проводится по функциям (21).

Приравнивая, зависящую от проекции спина электрона на примеси, часть $\Delta E^{(2)}$ (23) выражению $K \langle S_z \rangle \langle S_z(n) \rangle$ и полагая, в соответствии с (8),

$$S_z(n) = \sum_{\sigma} \sigma c_{n\sigma}^+ c_{n\sigma}$$

и учитывая (7), получаем для K выражение:

$$K = \frac{\beta_{cp}^2}{N\delta} \sum_{|k| < k_F} \sin 2\theta_k \left[\frac{1}{-\varepsilon(-, k\sigma)} + \frac{1}{-\varepsilon(+, k\sigma)} \right], \quad (2.24)$$

где δ определено соотношениями (18) для состояния СВ полиена, а величины $\sin 2\theta_k$ определены соотношениями (14), (16) и (18). Энергии состояний с переносом заряда мы оценим по формулам: $\varepsilon(+, k\tau) = I_p - A_k$, $\varepsilon(-, k\tau) = I_k - A_p$, где I_p – потенциал ионизации электрона с примеси, A_p – сродство примеси к электрону, I_k – потенциал ионизации электрона с заполненной MO полиена с квазимпульсом k , а A_k – сродство к электрону для вакантной MO полиена с квазимпульсом k . Потенциалы ионизации и сродство к электрону оценим по теореме Купманса, т.е. полу-

жим их равными взятым с обратным знаком орбитальным энергиям (13) заполненных и вакантных МО полиена, соответственно. Подставляя выражения (13) и (16) в (24) и переходя от суммирования к интегрированию получаем выражение для эффективного обменного параметра K .

$$K = \frac{\beta_{\text{ср}}^2 \gamma_o}{\pi(4\beta^2 + \gamma_o^2 \delta^2)} (I(b_1) + I(b_2)), \quad (2.25)$$

где использованы следующие обозначения:

$$I(b) = \int_0^{\pi/2} \frac{d\phi}{\Delta^2(k, \phi) + b\Delta(k, \phi)}$$

$$\Delta(k, \phi) = \sqrt{1 - k^2 \sin^2 \phi}$$

$$b_1 = \frac{W - \alpha + \gamma_o/2}{\sqrt{4\beta^2 + \gamma_o^2 \delta^2}}$$

$$b_2 = \frac{-W + \alpha - \gamma_o/2 + U}{\sqrt{4\beta^2 + \gamma_o^2 \delta^2}},$$

а аргумент функции $\Delta(k, \phi)$ k определен соотношением (17).

2.4 Электронное строение полиена со свободнорадикальными заместителями (СРЗ).

Рассмотрим теперь более сложную чем полиен систему, когда помимо цепочки сопряженных двойных связей в молекуле имеются одинаковые заместители, каждый из которых несет один неспаренный электрон (см. рис. I.1). Согласно теореме Овчинникова [4, 30], полный спин такой системы должен быть равен $N/4$, где N – число атомов углерода в основной цепи. Предположим,

что СРЗ расположены у четных атомов углерода.

Гамильтониан полиеновой цепочки с СРЗ у четных атомов имеет вид:

$$\begin{aligned}
 H = & -\alpha \sum_{n,\sigma} c_{n\sigma}^+ c_{n\sigma} \\
 & - \beta \sum_{n,\sigma} (c_{n\sigma}^+ c_{n+1\sigma} + c_{n+1\sigma}^+ c_{n\sigma}) + \\
 & + \gamma_0 \sum_n c_{n\alpha}^+ c_{n\alpha} c_{n\beta}^+ c_{n\beta} \\
 & - W \sum_{\sigma} \sum_m A_{m\sigma}^+ A_{m\sigma} + U \sum_m A_{m\alpha}^+ A_{m\alpha} A_{m\beta}^+ A_{m\beta} \\
 & + K \sum_z S_z(2m) \bar{S}_z(m)
 \end{aligned} \tag{2.26}$$

где $A_{m\sigma}$ – оператор уничтожения электрона на СРЗ; β – резонансный интеграл между соседними атомами С в полиеновой цепи, γ_0 – параметр отталкивания π -электронов на одной атомной орбитали, α и W – параметры притяжения электронов к атомному остову на цепочке и на СРЗ соответственно, U – параметр отталкивания π -электронов на СРЗ, а K – эффективное обменное взаимодействие π -электронов цепочки с неспаренными электронами СРЗ. Операторы $S_z(m)$ и $\bar{S}_z(m)$ – суть операторы проекции спина электрона π -электронной системы и СРЗ, соответственно. В отличие от гамильтониана (9) здесь не учитывается кулоновское взаимодействие электронов на соседних атомах углерода в полиеновой цепи, поскольку нас будет интересовать только спиновое упорядочение, на которое, как было показано в параграфе 2.2, кулоновское взаимодействие электронов на соседних атомах не оказывает влияния.

Операторы проекции спина имеют вид:

$$S_z(n) = \sum_{\sigma} \sigma c_{n\sigma}^+ c_{n\sigma}, \quad \bar{S}_z(m) = \sum_{\sigma} \sigma A_{m\sigma}^+ A_{m\sigma} \tag{2.26}$$

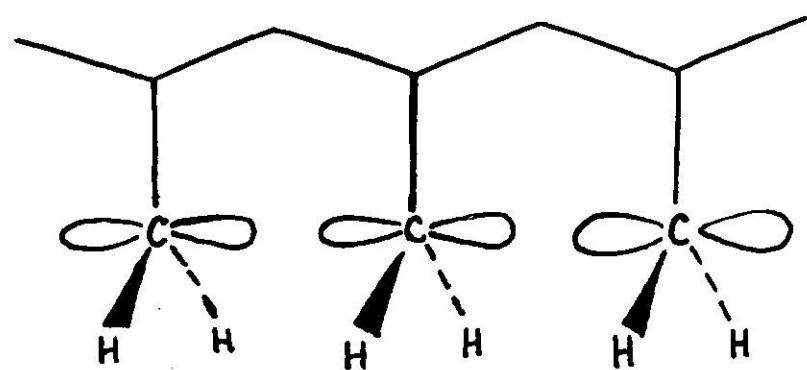


Рис.I.I. Модельная одномерная система, имеющая полный спин, пропорциональный длине.

Для получения основного состояния системы в приближении НХФ применим, как и в параграфе 2.2, метод уравнений движения и получим систему из трех уравнений:

$$\begin{aligned} i\partial c_{2n\sigma}/\partial t = & -\beta(c_{2n+1\sigma} + c_{2n-1\sigma}) + \gamma_0 c_{2n-\sigma}^+ c_{2n-\sigma} c_{2n\sigma} \\ & + (K\sigma/2)c_{2n\sigma}(A_{n\alpha}^+ A_{n\alpha} - A_{n\beta}^+ A_{n\beta}) \end{aligned} \quad (2.27)$$

$$\begin{aligned} i\partial c_{2n+1\sigma}/\partial t = & -\beta(c_{2n+2\sigma} + c_{2n\sigma}) + \gamma_0 c_{2n+1-\sigma}^+ c_{2n+1-\sigma} c_{2n+1\sigma} \\ i\partial A_{n\sigma}/\partial t = & -WA_{n\sigma} + UA_{n-\sigma}^+ A_{n-\sigma} A_{n\sigma} + \\ & +(K\sigma/2)A_{n\sigma}(c_{2n\alpha}^+ c_{2n\alpha} - c_{2n\beta}^+ c_{2n\beta}) \end{aligned}$$

Перейдя к приближению Хартри - Фока, и предположив, что полиномовая цепочка находится в состоянии со спиновой волной, и положив, что спиновые плотности электронов на π -орбиталях имеют вид (7) получим уравнения для собственных одноэлектронных функций:

$$\begin{aligned} i\partial c_{2n\sigma}/\partial t = & -\alpha c_{2n\sigma} - \beta(c_{2n+1\sigma} + c_{2n-1\sigma}) \\ & + \gamma_0(1/2 + \delta_{-\sigma})c_{2n\sigma} + K\sigma \langle S_z(n) \rangle c_{2n\sigma}, \\ i\partial c_{2n+1\sigma}/\partial t = & -\alpha c_{2n+1\sigma} \\ & - \beta(c_{2n+2\sigma} + c_{2n\sigma}) \\ & + \gamma_0(1/2 - \delta_{-\sigma})c_{2n+1\sigma}, \\ i\partial A_{n\sigma}/\partial t = & \varepsilon(\sigma)A_{n\sigma}, \\ \varepsilon(\sigma) = & -W + U\langle A_{n-\sigma}^+ A_{n-\sigma} \rangle + K\sigma/2(\delta_\alpha - \delta_\beta). \end{aligned} \quad (2.28)$$

Энергия электрона на СРЗ $\varepsilon(\sigma)$ зависит от проекции спина. Заполняя электронами состояния с наименьшими энергиями, получим, что все неспаренные электроны СРЗ имеют одну и ту же проекцию спина, а полная проекция спина цепочки с СРЗ пропорциональна числу СРЗ (или длине цепочки) $|S_z| = N/4$. С учетом такого,

наиболее выгодного распределения электронов в СРЗ по орбитам, получаем условия самосогласования для параметра альтернирования спиновой плотности в полиеновой цепи $\delta_\alpha = -\delta_\beta = \delta$:

$$\delta = \frac{\gamma_0 \delta + K/8}{\sqrt{(\gamma_0 \delta + K/8)^2 + 4\beta^2}} \kappa(k), \quad (2.29)$$

где

$$k^2 = \frac{4\beta^2}{(\gamma_0 \delta + K/8)^2 + 4\beta^2}$$

Щель в одноэлектронном спектре π -электронной системы имеет вид:

$$\Delta E = 2\gamma_0 \delta + K/4$$

В отличие от случая полиена здесь отсутствует решение $\delta = 0$.

Полная волновая функция фрагмента с СРЗ имеет вид:

$$\Phi = \prod_n A_{n-S/2}^+ \prod_k f_{k\beta}^+ f_{ka}^+ |0\rangle,$$

где

$$f_{k\sigma} = \cos \theta_k a_{k\sigma} + 2S \sin \theta_k a_{\bar{k}\sigma}, \quad (2.30)$$

$$\sin 2\theta_k = \frac{\gamma_0 \delta + K/8}{\sqrt{(\gamma_0 \delta + K/8)^2 + 4\beta^2 \cos^2 k}}$$

Здесь $S = \pm 1$ – фазовый множитель, а параметр $\delta > 0$ определяется из уравнений (29).

* * *

*

В настоящей главе мы воспроизвели общие формулы метода НХФ для одномерного решеточного газа электронов с двухчастичным взаимодействием. Мы воспроизвели также условия самосогласования, приводящие к упорядоченным состояниям одномерного газа с различными параметрами порядка. Кроме того,

мы получили описание ферромагнитного состояния в полиеновой цепочке с СРЗ в приближении НХФ. Полученные результаты будут использованы нами в последующих главах при описании электронного строения кумулена, при построении новых типов волновых функций для полиена или одномерного решеточного электронного газа и при описании фазовых переходов в квазиодномерных системах.

§

ГЛАВА 3. ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ КУМУЛЕНЫ В НЕОГРАНИЧЕННОМ ПРИБЛИЖЕНИИ ХАРТРИ - ФОКА.

В последнее время получены различные новые аллотропические модификации углерода. Многие из них (см. [31,32]) рассматриваются как кристаллы, состоящие из цепочек атомов углерода разной длины. В ряде случаев (см. [32]) различия между модификациями связываются с различием полинновой ($(-\text{C}\equiv)_N$) и кумуленовой ($(=\text{C}=)_N$) структур, хотя такая интерпретация и не является однозначной.

В литературе [33-42] имеются противоречивые высказывания о природе основного состояния карбина. Они основаны на расчетах электронного строения карбина при $N = \infty$ в различных приближениях. Расчеты [33 – 36] в π -электронном приближении в рамках ограниченного метода Хартри-Фока с использованием заниженного значения электрон-фононного взаимодействия приводят к выводу об отсутствии альтернирования длин связей в основном состоянии карбина. К такому же выводу пришли авторы [37] рассмотревшие карбин в приближении НХФ с учетом отталкивания электронов, расположенных на одном атоме углерода. Однако, расчеты, проведенные в рамках всевалентных приближений РМХ и ПДП/2 [38,39] и в *ab-initio* схеме [41,42] приводят к сильно альтернирующим длинам связей в молекуле карбина.

На этих данных основывается расчет солитонных состояний в молекуле карбина в рамках модели Су – Шриффера – Хигера (СШХ) [40]. Гамильтониан модели СШХ представляет собой хюккелевский гамильтониан π -электронов с учетом зависимости резо-

нансных интегралов от длин связей. Альтернирование длин связей возникает в этой модели при произвольно малой величине параметра, описывающего изменение резонансного интеграла с расстоянием. Это связано с тем, что основное состояние ограниченного метода Хартри-Фока (ОХФ) для одномерной системы неустойчиво по отношению к альтернированию длин связей. Состояния с альтернирующими спиновыми плотностями или зарядами тоже имеют более низкую энергию по сравнению с состоянием ОХФ [36, 41], поэтому при теоретическом исследовании было необходимо учесть такие состояния.

В работе [37] молекула карбина была рассмотрена в π -приближении в рамках метода НХФ, с учетом взаимодействия электронов, находящихся на одном и том же атоме углерода. Оказалось, что состояния, соответствующие альтернированию спиновой плотности, в случае кумулена (как и в случае полиацетилена [3]), лежат ниже по энергии, чем состояние с альтернирующими длинами связей. В полиене $(\text{CH})_N$ с $N = \omega$ учет кулоновского взаимодействия электронов, находящихся на соседних атомах углерода, приводит к восникновению состояния с альтернирующими порядками связи даже в том случае, когда длины связей одинаковы. При реальных значениях параметров (см. например [3, 43]) это состояние имеет энергию более низкую, чем состояние ОХФ с одинаковыми длинами связей, но более высокую, чем состояние с альтернирующими спиновыми плотностями. Кроме того, учет γ_1 приводит к появлению новых (по сравнению с [37]) типов состояний: состояний с альтернирующими зарядами. Такие состояния для карбина были получены в работе [41] в рамках *ab-initio* расчета в минимальном базисе.

Мы рассмотрим молекулу карбина в π -электронном приближении в рамках приближения НХФс учетом кулоновского взаимодействия на соседних центрах в цепи атомов углерода и с учетом возможности альтернирования длин связей. В таком приближении появляются все типы состояний молекулы кумулена с нарушенной симметрией. Мы воспользуемся приведенными в главе 2 выражениями для описания упорядоченных состояний в каждой из двух π -электронных систем кумулена. Кроме того, для описания молекулы карбина в π -электронном приближении нам потребуется уточнить значения параметров для межатомных расстояний С-С, характерных для соединений с тройной связью.

3.1 Электронное строение диацетилена и уточнение параметров π -электронных расчетов соединений содержащих тройные связи углерод – углерод.

Исследования свойств полимеров с развитой системой сопряжения и расчеты полимеров с тройной связью углерод – углерод вновь поставили вопрос о параметрах полуэмпирических π -электронных методов расчета таких систем. Полученные в известной работе [33], параметры сопряженных систем с з r^2 -гибридизованными атомами углерода существенно отличались от параметров сопряженных систем, содержащих атом углерода в з r^2 -гибридизации. К такому результату автор [33] пришел, рассмотрев структурные данные и результаты расчета трех молекул: НС=СН, Н₂С=СН₂, Н₂С=С=СН₂, и применив метод Салема [44] с формулой "длина связи – порядок связи":

$$R = R_0 - \omega P \quad (3.1)$$

Здесь P – порядок связи между атомами С, константа $R_o = 2r_{sp}$ в $\text{HC}=\text{CH}$, $R_o = 2r_{sp^2}$ в $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ и $R_o = r_{sp} + r_{sp}$ в $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$, выражена через r_{sp} и r_{sp^2} – ковалентные радиусы атома углерода в разных гибридизациях. Согласно [33], $\omega = 0.08 \text{ \AA}$, $r_{sp} = 0.675 \text{ \AA}$, $r_{sp^2} = 0.705 \text{ \AA}$. Полученная в [33], система параметров, хотя она и включает в себя данные по sp и по sp^2 -гибридизированным атомам С, не может хорошо описывать системы с атомами С в sp^2 -гибридизации, поскольку стандартная параметризация для sp^2 -гибридизованных систем [44] сильно отличается от предложенной в [33]: $r_{sp^2} = 0.758 \text{ \AA}$, $\omega = 0.18 \text{ \AA}$.

Недостатки подхода [33] состоят в том, что 1) в схеме Салема соотношение (1) является независимым предположением, тогда как, согласно [46], это соотношение есть следствие общего подхода; 2) система уравнений, рассмотренная в [33], использует информацию только об одной молекуле с тройной связью (ацетилен); 3) построенная в [33] система из трех линейных уравнений для определения трех неизвестных не позволяет ничего узнать об устойчивости полученного набора параметров при расширении множества исследуемых молекул, хотя сомнения в его устойчивости имеются из-за сильных отличий системы параметров [33] от системы [44].

Для привлечения экспериментальных данных по другим (помимо ацетиlena) полинам рассмотрим молекулу диацетиlena в π -электронном приближении, следя методу, предложенному в [46].

Пусть в отсутствие π -электронов атомы С молекулы диацетиlena расположены на оси z в точках с координатами $-3r_{sp}$, $-r_{sp}$, r_{sp} , $3r_{sp}$. После того, как мы внесем в систему 8 π -электронов, координаты атомов С изменятся и станут равными $-3r_{sp}$ – y ,

$-r_{sp} - x, r_{sp} + x, 3r_{sp} + y$. Энергия системы записывается в виде суммы:

$$E = E_\sigma + E_\pi \quad (3.2)$$

энергии σ -остова:

$$E_\sigma = E_0 + 2Kx^2 + K(x - y)^2$$

и энергии π -электронов:

$$E_\pi = -2(\beta_1 P_1 + \beta_2 P_2)$$

Здесь $\beta_1 = \beta_0 - 2\beta'x$, $\beta_2 = \beta_0 - \beta'(y - x)$, β_0 – резонансный интеграл связи С-С при $x = y = 0$, т.е. на расстоянии $2r_{sp}$; β' – производная резонансного интеграла по расстоянию, K – константа упругости σ -острова, P_1 и P_2 – порядки внутренней и внешней связей в диацетилене, которые мы выразим через один параметр ϕ , определяющий коэффициенты двух заполненных молекулярных орбиталей в каждой из двух π -электронных подсистем:

$$(\sin \phi, \cos \phi, \cos \phi, \sin \phi)/\sqrt{2}$$

$$(\cos \phi, \sin \phi, -\sin \phi, -\cos \phi)/\sqrt{2}$$

Равновесные значения x , y и ϕ определяются из условия минимума энергии:

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{\partial E}{\partial y} = \frac{\partial E}{\partial \phi} = 0 \quad (3.3)$$

Из (2) и (3) получаем систему уравнений для x , y и ϕ :

$$\operatorname{tg} 2\phi = 2(1 + \lambda \sin 2\phi)/(1 + \lambda \cos 2\phi)$$

$$x = -\omega \cos 2\phi \quad (3.4)$$

$$\xi = (y - x) = 2\omega \sin 2\phi,$$

где

$$\lambda = 4\beta'^2/\beta_0 K$$

$$\omega = 2\beta'/K$$

Разность длин связей

$$R_1 - R_2 = -\omega (P_1 - P_2),$$

где $P_1 = 4\cos 2\phi$, $P_2 = 2\sin 2\phi$,

имеет вид соотношения "длина связи – порядок связи", которое, таким образом, не вводится в модель извне, как это было в [33, 44], а следует из (4). Соотношение (4) позволяет получить два уравнения для R_1 и R_2 :

$$R_1 = R_0 - \omega P_1, \quad R_2 = R_0 - \omega P_2 \quad (3.5)$$

Присоединим к (5) уравнение для длины связи R в ацетилене

$$R = R_0 - 2\omega \quad (3.6)$$

и положим в (5) и (6) R_1, R_2 и R равными экспериментальным значениям [47] длин связи R_1 (эксп.) = 1.376 \AA , R_2 (эксп.) = 1.205 \AA , R (эксп.) = 1.207 \AA . В результате получим три уравнения для двух параметров ω и R_0 . Эти уравнения были решены нами по методу наименьших квадратов (МНК). Приняв значение $K = 48 \text{ эВ/}\text{\AA}^2$, как в [45], и положив $\beta_0 = \beta(R_0) = 2 \text{ эВ}$, мы решаем систему уравнений (4) и находим порядки связи P_1 и P_2 , которые в свою очередь используются для построения уравнений МНК.

Согласованные решения системы (4) и уравнений МНК получаются при $R_0 = 1.487 \text{ \AA}$ и $\omega = 0.146 \approx 0.15 \text{ \AA}$, откуда для параметра β' получаем оценку $\beta' = 3.6 \text{ эВ/}\text{\AA}$. Найденные нами значения параметров $r_{sp} = R_0/2 = 0.744 \text{ \AA}$ и $\omega = 0.15 \text{ \AA}$, меньше, чем параметры в [44], но их отличие от [44] не столь существенны как в [33]. Заметим, что значение параметра $\omega = 0.25 \text{ \AA}$, используемое в работе [40], слишком велико. Это приводит авторов [40] к

переоценке влияния электрон-фононного взаимодействия на структуру полимеров с сопряженными связями.

3.2 Электронное строение карбина в модели с расширенным гамильтонианом Хаббарда.

Рассмотрим цепочку из N атомов углерода с циклическими граничными условиями. Гамильтониан такой цепочки в π -приближении имеет вид:

$$\begin{aligned}
 H = & -\alpha \sum_{n,\sigma} (a_{n\sigma}^+ a_{n\sigma} + b_{n\sigma}^+ b_{n\sigma}) \\
 & - \sum_{n,\sigma} \beta_{n,n+1} (a_{n\sigma}^+ a_{n+1\sigma} + b_{n\sigma}^+ b_{n+1\sigma} + \text{э.с.}) + \\
 & \gamma_o/2 \sum_{n,\sigma} [a_{n\sigma}^+ a_{n\sigma} a_{n-\sigma}^+ a_{n-\sigma} + b_{n\sigma}^+ b_{n\sigma} b_{n-\sigma}^+ b_{n-\sigma}] + \\
 & \gamma'_o \sum_{\sigma_n, \sigma'} a_{n\sigma}^+ a_{n\sigma} b_{n\sigma}^+ b_{n\sigma} + \\
 & + \frac{\gamma_o - \gamma'_o}{4} \left\{ \sum_{n,\sigma} [a_{n\sigma}^+ b_{n\sigma} a_{n-\sigma}^+ b_{n-\sigma} + b_{n\sigma}^+ a_{n\sigma} b_{n-\sigma}^+ a_{n-\sigma}] \right. \\
 & \quad \left. + \sum_{\sigma_n, \sigma'} [a_{n\sigma}^+ b_{n\sigma} b_{n\sigma}^+ a_{n\sigma'} + b_{n\sigma}^+ a_{n\sigma} a_{n\sigma'}^+ b_{n\sigma'}] \right\} \quad (3.7) \\
 & + \gamma_1 \sum_{\sigma_n, \sigma'} [a_{n\sigma}^+ a_{n\sigma} (a_{n+1\sigma}^+, a_{n+1\sigma'}, + a_{n-1\sigma}^+, a_{n-1\sigma'}) + \\
 & \quad b_{n\sigma}^+ b_{n\sigma} (b_{n+1\sigma}^+, b_{n+1\sigma'}, + b_{n-1\sigma}^+, b_{n-1\sigma'})] \\
 & \gamma'_1 \sum_{\sigma_n, \sigma'} [b_{n\sigma}^+ b_{n\sigma} (a_{n+1\sigma}^+, a_{n+1\sigma'}, + a_{n-1\sigma}^+, a_{n-1\sigma'}) + \\
 & \quad a_{n\sigma}^+ a_{n\sigma} (b_{n+1\sigma}^+, b_{n+1\sigma'}, + b_{n-1\sigma}^+, b_{n-1\sigma'})] \\
 & - 2(\gamma_1 + \gamma'_1) \sum_{n,\sigma} [a_{n\sigma}^+ a_{n\sigma} + b_{n\sigma}^+ b_{n\sigma}] + K_\sigma/2 \sum_n \xi_{n,n+1}^2
 \end{aligned}$$

где

$$\beta_{n,n+1} = \beta + \beta' \xi_{n,n+1}, \quad \xi_{n,n+1} = (-1)^n \xi$$

В выражении (7) $a_{n\sigma}$ и $b_{n\sigma}$ – операторы рождения (уничтожения) электрона на атоме углерода с номером n и проекцией спина σ в подсистемах a и b , состоящих из $2p_x$ и $2p_y$ атомных орбиталей (АО) углерода, соответственно (ось z -совпадает с осью молекулы карбина). Первый член в (7) описывает резонансное взаимодействие электронов в подсистемах a и b . Резонансный интеграл $\beta_{n,n+1}$ зависит от ξ – искажения длины связей С-С и β' – производной резонансного интеграла по расстоянию между атомами С. Второй член описывает кулоновское отталкивание электронов на одной АО, третий член описывает кулоновское взаимодействие электронов, находящихся на одном атоме, но в разных подсистемах. Четвертое слагаемое описывает обменное взаимодействие электронов разных подсистем на одном атоме углерода. Пятый и шестой члены описывают кулоновское взаимодействие электронов на соседних атомах цепочки в одной и в разных подсистемах, соответственно. Предпоследний член описывает притяжение электронов к остовам соседних атомов углерода. Последний член – упругая энергия С-остова.

Для отыскания вариационных функций системы с гамильтонианом H в приближении НХФ воспользуемся методом уравнений движения [28, 43]. Для операторов $a_{n\sigma}$ в представлении Гейзенберга получаем следующие уравнения движения:

$$\begin{aligned}
 i\partial a_{n\sigma}/\partial t = & -\beta(a_{n+1\sigma} + a_{n-1\sigma}) + \gamma_0 a_{n-\sigma}^+ a_{n-\sigma} a_{n\sigma} \\
 & + \gamma'_0 \sum_{\sigma} b_{n\sigma}^+ b_{n\sigma} a_{n\sigma} \\
 & + \frac{\gamma_0 - \gamma'_0}{2} \left\{ a_{n-\sigma}^+ b_{n\sigma} b_{n-\sigma} + b_{n\sigma}^+ a_{n\sigma} b_{n\sigma} + b_{n-\sigma}^+ a_{n-\sigma} b_{n\sigma} \right\} \\
 & + \gamma_1 \sum_{\sigma} (a_{n+1\sigma}^+ a_{n+1\sigma} + a_{n-1\sigma}^+ a_{n-1\sigma}) a_{n\sigma} \quad (3.8) \\
 & + \gamma'_1 \sum_{\sigma} (b_{n+1\sigma}^+ b_{n+1\sigma} + b_{n-1\sigma}^+ b_{n-1\sigma}) a_{n\sigma} \\
 & - 2(\gamma_1 + \gamma'_1) a_{n\sigma}
 \end{aligned}$$

Для $b_{n\sigma}$ получается такое же уравнение с заменой всех операторов a на b и b на a . Приближение Хартри-Фока состоит в замене произведений трех операторов вида $c_1^+ c_2 c_3$ выражением вида $\langle c_1^+ c_2 \rangle c_3 - \langle c_1^+ c_3 \rangle c_2$ содержащими средние $\langle c_1^+ c_2 \rangle$ и $\langle c_1^+ c_3 \rangle$ по искомому основному состоянию. Будем считать, что в основном состоянии средние от произведений операторов удовлетворяют следующим условиям:

$$\langle a_{n\sigma}^+ b_{n'\sigma} \rangle = 0, \quad \langle a_{n\sigma}^+ a_{n'-\sigma} \rangle = \langle b_{n\sigma}^+ b_{n'-\sigma} \rangle = 0 \quad (3.9)$$

для всех n, n' и σ .

Выберем средние по основному состоянию в следующем виде:

$$\begin{aligned}
 \langle a_{n\sigma}^+ a_{n\sigma} \rangle &= 1/2 + (-1)^n \delta_{a\sigma} \\
 \langle b_{n\sigma}^+ b_{n\sigma} \rangle &= 1/2 + (-1)^n \delta_{b\sigma} \quad (3.10) \\
 \langle a_{n\sigma}^+ a_{n+1\sigma} \rangle &= P_{a\sigma} + (-1)^n \Delta_{a\sigma} \\
 \langle b_{n\sigma}^+ b_{n+1\sigma} \rangle &= P_{b\sigma} + (-1)^n \Delta_{b\sigma}
 \end{aligned}$$

Такой вид средних отвечает тому, что период решений удваивается по сравнению с периодом решетки. В исходном гамильтониане все атомы углерода и все связи эквивалентны, тогда как согласно (10) четные и нечетные атомы несут разные спиновые плотности электронов, либо спиновые порядки связей на четных

и нечетных связях различны.

Подставляя средние (10) в уравнения движения, получим:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial a_{n\sigma}}{\partial t} = & -\alpha a_{n\sigma} \\
 & - \beta (a_{n+1\sigma} + a_{n-1\sigma}) + \gamma_0 (1/2 + (-1)^n \delta_{a-\sigma}) a_{n\sigma} \\
 & - \gamma'_0 (\delta_{ba} + \delta_{b\beta}) a_{n\sigma} - \frac{\gamma_0 - \gamma'_0}{2} \delta_{b\sigma} a_{n\sigma} \\
 & - \gamma_1 (-1)^n (\delta_{aa} + \delta_{a\beta}) a_{n\sigma} \\
 & - \gamma_1 P_{a\sigma} (a_{n+1\sigma} + a_{n-1\sigma}) \\
 & - \gamma_1 (-1)^n \Delta_{a\sigma} (a_{n-1\sigma} - a_{n+1\sigma}) - 2(\gamma_1 + \gamma'_1) a_{n\sigma}. \tag{3.11}
 \end{aligned}$$

Переходя к квазиимпульсному представлению получим выражения для орбитальных энергий:

$$\varepsilon_{k\lambda\sigma} = -\alpha + (\gamma_0 + 5\gamma'_0)/4 - 2(\gamma_1 + \gamma'_1) \pm R_{k\lambda\sigma}, \tag{3.12}$$

где

$$R_{k\lambda\sigma} = \sqrt{e_{\lambda\sigma}^2 + 4b_{\lambda\sigma}^2 - 4(b_{\lambda\sigma}^2 + d_{\lambda\sigma}^2) \sin 2k}$$

и $\lambda = a, b$ соответствует подсистемам a и b . Здесь используются следующие обозначения:

$$\begin{aligned}
 e_{a\sigma} = & -[\gamma_0 \delta_{a-\sigma} + (\gamma'_0 - 2\gamma'_1)(\delta_{ba} + \delta_{b\beta}) \\
 & - (\gamma_0 - \gamma'_0)\delta_{b-\sigma}/2 - 2\gamma_1(\delta_{aa} + \delta_{a\beta})]
 \end{aligned}$$

$$b_{a\sigma} = \beta + \gamma_1 P_{a\sigma}$$

$$d_{a\sigma} = \gamma_1 \Delta_{a\sigma} + \beta' \xi$$

Одноэлектронный спектр имеет щель $\Delta E_{\lambda\sigma}$ при $k = k_F = \pi/2$

$$\Delta E_{\lambda\sigma} = 2 \sqrt{(e_{\lambda\sigma}^2 + 4d_{\lambda\sigma}^2)} \tag{3.13}$$

Выражения для величин $e_{b\sigma}, b_{b\sigma}, d_{b\sigma}$ с индексами b получаются из предыдущих выражений заменой индексов a на b и b на a .

Операторы уничтожения электрона для заполненных молекулярных орбиталей (МО) в подсистемах a и b имеют вид:

$$\begin{aligned} f_{ak\sigma} &= x_{ak\sigma} c_{ak\sigma} + y_{ak\sigma} c_{ak\bar{\sigma}}, \\ f_{bk\sigma} &= x_{bk\sigma} c_{bk\sigma} + y_{bk\sigma} c_{bk\bar{\sigma}}, \end{aligned} \quad (3.14)$$

Для вакантных МО эти операторы имеют вид:

$$\begin{aligned} \bar{f}_{ak\sigma} &= -y_{ak\sigma}^* c_{ak\sigma} + x_{ak\sigma} c_{ak\bar{\sigma}}, \\ \bar{f}_{bk\sigma} &= -y_{bk\sigma}^* c_{bk\sigma} + x_{bk\sigma} c_{bk\bar{\sigma}}, \end{aligned} \quad (3.15)$$

где

$$c_{ak\sigma} = 1/\sqrt{N} \sum_n \exp(-ikn) a_{n\sigma}$$

$$c_{bk\sigma} = 1/\sqrt{N} \sum_n \exp(-ikn) b_{n\sigma}$$

В выражениях (14), (15) $|k| < k_F$, $\bar{k} = k + 2k_F$, $k_F = \pi/2$, а коэффициенты МО имеют вид:

$$x_{ak\sigma} = \cos \theta_{ak\sigma} \quad (3.16)$$

$$y_{ak\sigma} = \sin \theta_{ak\sigma} \exp(i\Phi_{ak\sigma}),$$

где $\theta_{ak\sigma}$ и $\Phi_{ak\sigma}$ определены соотношениями:

$$\sin 2\theta_{k\lambda\sigma} \cos \phi_{k\lambda\sigma} = e_{\lambda\sigma}/R_{k\lambda\sigma}$$

$$\sin 2\theta_{k\lambda\sigma} \sin \phi_{k\lambda\sigma} = 2d_{\lambda\sigma} \sin k/R_{k\lambda\sigma}.$$

Условия самосогласования, или выражения для введенных, выражением (10), параметров одноэлектронной матрицы плотности (МП) через суммы коэффициентов МО, имеют вид:

$$\begin{aligned} \delta_{\lambda\sigma} &= 1/N \sum_k \sin 2\theta_{k\lambda\sigma} \cos \phi_{k\lambda\sigma} \\ P_{\lambda\sigma} &= 1/N \sum_k \cos k \cos 2\theta_{k\lambda\sigma} \\ \Delta_{\lambda\sigma} &= 1/N \sum_k \sin k \sin 2\theta_{k\lambda\sigma} \sin \phi_{k\lambda\sigma} \end{aligned} \quad (3.17)$$

Переходя в (17) к интегрированию, получим 12 условий само-

согласования для параметров МП:

$$\begin{aligned}\delta_{\lambda\sigma} &= e_{\lambda\sigma} K(k_{\lambda\sigma})/\pi Q_{\lambda\sigma} \\ \Delta_{\lambda\sigma} &= 2d_{\lambda\sigma}^D(k_{\lambda\sigma})/\pi Q_{\lambda\sigma} \\ P_{\lambda\sigma} &= 2b_{\lambda\sigma}(K(k_{\lambda\sigma}) - D(k_{\lambda\sigma}))/\pi Q_{\lambda\sigma},\end{aligned}\quad (3.18)$$

где

$$\begin{aligned}k_{\lambda\sigma}^2 &= \frac{4(b_{\lambda\sigma}^2 - d_{\lambda\sigma}^2)}{4b_{\lambda\sigma}^2 + e_{\lambda\sigma}^2} \\ Q_{\lambda\sigma} &= \sqrt{(e_{\lambda\sigma}^2 + 4b_{\lambda\sigma}^2)}\end{aligned}$$

Здесь $\lambda = a, b$; $\sigma = \alpha, \beta$; K и D - полные эллиптические интегралы первого и третьего рода, соответственно. Условие самосогласования для параметра альтернирования длин связей ξ имеет вид:

$$\xi = \frac{2\beta'}{K_{\sigma}} \sum_{\lambda, \sigma} \Delta_{\lambda\sigma} \quad (3.19)$$

Выражение (19) представляет собой формулу "длина связи-порядок связи" для карбина.

Тривиальное решение системы уравнений (18), (19) (оно же решение метода ОХФ для равносвязной цепочки) имеет вид:

$$P_{\lambda\sigma} = 1/\pi, \quad \delta_{\lambda\sigma} = \Delta_{\lambda\sigma} = \xi = 0 \quad (3.20)$$

Это есть решение простого метода Хюкеля или случай плоских волн (ПВ): $x_{\lambda\sigma} = 1, y_{\lambda\sigma} = 0$. Щель в одноэлектронном спектре в этом случае отсутствует.

Рассмотрим системы уравнений (18), (19) при $\beta' = 0$. В этом случае для всех самосогласованных решений $\xi = 0$. Энергия карбина (в расчете на один электрон) определяется выражением:

$$\begin{aligned}\varepsilon_0 &= -\beta \sum_{\lambda, \sigma} P_{\lambda\sigma} + \gamma_0/2 (\delta_{aa}\delta_{a\beta} + \delta_{ba}\delta_{b\beta}) \\ &\quad + \gamma'_0/2 (\delta_{aa} + \delta_{a\beta})(\delta_{ba} + \delta_{b\beta}) \\ &\quad - (\gamma_0 - \gamma'_0)/4 (\delta_{aa}\delta_{ba} + \delta_{a\beta}\delta_{b\beta})\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & -\gamma_1/2 \sum_{\lambda, \sigma} P_{\lambda \sigma}^2 = \gamma_1/2 \sum_{\lambda, \sigma} \Delta_{\lambda \sigma}^2 \\
 & -\gamma_1/2 [(\delta_{aa} + \delta_{a\beta})^2 + (\delta_{ba} + \delta_{b\beta})^2] \\
 & -\gamma'_1 (\delta_{aa} + \delta_{a\beta})(\delta_{ba} + \delta_{b\beta}) + 3/8(\gamma_o + \gamma'_o),
 \end{aligned} \tag{3.21}$$

где $\delta_{\lambda \sigma}$, $\Delta_{\lambda \sigma}$ и $P_{\lambda \sigma}$ - значения параметров МП, получающиеся при решении уравнений самосогласования.

Все нетривиальные решения системы (18) с удвоенным периодом можно разделить на симметричные и антисимметричные по отношению к повороту на $\pi/2$ вокруг оси молекулы. В случае симметричных решений фазы волн зарядов (ЗВ), спиновой плотности (СВ), волн порядков связей (ВПС) в подсистемах a и b совпадают. Эти решения мы будем обозначать как синфазные волны: СВ/+, ЗВ/+, ВПС/+. В случае антисимметричных решений фазы волн в подсистемах a и b противоположны. Такие решения мы будем обозначать как антифазные волны: СВ/-, ЗВ/-, ВПС/-. Для всех решений системы (18) перечисленных типов можно выписать выражение для электронной энергии в расчете на один π -электрон:

синфазная спиновая волна: СВ/+

$$\begin{aligned}
 \delta_{aa} = \delta_{ba} = -\delta_{a\beta} = -\delta_{b\beta} = \delta, \quad \Delta_{\lambda \sigma} = 0, \\
 \varepsilon_o(\text{СВ/+}) = \Gamma - \delta^2 (\gamma_o - (\gamma_o - \gamma'_o)/2);
 \end{aligned}$$

антифазная спиновая волна: СВ/-

$$\begin{aligned}
 \delta_{aa} = -\delta_{ba} = -\delta_{a\beta} = \delta_{b\beta} = \delta, \quad \Delta_{\lambda \sigma} = 0, \\
 \varepsilon_o(\text{СВ/-}) = \Gamma - \delta^2 (\gamma_o + (\gamma_o - \gamma'_o)/2);
 \end{aligned}$$

синфазная зарядовая волна: ЗВ/+

$$\begin{aligned}
 \delta_{aa} = \delta_{ba} = \delta_{a\beta} = \delta_{b\beta} = \delta, \quad \Delta_{\lambda \sigma} = 0, \\
 \varepsilon_o(\text{ЗВ/+}) = \Gamma + \delta^2 (\gamma_o + 2\gamma'_o - (\gamma_o - \gamma'_o)/2 - 4\gamma_1 - 4\gamma'_1);
 \end{aligned}$$

антифазная зарядовая волна: ЗВ/-

$$\delta_{aa} = \delta_{ba} = \delta_{a\beta} = \delta_{b\beta} = \delta, \Delta_{\lambda\sigma} = 0,$$

$$\varepsilon_o(\text{ЗВ/-}) = \Gamma + \delta^2 (\gamma_o + 2\gamma'_o + (\gamma_o - \gamma'_o)/2 - 4\gamma_1 + 4\gamma'_1);$$

синфазная волна порядков связи: ВПС/+

$$\delta_{\lambda\sigma} = 0, \Delta_{aa} = \Delta_{ba} = \Delta_{a\beta} = \Delta_{b\beta} = \Delta,$$

$$\varepsilon_o(\text{ВПС/+}) = \Gamma - 2\gamma_1 \Delta^2;$$

антифазная волна порядков связи: ВПС/-

$$\delta_{\lambda\sigma} = 0, \Delta_{aa} = -\Delta_{ba} = \Delta_{a\beta} = -\Delta_{b\beta} = \Delta,$$

$$\varepsilon_o(\text{ВПС/-}) = \Gamma - 2\gamma_1 \Delta^2;$$

В приведенных выше выражениях

$$\Gamma = -2\gamma_1 P - 4\beta P + 3/8(\gamma_o - \gamma'_o),$$

$$P = P_{\lambda\sigma}.$$

Существуют и другие решения системы (18) (например синфазные и антифазные спиновые волны порядков связи, или решения с разным типом упорядочения в разных подсистемах).

Численные расчеты позволяют убедиться, что, как и в случае полиена, состояния ВПС при $\beta' = 0$ не являются основными. Учет альтернирования длин связей приводит к изменению выражения для энергии в расчете на один электрон, которое будет иметь вид:

$$\varepsilon = \varepsilon_o - \beta' \xi \sum_{\lambda,\sigma} \Delta_{\lambda\sigma} + K_\sigma \xi^2 / 4, \quad (3.22)$$

где ξ и $\Delta_{\lambda\sigma}$ суть решения уравнений самосогласования (18), (19); а ε_o определено формулой (21), в которой параметры МП также определены из условий самосогласования (18), (19).

Из изложенного выше легко видеть, что ответ на вопрос о типе основного состояния карбина зависит от выбранных па-

метров. Проблема параметризации, таким образом, приобретает принципиальное значение. Широко известно противоречие между параметризацией метода Паризера-Парра-Попла (PPP), позволяющей описать свойства малых молекул (этилен, бензол и др. низшие ацены) [48] и параметризацией, используемой в расчетах больших систем (полиацетилен) по методу НХФ [3,37,43,49,50].

В расчетах малых молекул одноцентровый параметр межэлектронного отталкивания γ_0 оценивается по спектральным данным для атома углерода и равен 11 эВ; межатомные кулоновские интегралы оцениваются по формуле Оно, которая приводит к сравнительно медленному убыванию кулоновских интегралов с расстоянием. С другой стороны, в работах [3,4,28,37,43,49] при расчете бесконечного полиена применялась параметризация с быстроубывающими двухцентровыми кулоновскими интегралами (отличны от нуля γ_0 и γ_1 , а все остальные равны нулю). При этом одноцентровый кулоновский параметр γ_0 имел величину около 5.5 эВ, что намного меньше, чем значение соответствующего параметра в случае малых молекул.

Противоречие между двумя параметризациями было устранено работами [51,52], в которых было показано, что в больших системах за счет эффектов электронной корреляции межэлектронное взаимодействие перенормируется. Перенормированные двухцентровые кулоновские интегралы быстро убывают с расстоянием, выходя на предельное значение $\gamma_\infty = 2$ эВ [52]. Перенормированный одноцентровый параметр γ_0 имеет величину 7.5 эВ. Известно, однако, ([4]), что интегралы кулоновского взаимодействия в π -электронной системе могут быть перенормированы по формуле $\gamma_n = \gamma_n - \gamma_\infty$, где γ_∞ – есть параметр γ_n для пары наиболее

удаленных атомов С. При этой перенормировке вид МО и энергии возбужденных состояний не изменяются. С учетом этих соображений мы воспользовались полученными в [52] параметрами, γ_0 и γ_1 , уменьшенными на $\gamma_\infty = 2$ эВ согласно [4], и положили $\gamma_m = 0$ для $m \geq 2$. В результате мы получили $\gamma_0 = 5.5$ эВ, $\gamma_1 = \gamma'_1 = 2.5$ эВ. Резонансный параметр β определялся также как и в методе ШПП :

$$\beta = 2.371 S(1.30)/S(1.397) \text{ эВ} ,$$

где S – интеграл перекрывания π -AO атомов углерода.

Энергии кумулена в состояниях с $\xi \neq 0$ определяются параметрами K_σ и β' . Положив $K_\sigma = 48 \text{ эВ}/\text{\AA}^2$ (это значение совпадает с K_σ в поликацетилене) и воспользовавшись значением $\omega = 0.15 \text{ \AA}$, полученным в предыдущем параграфе для величины $\omega = 2\beta'/K_\sigma$, получим $\beta' = \omega K_\sigma / 2 = 3.6 \text{ эВ}/\text{\AA}$.

Рассмотрим теперь энергии различных состояний кумулена и найдем, какие состояния предпочтительнее по энергии для разных значений параметров.

Среди состояний с $\xi = 0$ состояние CB/+ имеет наименьшую энергию, если $\gamma'_0 > 4\gamma_1 - \gamma_0$. При выполнении обратного неравенства наименьшую энергию среди этих состояний имеет состояние ЗВ/+ . При $\gamma'_0 = 4.65$ эВ щель в одноэлектронном спектре для состояния CB/+ составляет $\Delta E = 1.18$ эВ ($\Delta E(\text{эксп.}) = 1$ эВ, [53]).

При $K_\sigma = 48 \text{ эВ}/\text{\AA}^2$ и $\beta' = 3.6 \text{ эВ}/\text{\AA}$ энергия состояния ВПС/+ с $\xi \neq 0$ ниже, чем энергия состояния CB/+ если, $\gamma_1 > 2.0$ эВ. При $\gamma_1 < 2.0$ эВ остается в силе вывод [37], что основным состоянием кумулена является состояние CB/+ .

При $\gamma_1 = 2.5$ эВ (принятая нами параметризация) в состоя-

нии ВПС/+ параметр альтернирования длин связей $\xi = 0.06 \text{ \AA}^\circ$, а величина щели в одноэлектронном спектре $\Delta E = 1.91 \text{ эВ}$. Величина параметра альтернирования, полученная нами, значительно меньше, чем в неэмпирическом расчете [41] ($\xi = 0.13 \pm 0.01 \text{ \AA}^\circ$) и во всеэквивалентном ПДП/2 расчете [39] ($\xi = 0.15 \text{ \AA}^\circ$). Несмотря на большое отличие от эксперимента ($\Delta E = 1 \text{ эВ}$ [53]), величина щели, полученная нами для состояния ВПС/+, все же гораздо ближе к экспериментальному значению, чем результаты [39, 41] ($\Delta E = 14 \text{ эВ}$).

Заметим, что согласие между рассчитанной величиной щели для состояния СВ/+ и экспериментом не является однозначным свидетельством в пользу основного состояния типа СВ/+ . Дело в том, что в нашем расчете может быть найдена только π -электронная щель, тогда как экспериментальное значение может определяться $(\pi-\sigma^*)$ -переходами [51]. Т.е. найденная нами π -электронная щель для состояния ВПС/+ $\Delta E = 1.91 \text{ эВ}$ может и не противоречить эксперименту, если будет установлено, что ΔE обусловлена $(\pi-\sigma^*)$ -переходом.

Большая склонность кумулена к альтернированию длин связей, по сравнению с полиеном, объясняется тем, что при практически одинаковой константе электрон-фононного взаимодействия ($\omega = 2\beta'/K_\sigma = 0.15 \text{ \AA}^\circ$ в кумулене и $\omega = 2\beta'/K_\sigma = 0.18 \text{ \AA}^\circ$ в полиене) в случае кумулена отрицательный вклад от π -электронов в энергию деформации $-4\beta'\xi\Delta$ в два раза больше, чем в случае полиена $-2\beta'\xi\Delta$. Поэтому при одном и том же значении жесткости остова K_σ для кумулена состояние с альтернирующими длинами связей имеет больший выигрыш в энергии, чем для полиацетилена.

* * *

*

В настоящей главе мы рассмотрели электронное строение карбина (цепочки атомов углерода) в приближении НХФ. Проанализировав различные системы параметров для полуэмпирических расчетов π -электронных систем, мы нашли непротиворечивые значения параметров и с их помощью описали строение карбина с достаточной для интерпретации существующих экспериментальных данных точностью.

ГЛАВА 4. НОВЫЕ ТИПЫ ВАРИАЦИОННЫХ ФУНКЦИЙ ДЛЯ УЧЕТА КОРРЕЛЯЦИИ В КВАЗИОДНОМЕРНЫХ СИСТЕМАХ.

В последнее время при изучении одномерных систем электронов прилагаются усилия для выхода за рамки приближения Хартри – Фока, т.е. для учета эффектов кулоновской корреляции электронов. Для решения этой задачи в системах с разными модельными гамильтонианами применялись метод НХФ, методы конфигурационного взаимодействия (КВ) [54–57] для конечных полиенов, и метод варьируемых локализованных геминалей (ВЛГ), предложенный в [12].

Методы НХФ и ВЛГ неполно учитывают взаимодействие конфигураций, но зато могут эффективно применяться к большим системам. Мы увидим, что в методе ВЛГ полная энергия полиена ниже, чем в методе НХФ, что говорит о более полном учете корреляций в рамках метода ВЛГ. В настоящей главе мы, используя идеи работы [12], предложим новые типы вариационных функций и обсудим их относительную эффективность при описании различных свойств основного состояния полиеновой цепочки. Мы представим классификацию разных типов функций приближения ВЛГ, которые будут построены на основе различных вариационных функций метода НХФ, и сравним энергию основного состояния полиена для некоторых типов функций ВЛГ в зависимости от параметров модели.

4.1 Приближение ВЛГ для основного состояния полиена.

Классификация функций ВЛГ.

В методе ВЛГ вариационная волновая функция основного состояния циклического полиена $(\text{CH})_{2M}$ (с одним π -электроном на каждой атомной $2p_z$ – орбитали углерода) имеет вид:

$$\Phi = \prod_m g_m^+ |0\rangle, \quad (4.1)$$

где

$$\begin{aligned} g_m^+ = & u f_{\mu\alpha}^+ f_{\mu\alpha}^+ + v f_{\mu\nu}^+ f_{\mu\nu}^+ + \\ & w (f_{\mu\alpha}^+ f_{\nu\beta}^+ + f_{\mu\beta}^+ f_{\nu\alpha}^+) \end{aligned} \quad (4.2)$$

$$u^2 + 2w^2 + v^2 = 1$$

Здесь g_m^+ – оператор рождения электронной пары на геминали, локализованной на m -той паре атомов углерода; $f_{\mu\alpha}^+$ – операторы рождения электрона в одном из двух одноэлектронных ($a = \pm 1/2$, что обозначается индексами μ и ν , соответственно) состояний, локализованных на m -той паре атомов, с проекцией спина $\sigma = 1/2$ или $-1/2$, что обозначается индексами α и β , соответственно. Операторы $f_{\mu\alpha}^+$ выражаются через операторы рождения электрона на МО с квазимпульсом k при помощи формул:

$$f_{\mu\alpha}^+ = \sum_k U_{mk} \Phi_{ak\sigma} \quad (4.3)$$

$$\Phi_{ak\sigma} = x_{ak\sigma} a_{k\sigma} + y_{ak\sigma} a_{\bar{k}\sigma} \quad (4.4)$$

$$|x_{ak\sigma}|^2 + |y_{ak\sigma}|^2 = 1$$

Локализация МО на m -той паре атомов производится с помощью унитарного преобразования [12,58]:

$$U_{mk} = 1/\sqrt{2} \exp(i(2m + 1/2)k) \quad (4.5)$$

Свойства симметрии вариационных параметров $x_{ak\sigma}$ и $y_{ak\sigma}$ опре-

деляют тип МО $\Phi_{ak\sigma}$, которая в приближении НХФ отвечает одноэлектронной матрице плотности (МП) для состояния с нарушением симметрии типа удвоения периода. Речь идет о молекулярных орбиталах метода НХФ и одноэлектронной МП, отвечающих состояниям типа спиновой волны (СВ), зарядовой волны (ЗВ), волны порядков связи (ВПС) (см. главу 2). Выражения (1)-(5) являются основой для построения различных типов функций ВЛГ. При $w = 0$ получаем функции ВЛГ⁰. Используя в (3) функции $\Phi_{ak\sigma}$, отвечающие состояниям типа СВ, ЗВ, ВПС и СВПС получаем функции ВЛГ соответствующих типов: ВЛГ-СВ, ВЛГ-ЗВ, ВЛГ-ВПС, ВЛГ-СВПС или (при $w = 0$): ВЛГ⁰-СВ, ВЛГ⁰-ЗВ, ВЛГ⁰-ВПС, ВЛГ⁰-СВПС. Если локализовать по формуле (5) плоские волны (ПВ), положив $x_{ak\sigma} = 1$, $y_{ak\sigma} = 0$, то можно получить еще два типа функций ВЛГ: ВЛГ-ПВ и ВЛГ⁰-ПВ. Коэффициенты $x_{ak\sigma}$ и $y_{ak\sigma}$ просто связаны с коэффициентами $x_{k\sigma}$ и $y_{k\sigma}$ (2.2):

$$\begin{aligned} x_{ak\sigma} &= (a + 1/2)x_{k\sigma} + (a - 1/2)y_{k\sigma}^* \\ y_{ak\sigma} &= (a + 1/2)y_{k\sigma} - (a - 1/2)x_{k\sigma} \end{aligned} \quad (4.6)$$

$$|k| < k_F$$

При $v = 0$ из функции ВЛГ⁰ получаем функции приближения НХФ:

$$\Phi = \prod_k \Phi_{\mu k\beta}^+ \Phi_{\mu k\alpha}^+ |0\rangle \quad (4.7)$$

Тип этой функции, как и в (2.1), определяется свойствами симметрии коэффициента $y_{k\sigma}$ при заменах $k \rightarrow -k$ и $\sigma \rightarrow -\sigma$.

$$\begin{aligned} \text{СВ: } y_{k\sigma} &= y_{-k\sigma} = -y_{k-\sigma}^* \\ \text{ЗВ: } y_{k\sigma} &= y_{-k\sigma} = y_{k-\sigma} \\ \text{ВПС: } y_{k\sigma} &= -y_{-k\sigma} = -y_{k\sigma}^* = y_{k-\sigma} \\ \text{СВПС: } y_{k\sigma} &= -y_{-k\sigma} = -y_{k\sigma}^* = -y_{k-\sigma} \end{aligned} \quad (4.8)$$

В частности, можно проверить, что функция ВЛГ, введенная

в работах [12,59], относится к типу ВЛГ⁰-ВПС, поскольку коэффициенты $y_{k\sigma}$ в работе [12] удовлетворяли ВПС-соотношениям (4.8), а "свойство альтернантии" [59,60] :

$$\langle m, a, \sigma | p, \sigma \rangle = (-1)^{(\mu+1)} \langle m, -a, \sigma | p, \sigma \rangle$$

для коэффициентов разложения f_{mas} по атомным орбиталам $c_{p\sigma}$ является следствием соотношений симметрии для $y_{k\sigma}$, определяющих ВПС – состояние.

4.2 Полная энергия основного состояния полиена в приближении ВЛГ.

В этом параграфе мы сравним относительную эффективность нескольких наиболее простых типов функций ВЛГ при учете электронных корреляций в основном состоянии полиена $(CH)_2M$, который мы, как и в главе 2, опишем при помощи расширенного гамильтонiana Хаббарда (2.9). Полная энергия основного состояния системы с функцией ВЛГ имеет вид [61]:

$$E = \sum_m [I_m + 1/2 \sum_{n \neq m} (\mathcal{S}_{mn} - \mathcal{K}_{mn})]. \quad (4.9)$$

В нашем случае величины, входящие в (9), имеют вид:

$$I_m = \langle g_m | H | g_m \rangle,$$

$$\mathcal{S}_{mn} = 4 \sum_{aa'bb'} A_{aa} A_{bb'} (mama' | nbnb'), \quad (4.10)$$

$$\mathcal{K}_{mn} = 2 \sum_{aa'bb'} A_{aa} A_{bb'} (mamb' | nb'ma'),$$

Суммирование идет по двум значениям (+1/2 и -1/2) каждого индекса a, a', b, b' . Величины $(mama' | nbnb')$ – суть матричные элементы кулоновского взаимодействия для четырех локализованных MO $|ma\rangle, |m'a'\rangle, |nb\rangle, |n'b'\rangle$:

$$(mat'm'a'|nbn'b') = \sum_{pqrs} \langle ma|p\rangle \langle q|m'a'\rangle \langle nb|r\rangle \langle s|n'b'\rangle (pq|rs)$$

где $(pq|rs)$ – матричные элементы кулоновского взаимодействия для атомных орбиталей с номерами p,q,r,s . Величины A_{aa} , определены для нашей функции ВЛГ соотношениями :

$$\begin{aligned} A_{\mu\mu} &= u^2 + w^2, \\ A_{\nu\nu} &= w^2 + v^2, \\ A_{\mu\nu} = A_{\nu\mu} &= w(u + v). \end{aligned} \quad (4.11)$$

Для расширенного гамильтониана Хаббарда

$$(pq|rs) = \delta_{pq}\delta_{rs}(\delta_{rq}\gamma_0 + \gamma_1(\delta_{pr-1} + \delta_{pr+1})). \quad (4.12)$$

Все суммы (9) – (10) могут быть вычислены явно, если задаться каким-либо простым видом зависимости $x_{k\sigma}$ и $y_{k\sigma}$ от k и σ .

Простейшая зависимость такого рода $x_{k\sigma} = x$ и $y_{k\sigma} = y$. Можно убедиться (см. (8)), что такой выбор зависимости $x_{k\sigma}$ и $y_{k\sigma}$ приводит к функции типа ВЛГ-ЗВ. Мы обозначим этот вариант функции ВЛГ-ЗВ_y. Принятая нами простая зависимость x_k и y_k сильно отклоняется от зависимости x_k и y_k , получившейся в рамках метода НХФ, когда x_k и y_k определяются самосогласованно. В последнем случае, как легко убедиться, (см. главу 2)

y_k имеет вид:

$$y_k = \sin(1/2 \arcsin(\gamma_0 \delta / ((\gamma_0 \delta)^2 + 4\beta^2 \cos^2 k)^{1/2})) \quad (4.13)$$

Основные отличия состоят в том, что при любых (в том числе и малых значениях γ_0 и γ_1) в методе НХФ y_k при $k = k_F$ имеет постоянное значение $y_{k_F} = 1/\sqrt{2}$, не зависящее от γ_0 и γ_1 , тогда как в рамках приближения ВЛГ-ЗВ_y это значение достигается только в пределе $\gamma_0, \gamma_1 \rightarrow \infty$. С другой стороны, форма зависимости y_k от k (13) будет похожа на $y_k = y$ только в пределе

$\gamma_0, \gamma_1 \rightarrow \infty$, когда $y_k \rightarrow 1/\sqrt{2}$ при всех k . Принятая нами упрощенная форма зависимости y_k от k позволяет явно провести вычисления коэффициентов разложения функций f_{max} по $c_{n\sigma}$. В случае функции ВЛГ-ЗВ_y мы получаем из (3) – (6) следующие выражения:

$$\begin{aligned}\langle 2t | m, a \rangle &= (-1)^{t-m} P_a / 2\pi(m - t + 1/4) \\ \langle 2t+1 | m, a \rangle &= (-1)^{t-m} Q_a / 2\pi(m - t - 1/4),\end{aligned}\quad (4.14)$$

где

$$P_a = x_a + y_a,$$

$$Q_a = y_a - x_a.$$

Используя сделанные приближения, можно вычислить все необходимые суммы и получить выражение для полной энергии как функцию от параметров системы: $(\beta, \gamma_0, \gamma_1)$ и параметров вариационной функции (u, v, w, x, y) . Полагая $u = \cos\phi\cos\chi$, $v = \sin\phi\cos\chi$, $w = \sin\chi/\sqrt{2}$, $x = \cos\theta$, $y = \sin\theta$, мы получим выражение для полной энергии $E = E(\phi, \chi, \theta)$ в расчете на один электрон

$$\varepsilon(\phi, \chi, \theta) = 1/2 E(\phi, \chi, \theta).$$

Мы исследовали $\varepsilon(\phi, \chi, \theta)$ численно и частично аналитически при различных значениях параметров $U_0 = \gamma_0/\beta$, $U_1 = \gamma_1/\beta$. В плоскости (U_0, U_1) было обнаружено существование границы Γ (см. рис. 4.1), ниже которой ($U_1 < U_1(\Gamma)$) минимум функции $\varepsilon(\phi, \chi, \theta)$ достигается при значениях $\chi = \theta = 0$, т.е. основное состояние – это состояние ВЛГ⁰-ПВ. Выше Γ ($U_1 > U_1(\Gamma)$) минимум достигается при $\chi \neq 0, \theta \neq 0$. Состояние ВЛГ⁰-ПВ определяется единственным параметром $\phi = \Phi_0$, где

$$\operatorname{tg} 2\Phi_0 = -\pi K/24,$$

$$K = U_0 - 12U_1/\pi^2.$$

При малых U_0, U_1 ($U_0, U_1 \ll 1$) имеет место разложение

$$\varepsilon(\phi, 0, 0)/\beta = -4/\pi + U_0/4 - 2U_1/\pi^2 - \pi K^2/288 + O(K^4)$$

Такие же разложения были получены в [12] при $U_1 = 0$ и в [60] при $U_1 \neq 0$ для использованных там функций ВЛГ, которые по нашей классификации являются функциями ВЛГ⁰-ВПС. Различие между этими разложениями имеет порядок K^4 и возникает из-за присутствия в функции ВЛГ⁰-ВПС зависимости базиса одноэлектронных функций $f_{\text{рас}}$ от параметров гамильтониана, которая отсутствует в функции ВЛГ⁰-ПВ. Вместе с тем, корреляционные эффекты, связанные с заселением вакантных МО метода ОХФ (член пропорциональный K^2) учтены не хуже, чем в функции ВЛГ⁰-ВПС, что не является для нас неожиданностью.

Граница Г между состояниями ВЛГ⁰-ПВ и ВЛГ-ЗВ_y при $U_0, U_1 \rightarrow \infty$ асимптотически стремится к прямой

$$U_1 \approx 0.41U_0.$$

Этот результат, полученный нами численно, можно объяснить, если сопоставить энергии состояний ВЛГ⁰-ПВ и ВЛГ-ЗВ_y в пределе $U_0, U_1 \gg 1$.

Для ВЛГ⁰-ПВ имеем согласно [12]:

$$\varepsilon(\text{ВЛГ}^0\text{-ПВ}) \approx U_0/12 .$$

Для ВЛГ-ЗВ_y численно получаем

$$\varepsilon(\text{ВЛГ}^0\text{-ЗВ}_y) \approx U_0/2 - U_1 .$$

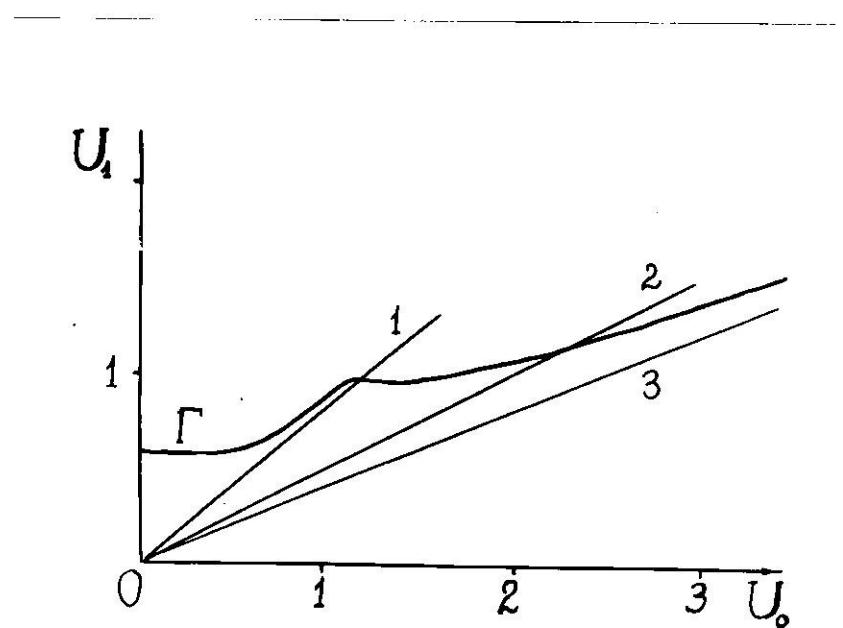


Рис.4.1. Фазовая диаграмма бесконечного полиена, полученная в приближении ВЛГ-ЗВ_y (выше границы Γ в плоскости параметров U_o, U_1 основным является состояние типа зарядовой волны, в области ниже Γ основное состояние не имеет дальнего порядка): 1 - прямая $K = 0$ ($U_o = 12U_1/\pi^2$), 2 - прямая $U_1 = U_o/2$, 3 - прямая $U_1 = 5U_o/12$.

Чтобы получить уравнение границы, приравняем эти две энергии и получим, что при $U_0, U_1 \gg 1$

$$U_1(\Gamma) = 5U_0/12 \approx 0.416 U_0.$$

Это объясняет результат численной оценки уравнения границы.

Как было показано ранее, все функции ВЛГ (в том числе и простейшая ВЛГ⁰-ПВ) лучше, чем функции НХФ, учитывают эффекты электронной корреляции в полиеновой цепочке. Однако, вопрос о наилучшей по энергии функции типа ВЛГ остается открытым.

4.3 Корреляционные функции основного состояния полиена в приближении ВЛГ.

Для того, чтобы определить к какому типу упорядочения относится то или иное состояние метода ВЛГ, необходимо рассмотреть разные типы корреляционных функций.

Функции приближения НХФ с нарушенной симметрией (СВ, ЗВ, ВПС) приводили к отличным от нуля парным корреляционным функциям, отвечающим соответствующему дальнему порядку (спиновым, зарядовым или волнам порядков связей). Проектирование на состояние с правильной полной симметрией приводило к исчезновению спиновых плотностей (или зарядов) на атомах. Неубывающие с расстоянием парные корреляционные функции свидетельствовали о наличии дальнего порядка даже в отпроектированных решениях. В работе [12], где приближение ВЛГ впервые было применено к изучению основного состояния бесконечного полиена, было показано, что спиновый коррелятор $\langle S_z(n)S_z(m) \rangle$ в состоянии ВЛГ⁰-ВПС убывает как $(n-m)^{-2}$.

Этот факт в [12] интерпретировался в том смысле, что более полный учет электронных корреляций в методе ВЛГ приводит к устранению "артефакта" метода НХФ – существования антиферромагнитного дальнего порядка в основном состоянии полиэна. Такая интерпретация, однако, слишком прямолинейна и не учитывает ряд важных моментов. Во-первых, в [10,11] показано, что, по крайней мере в пределе сильного взаимодействия ($\gamma_0 \rightarrow \infty$) в модели Хаббарда существует алгебраический антиферромагнитный порядок, так как коррелятор $\langle S_z(n)S_z(m) \rangle$ убывает всего лишь как $(n-m)^{-1}$. Такое медленное убывание спинового коррелятора приводит к тому, что антиферромагнитная восприимчивость расходится. Ошибка же метода НХФ при описании основного состояния полиэна состоит лишь в том, что в этом методе получается неубывающий коррелятор $\langle S_z(n)S_z(m) \rangle$, который тоже приводит к расходящейся антиферромагнитной восприимчивости.

Во-вторых, непосредственное вычисление корреляционной функции вида $\langle A(n)A(m) \rangle$ с волновой функцией типа ВЛГ⁰ приводит к заключению, что в выражении для $\langle A(n)A(m) \rangle$ всегда присутствует член вида

$$(-1)^{(n-m)} (u^2 - v^2)^2 \langle\langle A(n)-A \rangle\rangle^2,$$

где

$$A = 1/N \sum_n \langle\langle A(n) \rangle\rangle,$$

а усреднение $\langle\langle \dots \rangle\rangle$ проводится с волновой функцией приближения НХФ, которая получается из функции ВЛГ⁰ при $v = 0$, $u = 1$. Это означает, что функции ВЛГ⁰, так же как и функции НХФ, имеют неубывающие на бесконечности корреляторы для тех же операторов, что и соответствующие им функции приближения НХФ. Для

каждого типа функций ВЛГ будет существовать свой неубывающий коррелятор.

Так, для $|n - m| \rightarrow \infty$ мы нашли следующие неубывающие парные корреляционные функции:

$$\text{ВЛГ}^0\text{-СВ} : \langle S_z(n)S_z(m) \rangle \simeq 4(-1)^{|n-m|} (u^2 - v^2)^2 \delta^2$$

$$\text{ВЛГ}^0\text{-ЗВ} : \langle Q(n)Q(m) \rangle \simeq 4(-1)^{|n-m|} (u^2 - v^2)^2 \delta^2 \quad (4.15)$$

$$\text{ВЛГ}^0\text{-ВПС} : \langle D(n)D(m) \rangle \simeq 4(-1)^{|n-m|} (u^2 - v^2)^2 \Delta^2$$

В этих выражениях

$$S_z(n) = (c_{n\alpha}^+ c_{n\alpha}^- - c_{n\beta}^+ c_{n\beta}^-)$$

$$Q(n) = (c_{n\alpha}^+ c_{n\alpha}^- + c_{n\beta}^+ c_{n\beta}^- - 1) \quad (4.16)$$

$$D(n) = (c_{n\alpha}^+ c_{n+1\alpha}^- + c_{n\beta}^+ c_{n+1\beta}^- - P)$$

Величины δ , P , Δ вычисляются с волновыми функциями типа НХФ.

Поэтому (как показано в главе 2) они отличны от нуля только в том случае, когда коэффициенты x_k и y_k , определяющие функцию приближения НХФ, удовлетворяют определенным условиям симметрии (3). Как мы уже говорили, условие альтернанности, приведенное в конце параграфа 4.1, представляет собой следствие ВПС – соотношений (8) для коэффициентов y_{k0} . Более того, функция ВЛГ⁰-ВПС [12] имеет неубывающий с расстоянием коррелятор порядков связей $\langle D(n)D(m) \rangle$. Спиновый коррелятор для функции ВЛГ⁰-ВПС действительно убывает с расстоянием как $(n-m)^{-2}$, в согласии с [12], но таким же свойством обладают корреляторы всех величин S_z, Q, D в ВЛГ⁰ состояниях с "чужими" одноэлектронными функциями. Это обстоятельство нужно иметь в виду при интерпретации результатов, полученных с использованием функций приближения ВЛГ. Когда в основном состоянии полиона в приближении ВЛГ в [59, 60, 62] была обнаружена склонность полиона к

альтернированию длин связей, то это явилось следствием того, что для оценки реакции полиена на смещения ядер из положения равновесия в этих работах использовалась (по нашей классификации) функция ВЛГ⁰-ВПС, имеющая ненулевой коррелятор $\langle D(n)D(m) \rangle$. Это привело к тому, что восприимчивость системы к альтернированию длин связей оказалась бесконечной. Можно проверить, что для функции ВЛГ⁰-СВ восприимчивость к альтернированию длин связей останется конечной, и никакого альтернирования длин связей в полиене не будет.

* * *

*

В настоящей главе мы рассмотрели способы учета корреляций в одномерном решеточном газе электронов со взаимодействием при помощи нового класса функций: антисимметризованного произведения варьируемых локализованных геминалей (ВЛГ). Мы показали, что несмотря на то, что функции ВЛГ имеют более низкую энергию, чем функции НХФ, корреляторы вычисленные в основном состоянии в приближении ВЛГ⁰ имеют тот же вид, что и корреляторы с функцией НХФ и отличаются только численным множителем.

Вопрос о том, какое состояние типа ВЛГ имеет наименьшую энергию остается открытым, хотя вполне вероятно, что это будет состояние типа ВЛГ-СВ.

ГЛАВА 5. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В КВАЗИОДНОМЕРНЫХ СИСТЕМАХ.

Необычные физические свойства квазиодномерных донорно – акцепторных кристаллов (ион-радикальных солей) в течение длительного времени привлекают внимание исследователей [13 – 15]. Эти материалы характеризуются сильной анизотропией физических свойств. Их кристаллы состоят из стопок молекул, причем взаимодействие между ближайшими молекулами в стопке гораздо сильнее, чем между молекулами разных стопок. Квазиодномерная структура этих материалов позволяет объяснить некоторые их свойства, рассматривая решения одномерных моделей для отдельных стопок. Однако, в рамках одномерных моделей невозможно объяснить существование различных типов упорядоченных структур, обнаруженных при низких температурах в этих материалах [13 – 15].

В последнее время появились работы, в которых в качестве одномерных объектов стали рассматривать стопки молекул, что позволило ввести в теорию параметры внутри и межмолекулярного взаимодействия и сопоставлять с величинами этих параметров результаты экспериментальных исследований. Как уже отмечалось в главе 1, в рамках феноменологического подхода с использованием функционала Гинзбурга – Ландау [17,20,21] удается получить качественно правильное и одновременно достаточно простое описание фазового перехода в квазиодномерной системе, если только ее одномерные составляющие (называемые авторами [17, 20, 2] нитями) имеют макроскопическую толщину, что обеспечивает применимость приближения Гинзбурга – Ландау к квазиодно-

мерным объектам.

В случае, когда приближение Гинзбурга - Ландау применимо, оказывается, что упорядоченное состояние возникает в том случае, когда фазы волновых функций Гинзбурга - Ландау в разных нитях скоррелированы. В отличие от качественно простой картины феноменологического подхода с установлением одной фазы во всех взаимодействующих одномерных нитях, имеющих макроскопическую толщину, при температурах, которые ниже температуры фазового перехода, в современных теориях информация о температуре фазовых переходов получается при изучении особенностей различных корреляционных функций квазидномерной системы с использованием методов теории возмущений (ТВ) и самосогласованного поля (ССП) и результатов точно решаемых моделей для одномерных систем.

В [26] было показано, что для возникновения любого типа упорядочения решающее значение имеет резонансное взаимодействие (перескоки электронов) между молекулами соседних стопок. В настоящей главе мы рассмотрим только этот тип взаимодействия. В методе ССП [23,24, 63-65] резонансные взаимодействия внутри стопок и между стопками учитываются в одинаковой степени. Это приводит к картине сильно анизотропных двумерных или трехмерных зон. При этом оказывается [23,24,63], что температура фазового перехода T_c зависит от межстопочного (поперечного) резонансного параметра t_{\perp} (параметра перескока) следующим образом:

$$T_c = T_c^0 (1 - t_{\perp}/t_{\perp}^c)^{\alpha}, \alpha > 0$$

Этот результат, очевидно, качественно неверен при малых t_{\perp} , поскольку предсказывает существование дальнего порядка в сис-

теме невзаимодействующих стопок при $t_{\perp} = 0$. На самом деле, как отмечалось выше, дальний порядок в системе одномерных стопок может установиться только за счет взаимодействия между ними, так как дальний порядок в одномерной системе при ненулевой температуре невозможен [16]. Это значит, что метод ССП вообще неприменим для описания квазиодномерных систем при $t_{\perp} \rightarrow 0$, поскольку в этом пределе он переходит в метод ССП для одномерной бесконечной системы. Величина отношения поперечно-го параметра перескока к продольному (внутристопочному) t_{\parallel} по разным оценкам составляет $t_{\perp}/t_{\parallel} = 0.01 \div 0.1$ [13, 23, 66]. Это достаточно малая величина (см. [22]), что делает сомнительной применимость метода ССП в этом случае.

При использовании метода ТВ [25, 27] для исследования фазовых переходов обычно (см. например [23, 24, 65]) получается качественно правильная зависимость критической температуры от t_{\perp} : $T_c \rightarrow 0$ при $t_{\perp} \rightarrow 0$.

Необходимость учета дефектов кристаллической структуры, возникающих при синтезе кристаллов или при их облучении, приводит в современной теории к дополнительным трудностям. Жизнь дефекты различной природы учитываются в теории как случайные возмущения, приводящие к рассеянию электронов "вперед" или "назад". При этом получаются, согласующиеся с экспериментом, качественные результаты, например, о подавлении диэлектрических и сверхпроводящих переходов с ростом концентрации рассеивающих "назад" примесей, или, при другом подходе, с уменьшением длины свободного пробега (см. обзор [22]). Здесь по-прежнему сохраняются трудности с установлением связи наблюдавшихся эффектов с молекулярной структурой кристаллов. Мы при-

меним другой метод рассмотрения квазиодномерных систем, который не только по иному решит проблему дефектов, но и позволит нам обойти трудности, связанные с использованием точных решений для бесконечных стопок при $T = 0$ и учетом флюктуаций в них при $T \neq 0$.

Теорема Ландау [16] утверждает, что дальний порядок в одномерной системе при ненулевой температуре невозможен. Мы исходим здесь из более общей ситуации, когда не только термические флюктуации, как в [16], приводят к появлению участков с разными фазами в одномерной системе, но и сами условия формирования одномерной системы допускают появление структурных дефектов. Наличие дефектов при синтезе одномерной системы неизбежно. В результате общее утверждение состоит в том, что идеальных одномерных систем вообще не существует: физическая одномерная система реализуется только как система длинных, но обязательно конечных фрагментов. Квазиодномерные системы следует рассматривать не как совокупность слабо взаимодействующих одномерных систем, а как совокупность слабо взаимодействующих фрагментов конечной длины.

Мы рассмотрим только такие дефекты структуры, возникающие при синтезе или облучении кристаллов, которые разрывают бесконечные стопки молекул на фрагменты конечной длины. Такие дефекты, по нашему мнению, наиболее важны. Их концентрация такова, что средняя длина фрагментов R меньше, чем средняя длина участков $r_c(T)$ с ближним порядком при данной температуре T ($R < r_c(T)$). Тогда для температур $T < T^*(R)$ ($T^*(R)$ — температура, при которой $r_c(T) = R$) в каждом фрагменте будет ближний порядок с одной фазой. Эту фазу мы введем как па-

метр вариационной функции, которая для разных типов упорядочения будет описывать электронную структуру фрагмента в приближении ССП. Таким образом, мы будем строить кристалл из разбитых на фрагменты бесконечных стопок, в которых нет дальнего порядка: внутристопочные корреляторы обращаются в нуль на расстояниях больших, чем радиус корреляции R . Резонансное взаимодействие между фрагментами, которое мы учтем во втором порядке теории возмущений, будет причиной установления дальнего порядка как во всем образце, так и в отдельной стопке. В качестве примера объектов, для которых мы проведем вычисления, рассмотрим соли Бечгарда $(\text{TMTSF})_2X$ (TMTSF – тетраметилтетраселенафульвален) X – различные неорганические комплексные анионы. В этих объектах известно большое количество разнообразных упорядоченных состояний при низких температурах [13–15]. Мы получим описание антиферромагнитного и сверхпроводящего переходов в солях Бечгарда. В заключительной части этой главы мы используем развитые в основной части представления и рассмотрим модель гипотетического полимерного ферромагнетика, для которого оценим температуру Кюри.

5. I Модель строения солей Бечгарда.

Рассмотрим кристаллы $(\text{TMTSF})_2X$, в которых плоские молекулы TMTSF образуют стопки (вдоль оси a), разделенные цепочками октаэдрических анионов $X = \text{PF}_6^-$, AsF_6^- , SbF_6^- , TaF_6^- , в направлении оси c (см. рис. 5.Ia). Вдоль оси b повторяются эквивалентные стопки TMTSF и цепочки X (рис. 5.Iб), так что в

целом кристалл состоит из чередующихся параллельных слоев из стопок TMTSF и цепочек X. Внутри слоев стопки и цепочки одинаковых молекул расположены параллельно друг другу [15]. Внутри стопок молекулы TMTSF расположены зигзагообразно. При этом расстояния между молекулами TMTSF внутри стопки слабо альтернируют, так что молекулы TMTSF сгруппированы в димеры подъем анионов X. Расстояния между молекулами внутри димеров и между молекулами разных димеров равны 3.63 и 3.66 Å, соответственно.

Поскольку взаимодействие между разными слоями молекул TMTSF слабо, мы, как это и принято [14,15], рассмотрим один такой слой. Как мы уже говорили, дефекты кристаллической решетки разбивают стопку на фрагменты конечной длины. Поэтому слой молекул TMTSF можно представить состоящим из стопок, разбитых дефектами на отрезки – фрагменты различной длины (рис. 5.2а). Средняя длина фрагмента определяется концентрацией дефектов. Мы предположим, что фрагменты имеют одинаковую длину, равную средней длине, и расположены в виде квадратной решетки так, что каждый фрагмент имеет четыре равноценных соседа (рис.5.2б). Такая идеальная модель позволит нам свести задачу к известным задачам на квадратной решетке. Свойства отдельного фрагмента – узла получившейся решетки – мы опишем в рамках приближения ССП. Мы предположим, что фрагмент состоит из $2N$ молекул TMTSF сгруппированных в N димеров $(\text{TMTSF})_2^+$. Соседние фрагменты одной стопки не взаимодействуют между собой, а ближайшие фрагменты соседних стопок связаны резонансным взаимодействием.

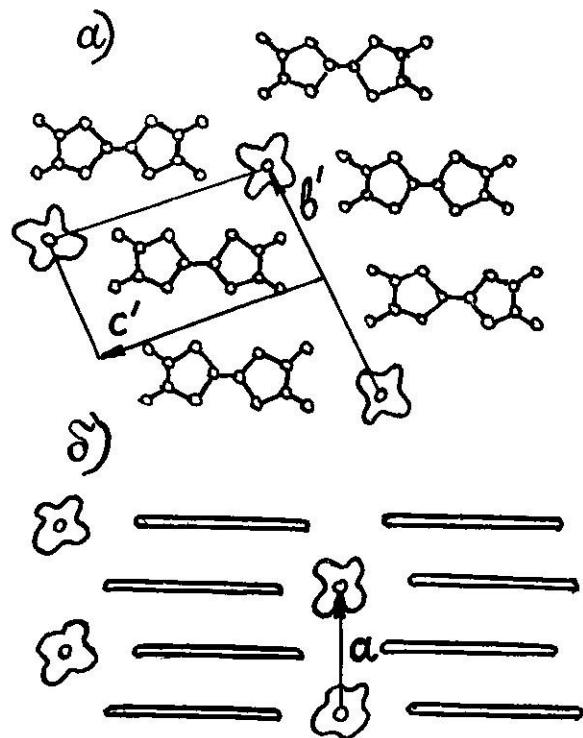


Рис. 5.1. Строение кристаллов солей Бечгарда.

- а) Вид на структуру $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ вдоль оси *a*.
- б) Вид на структуру $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ вдоль оси *b* [15].

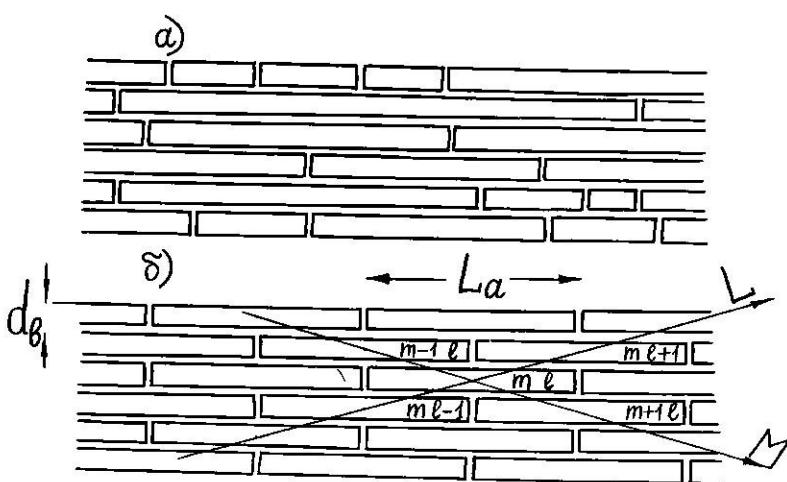


Рис. 5.2. Модель двумерного слоя из стопок димеров $(TMTSF)_2^+$.

- Фрагменты конечной длины при беспорядочном распределении дефектов.
- Регулярная решетка одинаковых фрагментов $(TMTSF)_{2N}$.

5.2 Антиферромагнитное состояние в солях Бечгэрда.

Покажем теперь, как возникает упорядоченное состояние в системе взаимодействующих друг с другом фрагментов. Как уже говорилось в предыдущем параграфе, фрагменты стопок образуют квадратную решетку. Отдельный фрагмент с номером (m, l) описывается гамильтонианом Хаббарда:

$$H_{ml} = - t_{\parallel} \sum_{n,\sigma} (c_{nml\sigma}^+ c_{n+1ml\sigma} + c_{n+1ml\sigma}^+ c_{nml\sigma}) + G/2 \sum_{n,\sigma} c_{nml-\sigma}^+ c_{nml-\sigma} c_{nml\sigma}^+ c_{nml\sigma} \quad (5.1)$$

где $c_{nml\sigma}^+$ ($c_{nml\sigma}$) – оператор рождения (уничтожения) электрона с проекцией спина σ на n -том узле (димере $(TMTSF)_2^+$); t_{\parallel} – параметр перескока электронов между соседними димерами внутри фрагмента; G – параметр взаимодействия электронов, находящихся на одном димере. Каждый димер $(TMTSF)_2^+$ вносит в систему один электрон, который занимает разрыхляющую комбинацию $(\chi_1 - \chi_2)/\sqrt{2}$ верхних заполненных молекулярных орбиталей χ_1 и χ_2 двух молекул $TMTSF_1$ и $TMTSF_2$, входящих в димер. По этой причине параметры t_{\parallel} и G в цепочке димеров с одним электроном на димер в два раза меньше, чем соответствующие параметры для молекул $TMTSF$ [23,68], т.е. $t_{\parallel} = 1500$ К, $G = 6000$ К.

В неограниченном по спину приближении ССП (метод НХФ см. главу 2) электронное строение фрагмента (m, l) представлено волновой функцией $\Phi(m, l)$, которая описывает состояние со спиновыми волнами на фрагменте (m, l) :

$$\Phi(m, l) = \prod_{|\vec{k}| < k_F} f_{kml\sigma}^+ |0\rangle, \quad (5.2)$$

$\sigma = \pm 1/2$

где

$$f_{kml\sigma} = \cos\theta_K a_{kml\sigma} + 2\sin\theta_K a_{\bar{k}ml\sigma},$$

и θ_K определено, например, формулой (2.30) при $K = 0$. В одноэлектронном спектре каждого фрагмента имеется щель 2Δ , $\Delta = G\delta$, где δ определяется из условий самосогласования для антиферромагнитного состояния фрагмента (2.17). Фаза спиновой волны одного фрагмента определена неоднозначно и может принимать два значения: $S_{ml} = \pm 1$.

Полный гамильтониан системы (двумерного слоя) имеет вид:

$$\begin{aligned} H &= \sum_{m,l} H_{ml} + H_I, \\ H_I &= -t_{\perp} \sum_{m,l} \sum_{n,\sigma} [c_{nl\sigma}^{\dagger} c_{n+n/2 m+1 l\sigma} + \\ &\quad + c_{nl\sigma}^{\dagger} c_{n+n/2 m+1 \sigma}] + \text{э.с.} \end{aligned} \quad (5.3)$$

Здесь H_I – оператор перескока электронов между узлами, находящимися на соседних фрагментах. В отсутствие взаимодействия между фрагментами ($t_{\perp} = 0$) основное состояние системы представляется произведением волновых функций отдельных фрагментов

$$\Phi = \prod_{m,l} \Phi(m,l)$$

Все состояния, отличающиеся распределением значений S_{ml} , имеют одинаковую энергию. Во втором порядке теории возмущений по оператору H_I это вырождение снимается, и мы получаем выражение для энергии системы как функцию от S_{ml} – фаз спиновых волн на фрагментах:

$$\begin{aligned} E &= \text{const} + \sum_{m,l} \frac{t_{\perp}^2}{4} \sum_{|k| < k_F} \frac{\sin^2 2\theta_K}{\varepsilon_{\bar{k}} - \varepsilon_k} \\ &\quad \times (S_{ml} S_{m+1 l} + S_{ml} S_{ml+1}) \quad (5.4) \\ &= \text{const} + J \sum_{m,l} (S_{ml} S_{m+1 l} + S_{ml} S_{ml+1}) \end{aligned}$$

Выражение (4) имеет вид гамильтониана модели Изинга на квадратной решетке, где роль переменных играют фазы спиновых волн на фрагментах. Здесь J имеет вид:

$$J = \frac{t_{\perp}^2}{4} \sum_{|k| < k_F} \frac{\sin^2 2\theta_k}{\varepsilon_{\vec{k}} - \varepsilon_k} = \frac{N t_{\perp}^2 E(k)}{4\pi \sqrt{4t_{\parallel}^2 + \Delta^2}}, \quad (5.5)$$

где $E(k)$ – полный эллиптический интеграл второго рода. Аргумент эллиптического интеграла k определен соотношением:

$$k^2 = \frac{4t_{\parallel}^2}{4t_{\parallel}^2 + \Delta^2}.$$

Величина $J > 0$, так что минимальной энергией обладает состояние, у которого фазы спиновых волн на соседних взаимодействующих фрагментах противоположны. Особенностью этого состояния является то, что фазы спиновых волн во всех фрагментах одной стопки совпадают, а для соседних стопок фазы противоположны. В результате волновой вектор спинового упорядочения имеет вид $Q = (1/2, 1/2, 1/2)$ по отношению к исходной решетке, что согласуется с известными представлениями о спиновом упорядочении в $(TMTSF)_X$ [14].

Критическая температура T_C перехода в упорядоченное состояние, согласно Онзагеру [16, 69], определяется выражением (6):

$$T_C = -2J/\ln(\sqrt{2} - 1) = 2.26J \quad (5.6)$$

Зависимость критической температуры от t_{\perp} при $t_{\perp} \rightarrow 0$ в нашем случае качественно правильная и совпадает с зависимостью [24]

$$T_C = t_{\parallel} (t_{\perp}/t_{\parallel})^{\delta} \text{ при } \delta = 2 \text{ и } \Delta \ll t_{\parallel}.$$

5.3 Сверхпроводящий переход в солях Бечгарда под давлением.

В предыдущем параграфе мы показали возможность возникновения антиферромагнитного порядка в системе резонансно взаимодействующих фрагментов, каждый из которых описывается гамильтонианом Хаббарда с отталкиванием электронов.

С ростом давления величина электрон-фононного взаимодействия растет, и вследствие этого эффективный параметр межэлектронного взаимодействия G уменьшается [13, 66, 70].

Предположим, что G линейно убывает с ростом давления p : $G = G_0 - G'p$. При $p = p_c = G_0/G'$ эффективный параметр электрон-электронного взаимодействия G меняет знак. В результате на каждом фрагменте состояние со спиновой волной должно быть заменено "сверхпроводящим" состоянием. Как известно [1], основное состояние фрагмента (m, l) при $G < 0$ определяется с точностью до комплексной фазы $\exp(i\phi)$ функций типа БКШ:

$$\Phi(m, l) = \prod_K (u_K + \exp(i\phi_{ml}) u_K a_{km}^{\dagger} a_{-km}^{\dagger}) \quad (5.7)$$

Применив к квадратной решетке из "сверхпроводящих" фрагментов тот же метод, что и к решетке "антиферромагнитных" фрагментов, получим поправку второго порядка ТВ к энергии системы как функцию фаз ϕ_{ml} :

$$E = \text{const} - J \sum_{m, l} (\cos(\phi_{ml} - \phi_{m+1l}) + \cos(\phi_{ml} - \phi_{ml+1})) \quad (5.8)$$

Это выражение имеет вид гамильтониана двумерной классической XY-модели, где J по-прежнему определено формулой (5). Легко видеть, что в основном состоянии разность фаз на соседних

фрагментах равна нулю.

Критические явления в XY-модели имеют ряд особенностей. Так, например, коррелятор $\langle \Phi_{ml} \Phi_{m'l'} \rangle$ при любых T в интервале $T_\infty > T > 0$ убывает по степенному закону $R^{-\eta(T)}$ с ростом расстояния R между узлами (m, l) и (m', l') . Показатель степени $\eta(T)$ в свою очередь зависит от температуры. При $T < T_z$ показатель $\eta(T) < 2$, что приводит к расходимости восприимчивости, которая, как известно, представляет собой сумму корреляторов $\langle \Phi_{ml} \Phi_{m'l'} \rangle$ по всем (m, l) и (m', l') . Таким образом, можно считать, что ниже T_z существует упорядоченное состояние, хотя в строгом смысле в XY-модели дальний порядок отсутствует при любой $T > 0$, поскольку в этой системе нет неубывающих корреляторов.

Критическую температуру T_z XY-модели [72] мы примем за температуру сверхпроводящего перехода. Как было показано в [72, 73], T_z связана с J из формулы (8) следующим соотношением:

$$T_C = T_z = 0.92J \quad (5.13)$$

При $G/t_{||} \ll 1$ из (5) получаем простую оценку для J :

$$J = Nt_{\perp}^2 / 8\pi t_{||}, \quad \Delta \ll t_{||}, \quad (5.14)$$

что позволяет оценить T_C при значениях $G \ll t_{||}$.

5.4 Зависимость температуры антиферромагнитного перехода от концентрации дефектов и фазовая диаграмма солей Бечгарда в координатах (T, p) .

В двух предыдущих параграфах мы показали, что система

связанных резонансным взаимодействием фрагментов может переходить в упорядоченное состояние, причем тип этого состояния определяется типом ближнего порядка внутри фрагментов. В настоящем параграфе мы сделаем численные оценки критических температур для солей Бечгарда и проведем сопоставление с экспериментом.

Мы провели численные расчеты T_C при различных значениях параметра перескока t_{\perp} , которые выбирали между 30 и 300 К [22,23,66,68]. Из формул (5) и (6) видно, что $T_C \approx N t_{\perp}^2$, поэтому экспериментальные значения T_C могут быть воспроизведены при различных значениях N выбором t_{\perp} в указанном выше интервале. Экспериментальное значение $T_C = 14$ К для $(TMTSF)_2PF_6$ (см. [74]) можно получить при $N = 20$ и $t_{\perp} = 100$ к.

Оценим N для $(TMTSF)_2ClO_4$ по величине размера доменов $L_a \approx 200 \text{ \AA}$ в направлении a (из эксперимента по размытию рентгеновских максимумов [75]) и данным по межмолекулярным расстояниям d_a ; в стопке $d_a = 3.7 \text{ \AA}$ [13,14]: $N = L_a / 2d_a$. Для $(TMTSF)_2ClO_4$ в Q-состоянии получим $N = 28$. Если принять для $(TMTSF)_2PF_6$ то же значение $N = 28$, то экспериментальное значение $T_C = 14$ К получается при $t_{\perp} = 84$ К. Эти значения N и t_{\perp} близки к использованным выше значениям.

Из формул (5) и (6) оценим зависимость температуры антиферромагнитного перехода от концентрации дефектов $c = N/50$ моль%. при $t_{\perp} = 100$ К и $N = 20$ получаем

$$\partial T_C / \partial c = - T_C / c = -5.6 \text{ К/моль%}.$$

При $t_{\perp} = 30$ К и $N = 200$, что тоже отвечает $T_C = 14$ К, получаем $\partial T_C / \partial c = -56 \text{ К/моль%}$. Последний результат сопоставим с экспериментом [76], где $\partial T_{SDW} / \partial c = -60 \pm 30 \text{ К/моль%}$.

Для описания зависимости критических температур от давления нам необходимо выбрать зависимости параметров модели от давления, поскольку параметры нами не вычисляются. В частности, значение G' выберем так, чтобы воспроизвести экспериментальное значение p_c . По поводу этой величины (p_c) в литературе существуют разногласия: в [13,70] p_c для соединения (TMTSF)₂PF₆ получено равным 9 кбар, а в работе [74] для того же вещества $p_c = 6$ кбар. Первому значению p_c отвечает $G' = 666$ К/кбар, а второму $G' = 1000$ К/кбар.

По нашему мнению, форма зависимости $T_c(p)$ определяется наличием сильной зависимости t_{\parallel} от p и слабой зависимостью t_{\perp} от p ($\partial t_{\perp} / \partial p = 0.6$ К/кбар, согласно [23]). Это утверждение, на первый взгляд, противоречит экспериментальным данным [70] по зависимости анизотропии электропроводности в бечгардовских солях от давления.

Действительно, согласно [68], отношение проводимости в продольном (σ_{\parallel}) и поперечном (σ_{\perp}) направлениях $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} = (t_{\parallel}/t_{\perp})^2$ в интервале давлений $p = 0 + 24$ кбар меняется незначительно, тогда как подстановка в это соотношение наших значений t_{\perp} и t_{\parallel} (см. ниже) привела бы к сильному росту анизотропии проводимости. Заметим, однако, что в рамках нашей модели параметр перескока t_{\parallel} никакого отношения к продольной проводимости не имеет, поскольку представляет собой величину, определяющую поведение электрона внутри фрагмента, тогда как проводимость определяется перескоками между фрагментами. Анизотропия проводимости в этом случае определяется отношением коэффициентов диффузии в разных направлениях: $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} = D_{\parallel}/D_{\perp}$. Коэффициенты диффузии в свою очередь пропорциональны квадратам смешений

электрона по разным направлениям при одном прыжке. За один прыжок по квадратной решетке фрагментов электрон смещается на $L_a/2 \approx 100 \text{ \AA}$ [75] в направлении **a** и на $d_b \approx 7 \text{ \AA}$ [13,14] в направлении **b**. В результате имеем

$$\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} = (L_a/2d_b)^2 \approx 200,$$

что хорошо согласуется с экспериментом [70].

Данные по анизотропии проводимости, следовательно, не противоречат наличию сильной зависимости t_{\parallel} от p .

Мы рассматривали два простых типа зависимости от давления: экспоненциальную – $t_{\parallel} = t_{\parallel}^0 \exp(ap)$ и линейную – $t_{\parallel} = t_{\parallel}^0 + t'_{\parallel} p$. Никаких оснований для выбора той или иной зависимости t_{\parallel} от p у нас нет. В приведенных формулах $t_{\parallel}^0 = 1500 \text{ K}$, а a и t'_{\parallel} должны быть определены по величине критической температуры сверхпроводящего перехода $T_C(p_C)$. По формуле (8) можно оценить, что при $t_{\perp} = t_{\perp}^0 + t'_{\perp} p$, $t_{\perp}^0 = 100 \text{ K}$ и $t'_{\perp} = 0.6 \text{ K/кбар}$ экспериментальное значение $T_C(p_C) = 1 \text{ K}$ [13–15] получается при $t_{\parallel}(p_C) = 8000 \text{ K}$. Чтобы получить последнее значение при $p_C = 6 \text{ кбар}$ необходимо выбрать $a = 0.3 \text{ кбар}^{-1}$ для экспоненциальной зависимости t_{\parallel} от p или $t'_{\parallel} = 1100 \text{ K/кбар}$ для линейной зависимости t_{\parallel} от p . В случае $p_C = 9 \text{ кбар}$ необходимо выбрать, соответственно, $a = 0.2 \text{ кбар}^{-1}$ или $t'_{\parallel} = 700 \text{ K/кбар}$.

С учетом (8) и (9) получаем, что с ростом p выше p_C температура сверхпроводящего перехода падает. При этом

$$(\partial T_C / \partial p)_{p=p_C} = -aT_C$$

для экспоненциальной зависимости t_{\parallel} и

$$(\partial T_C / \partial p)_{p=p_C} = -t'_{\parallel} T_C / t_{\parallel}(p_C)$$

для линейной зависимости $t_{||}$. При экспоненциальной зависимости $t_{||}$ от p получим $(\partial T_C / \partial p)_{p=p_c} = -0.24 \text{ К/кбар}$ и -0.19 К/кбар при $p_c = 6 \text{ кбар}$ и 9 кбар , соответственно, а при выборе линейной зависимости $t_{||}$ от p получим $(\partial T_C / \partial p)_{p=p_c} = -0.14 \text{ К/кбар}$ и -0.04 К/кбар при $p_c = 6 \text{ кбар}$ и 9 кбар , соответственно. Эти оценки по порядку величины согласуются с экспериментальным значением $(\partial T_C / \partial p)_{\text{эксп.}} = -(0.06 \pm 0.09) \text{ К/кбар}$ [15]. Зависимости $T_C(p)$, полученные при различных параметризациях, приведены на рис. 5.3.

Как можно видеть из рис. 5.3, нам не удается описать правильно форму зависимости $T_C(p)$ при $p < p_c$ - для антиферромагнитного перехода использованными нами простыми формами зависимости $t_{||}$ от p . Чтобы правильно описать экспериментальную зависимость $T_C(p)$ для $p < p_c$, следует выбрать специальную "эмпирическую" зависимость $t_{||}(p)$ от p . Мы построили "эмпирическую" зависимость $t_{||}(p)$ по нашим формулам для T_C и известной температурной зависимости $T_C(p)$ [74].

Полученная зависимость $t_{||}(p)$ приведена на рис. 5.4. Ее вид свидетельствует о возможности структурного фазового перехода в солях Бечгарда в интервале давлений от 4 до 5 кбар. Мы не имеем прямой информации о наличии такого перехода.

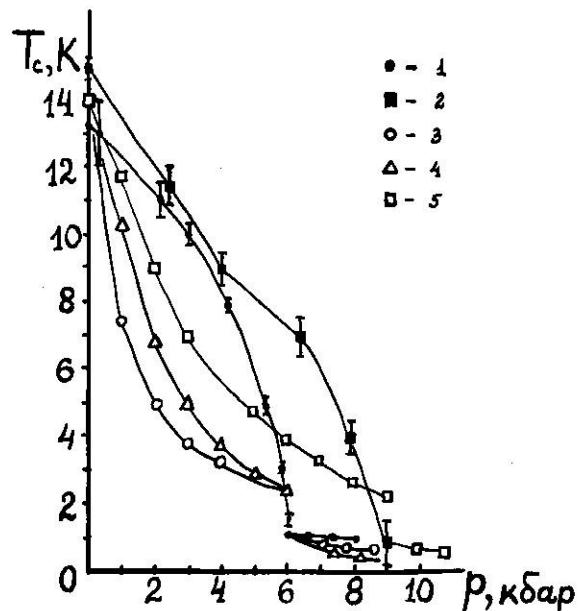


Рис. 5.3. Фазовая диаграмма (T, p) для $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$.

При $T < T_c$ и $p < p_c$ имеет место антиферомагнитное состояние. При $T < T_c$ и $p > p_c$ – сверхпроводящее состояние. Показаны экспериментальные кривые $T_c(p)$ (1 - $p_c = 6$ кбар [74]; 2 - $p_c = 9$ кбар [70]) и теоретические, полученные в настоящей главе с использованием линейной (3, $p_c = 6$ кбар) и экспоненциальной (4, $p_c = 6$ кбар и 5, $p_c = 9$ кбар) аппроксимации $t_{||}(p)$ вместо неизвестной зависимости $t_{||}$ от p .

5.5 Модель органического полимерного ферромагнетика и оценка его температуры Кюри.

В последнее время в литературе обсуждается возможность создания синтетических органических ферромагнетиков [4, 30, 77-79]. В [4] предполагалось, что перспективными кандидатами на эту роль являются полимеры с сопряженными связями (ПСС) со свободнорадикальными заместителями (СРЗ).

Регулярное введение СРЗ только к четным (или только к нечетным) атомам сплошной цепи сопряжения, π -электроны которой склонны к установлению антиферромагнитного спинового порядка [5], приведет к поляризации неспаренных электронов СРЗ, так что получится макромолекула с полным спином, пропорциональным ее длине.

Этот результат, который является частным случаем теоремы Свчинникова [30] о спине альтернатных систем, получен в приближении самосогласованного поля (ССП) в параграфе 2.3. Здесь мы рассмотрим модель ферромагнетика, построенного из таких макромолекул и оценим его температуру Кюри.

Большой полный спин макромолекулы еще не достаточен для того, чтобы макроскопический образец был ферромагнетиком (имел полный спин, пропорциональный объему). Обычно макромолекулы разбиты дефектами на фрагменты конечной длины. Если эти фрагменты имеют большой спин, то произойдет или сложение спинов в полный спин пропорциональный объему, или компенсация всех спинов. В первом случае ферромагнитное состояние образца будет существовать только при температурах T , которые ниже

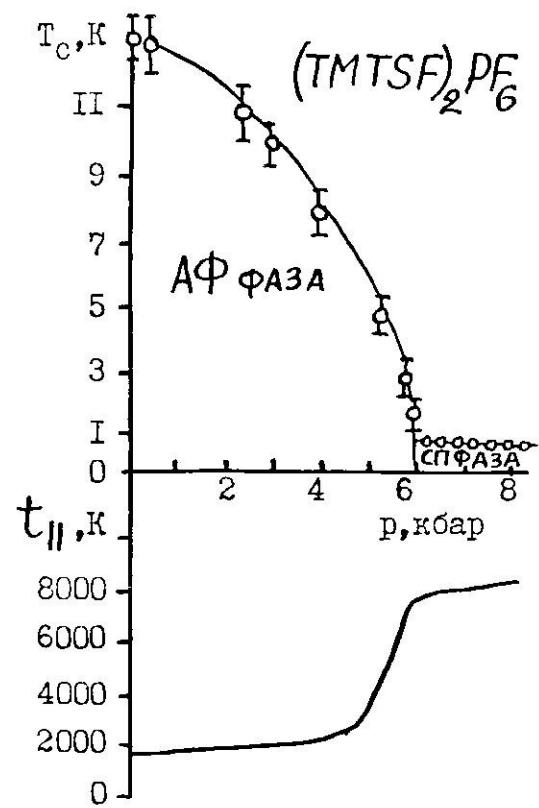


Рис. 5.4. Эмпирическая зависимость $t_{\parallel}(p)$.

критической: $T < T_c$.

Мы рассмотрим фрагменты полиацетилена с СРЗ, обсудим различные варианты упаковки этих фрагментов и оценим критическую температуру T_c перехода в ферромагнитное состояние.

Заметим, что из больших фрагментов, по-видимому, легче построить необходимую для существования ферромагнетизма структуру, чем из малых, типа метильного радикала, который обсуждался в [77,78] в связи с возможностью создания органического ферромагнетика. Длинные фрагменты с большим спином представляют собой участки с ферромагнитным ближним порядком, при взаимодействии между которыми может появиться ферромагнитный дальний порядок. Как мы увидим ниже, критическая температура T_c перехода в ферромагнитное состояние прямо пропорциональна длине этих фрагментов. Поэтому для получения ферромагнетика с достаточно высокой T_c предпочтительнее строить ферромагнитную структуру из длинных фрагментов.

Строение одного фрагмента описывается гамильтонианом полиеновой цепочки с СРЗ (2.26):

$$\begin{aligned} H = & -\alpha \sum_{n,\sigma} c_{n\sigma}^+ c_{n\sigma} \\ & - t \sum_{n,\sigma} (c_{n\sigma}^+ c_{n+1\sigma} + c_{n+1\sigma}^+ c_{n\sigma}) \\ & + G \sum_n c_{n\alpha}^+ c_{n\alpha} c_{n\beta}^+ c_{n\beta} \\ & - W \sum_{\sigma} \sum_m A_{m\sigma}^+ A_{m\sigma} + U \sum_m A_{m\alpha}^+ A_{m\alpha} A_{m\beta}^+ A_{m\beta} \\ & + K \sum_m S_z(2m) S_z(m). \end{aligned}$$

Мы оценили $K = 0.86$ эВ (см. параграф 2.3) для метиленового

радикала $-\text{CH}_2^\cdot$, приняв стандартные значения [4] $t_{||} = 2.5$ эВ и $G = 6.0$ эВ для π -системы полиена, $U = 11.$ эВ, $W = \alpha$ для орбиталей СРЗ, $\beta_{cp} = t_{||}/\sqrt{2}$ для резонансного интеграла, связывающего полиен с радикалом. Такой выбор β_{cp} соответствует тому, что плоскость радикала CH_2^\cdot повернута на 45° по отношению к плоскости молекулы полиена.

Здесь мы учтем резонансное взаимодействие между цепочками и выясним, как оно влияет на возможности спиновое упорядочение.

Рассмотрим простую модель упаковки цепочек. Возьмем полиеновые цепочки с СРЗ у четных атомов углерода и предположим, что длины всех цепочек одинаковы. Цепочки расположим в двумерный слой так, что четные атомы цепи сопряжения одного фрагмента (имеющие СРЗ) резонансно взаимодействуют с нечетными атомами (без СРЗ) соседних цепочек. Предположим, что две соседние цепочки длины N перекрывают друг с другом на длине $N/2$, так что цепочки, лежащие в одной плоскости, образуют квадратную решетку, как показано на рисунке (см. рис. 5.5). При таком расположении каждая цепочка имеет четыре эквивалентных соседа, лежащих с ней в одной плоскости. Волновая функция всей системы примет вид:

$$\Phi = \prod_{m,l} \Phi(m,l)$$

где $\Phi(m,l)$ – волновые функции отдельных цепочек в приближении ССП вида (2.30), где S заменено на S_{ml} . Каждый фрагмент (m,l) характеризуется фазой $S_{ml} = \pm 1$. Два значения S_{ml} отвечают двум значениям проекции полного спина цепочки $S_z(m,l) = \pm N/4$. Резонансное взаимодействие между цепочками

$$H_I = - t_{\perp} \sum_{m,l} \sum_{n,\sigma} [c_{nm l \sigma}^{\dagger} c_{n+N/2 m+1 l \sigma} + c_{nm l \sigma}^{\dagger} c_{n+N/2 m l+1 \sigma}] + \text{э.с.} \quad (5.11)$$

учтем во втором порядке теории возмущений, используя методику проектирования на состояние с нулевым переносом заряда между цепочками, или методику эффективного спинового гамильтониана [27,80]. В отсутствие взаимодействия между цепочками состояния, отличающиеся распределением значений S_{ml} , имеют одинаковую энергию. Во втором порядке теории возмущений по t_{\perp} это вырождение снимается. Поправка второго порядка к энергии системы как функция от S_{ml} имеет вид гамильтониана двумерной модели Изинга на квадратной решетке, где роль переменных играют фазы S_{ml} :

$$\Delta E = - J \sum_{m,l} (S_{ml} S_{m+1,l} + S_{ml} S_{ml+1}) \quad (5.12)$$

Здесь J имеет вид:

$$J = \frac{N t_{\perp}^2 E(k)}{4\pi \sqrt{4t_{||}^2 + \Delta^2}} , \quad (5.13)$$

где $E(k)$ — полный эллиптический интеграл второго рода. Величина $J > 0$, так что минимальной энергией обладает состояние с одинаковыми фазами на всех фрагментах. Поэтому в этом состоянии $S_z(m,l) = N/4$ для всех (m,l) , т.е. состояние ферромагнитно: проекция полного спина пропорциональна объему образца.

Упорядоченное состояние в модели Изинга сохраняется при температурах $T < T_I$, где T_I определяется величиной межцепочечного взаимодействия J по формуле Онзагера [16,69]:

$$T_I = -2J/\ln(\sqrt{2}-1) = 2.26J \quad (5.14)$$

Мы оценили эту температуру, приняв $N = 30$ [81] по данным о

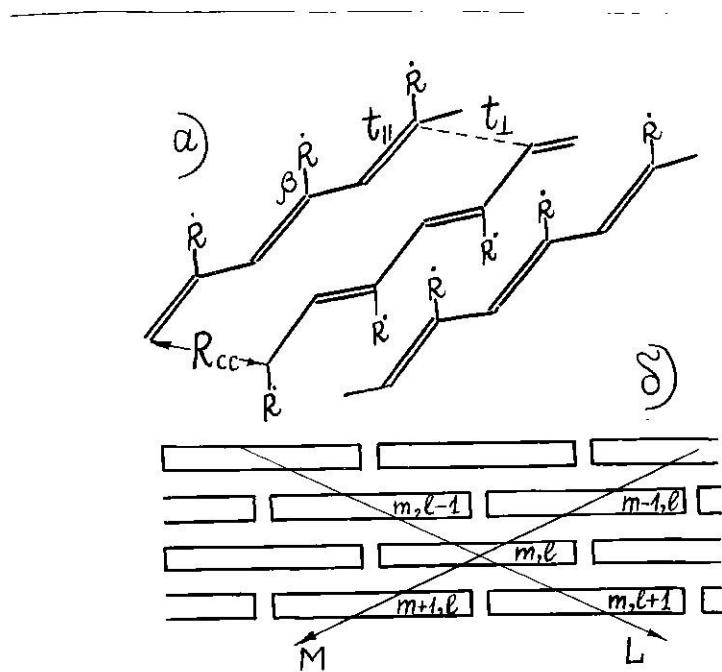


Рис. 5.5. Двумерный слой органического ферромагнетика.
Взаимное расположение фрагментов $(CHCR^*)_{N/2}$.

длине фрагмента в полиацетилене. Межцепочечный резонансный интеграл $t_{\perp} = 21S_{CC}$ эВ, где S_{CC} - интеграл перекрывания π -AO атомов углерода, находящихся на соседних цепях, мы оценили согласно [82]. Полагая межатомное расстояние равным $R_{CC} = 4.2 \text{ \AA}$, как в полиацетилене [83] получим $t_{\perp} = 0.092 \text{ эВ}$ и $T_I = 120 \text{ К}$.

Заметим, что характерная температура T_{sf} , связанная с переворотами спинов электронов, локализованных на СРЗ, внутри одного фрагмента - нарушением ближнего ферромагнитного порядка, намного выше, чем полученная нами оценка для T_I :

$$T_{sf} = \varepsilon(1/2) - \varepsilon(-1/2) = K\delta = 2100 \text{ К} \gg T_I.$$

При $R_{CC} = 4.2 \text{ \AA}$ температура Кюри T_C определяется межмолекулярным взаимодействием $T_C = T_I$. Этот результат представляет вполне оптимистическую оценку для температуры Кюри нашего гипотетического ферромагнетика. Допустив межатомные расстояния $R_{CC} = 3.55 \text{ \AA}$ (как в кристалле пирена [84]) получим $t_{\perp} = 0.42 \text{ эВ}$, что приведет к $T_C = T_I = 2200 \text{ К} = T_{sf}$.

Эти оценки для T_I и T_{sf} получены для гипотетических структур с метиленовыми радикалами в качестве СРЗ. Если в качестве СРЗ использовать более стабильные заместители типа феноксильных [4,28,30] или нитроксильных [77,78] радикалов, то из-за делокализации неспаренного электрона по СРЗ обменный параметр K приобретет дополнительный множитель ρ_S - спиновую плотность на атоме СРЗ непосредственно связанном с полиеновой цепочкой. Оценка ρ_S по методу Хюккеля для бензильного радикала дает $\rho_S = 0.143$, а для феноксильного радикала $\rho_S = 0.197$ при выборе параметров по Стрейтвизеру, и $\rho_S = 0.259$ при выборе параметров по Пюльманам (см. [85]). При $R_{CC} = 3.55 \text{ \AA}$

получаем в итоге более реалистические оценки $T_C = T_{SF} = 300$ К, если СРЗ – бензильный радикал и $T_C = T_{SF} = 415 \pm 540$ К, если СРЗ – феноксильный радикал. Эти значения следует принять за температуру Кюри для полимерного ферромагнетика. Чтобы исключить стерические затруднения при замене метиленовых радикалов на более объемные (бензильные, феноксильные), последние следует вводить не у всех четных атомов полиена, а у каждого четвертого. Это вдвое уменьшит полный спин, но практически не изменит оценок критических температур.

5.6 Заключение.

Как отмечено в [17], в одномерной системе (стопке молекул) флуктуации фазы параметра порядка разрушают дальний порядок, хотя ближний порядок на некотором расстоянии r_C существует. С понижением температуры r_C растет и, как мы видели, увеличивается энергия взаимодействия между участками когерентности разных стопок ($J \sim N$).

Система из участков когерентности перейдет в упорядоченное состояние при тех температурах, когда энергия взаимодействия между участками – фрагментами (пропорциональная их длине) будет достаточно велика. В реальных квазидномерных системах кроме температурного разрушения дальних корреляций есть, по крайней мере, еще одна причина для подавления дальнего порядка и возникновения фрагментов с ближним порядком – наличие дефектов структуры, возникших при синтезе кристаллов. Если концентрация дефектов такова, что среднее расстояние

между ними (длина фрагмента) $R < r_C(T)$, то наличием тепловых флуктуаций фазы параметра порядка внутри фрагмента можно пренебречь, что и было сделано в настоящей работе.

Как мы отмечали выше, N не может быть очень большим ($N \approx R < r_C(T)$), а так же очень малым ($N > 10 \div 20$): последнее необходимо для применимости приближения ССП. В случае антиферромагнитного упорядочения сделанные нами предположения приведут к представлению спиновой корреляционной функции в виде:

$$\langle S_z(r)S_z(r')\rangle = (-1)^{(n-n')} \Delta^2/G^2 \langle S_{ml}S_{m'l'}\rangle, \quad (5.15)$$

где r и r' находятся во фрагментах (m, l) и (m', l') , а n и n' нумеруют димеры с координатами r и r' внутри фрагментов. В отсутствие межстопочного взаимодействия наличие дефектов в стопке приводит к тому, что перескоки электронов между соседними фрагментами в одной стопке запрещены. Это эквивалентно использованию внутристопочных корреляционных функций, обращающихся в нуль, если пара координат, для которых они вычислены относятся к разным фрагментам, т.е.

$$\langle S_{ml}S_{m'l'}\rangle = \delta_{mm'}\delta_{ll'}.$$

Тем самым мы удовлетворяем условию разрушения корреляций в одной стопке на достаточно больших расстояниях. Поскольку мы пренебрегли термическими флуктуациями внутри фрагментов, вся температурная зависимость корреляционных функций (5.15) сосредотачивается в множителе $\langle S_{ml}S_{m'l'}\rangle$ (или $\langle \Phi_{ml}\Phi_{m'l'}\rangle$ для сверхпроводящего случая), т.е. возбуждения системы, разрушающие дальний порядок, представляют собой возбуждения, изменяющие фазовые переменные S_{ml} или Φ_{ml} . Такой подход позволяет отождествить критическую температуру квазиодномерной системы

с критической температурой соответствующей двумерной модели, описывающей поведение коррелятора $\langle S_{ml}S_{m'l'} \rangle$ или $\langle \Phi_{ml}\Phi_{m'l'} \rangle$.

В отличие от бесконечной стопки, в которой существуют бесщелевые возбуждения, разрушающие дальний порядок, в конечном фрагменте всегда имеется щель, отделяющая основное состояние от первого возбужденного. Как показано в [86], эта щель имеет порядок $2\pi t_{||}/N$, что для $N = 200$ и $t_{||} = 1500$ К составляет 50 К, а для $N = 20 - 500$ К. Эти оценки значительно превышают найденные нами критические температуры, что позволяет нам пренебречь температурной зависимостью коррелятора внутри фрагмента, по крайней мере, в случае солей Бечгарда. Вместе с тем, в случае полиэтина с СРЗ пренебречь разрушением ближнего порядка внутри фрагмента нельзя, поскольку энергия возбуждения, отвечающего перевороту спина в СРЗ, может оказаться меньше энергии связанной с нарушением когерентности фаз соседних фрагментов. В этом случае критическая температура определяется разрушением ближнего порядка.

В нашей модели стопки разбиты на фрагменты одинаковой длины. В отличие от [17], каждый фрагмент является одной "макромолекулой" (а не пучком макромолекул, объединенных в участок тонкой нити, как в [17]), а фаза упорядоченного состояния фрагмента является параметром волновой функции "макромолекулы" в приближении ССП (а не вводится феноменологически с помощью функционала Гинзбурга - Ландау, как в [17]).

Идея сведения задачи о квазидномерной системе к модели Гейзенберга или Изинга или к XY-модели с использованием ТВ второго порядка по параметру межцепочечного перескока t_{\perp} была высказана в работе [25]. Вместо рассмотренной в [25] довольно-

но абстрактной модели с сильным взаимодействием электронов на одном "узле": ($|U|/t_{\parallel} \gg 1$), мы рассмотрели модель, в которой "узлом" является фрагмент стопки, естественно образующийся из-за наличия дефектов. Здесь мы также конкретизировали представления о "сегментах", возникавшие при обсуждении свойств $(TMTSF)_x$ с преднамеренно созданными дефектами [87]: создание дефектов разрывает стопки на слабо связанные сегменты; с ростом числа дефектов проводимость все более обеспечивается прыжками между сегментами, а внутреннее строение сегментов играет все менее важную роль. Мы считаем, что дефекты, в определенной концентрации присутствуют в образце до всяких внешних воздействий: они возникают при синтезе материалов, облучение только увеличивает их концентрацию. Это положение лежит в основе предложенной нами модели.

Так как фрагменты имеют разную длину, мы должны рассмотреть модель Изинга (XY-модель) на нерегулярной решетке. Известно, что модель Изинга на решетке со случайным взаимодействием имеет фазовый переход [88], так что нашу регулярную модель можно рассматривать как первое приближение к задаче.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.

1. Впервые получено выражение для энергии взаимодействия циклического полиена в состоянии со спиновыми волнами с заместителем в боковой цепи, содержащим один неспаренный электрон – парамагнитной примесью. Показано, что это взаимодействие может быть представлено в виде обменного взаимодействия электронов полиена и примеси.

2. В рамках неограниченного метода Хартри-Фока получено решение задачи об основном состоянии полиацетилена со свободнорадикальными заместителями. Установлено, что такой полимер, в соответствии с теоремой Овчинникова, имеет полный спин пропорциональный длине, и, следовательно, может служить кандидатом на роль органического ферромагнетика.

3. Уточнены π -электронные параметры сопряженных систем в области расстояний между атомами углерода, отвечающих длине тройной связи С=С.

4. В рамках неограниченного метода Хартри-Фока получено решение задачи об основном состоянии кумулена, описываемого расширенным гамильтонианом Хаббарда с электрон-фононным взаимодействием. Обоснован вывод о наличии альтернирования длин связей в одномерной цепочке атомов углерода (кумулена) при условии, что энергия кулоновского взаимодействия электронов на соседних атомах углерода превышает критическую величину.

5. Впервые обнаружено существование различных волновых функций приближения варьируемых локализованных геминалей (ВЛГ), которые приводят к появлению дальнего порядка в полиновой цепочке (одномерном решеточном газе электронов с еди-

ничной плотностью). Показано, что тип дальнего порядка в основном состоянии приближения ВЛГ, определяется видом одноэлектронных функций, используемых для построения геминалей.

6. Показано, что с точки зрения существующих приближенных вариационных методов расчета одномерных систем состояние с альтернирующими порядками (длинами) связей не является выделенным по сравнению с другими состояниями одномерных систем.

7. Предложен новый теоретический метод описания упорядоченных состояний в квазиодномерных системах. С помощью этого метода впервые дано объяснение фазовой диаграммы (температура, давление) и совокупности других экспериментальных данных об упорядоченных состояниях в солях Бечгарда.

8. На основе предложенной теории фазовых переходов в квазиодномерных системах рассмотрен гипотетический органический ферромагнетик, построенный из полиацетилена со свободно-радикальными заместителями (см. пункт 2) и оценена его температура Кюри.

Результаты исследований, описанные в главе 3, изложены в работах [89,90], в главе 4 - в работе [91], в главе 5 - в работах [92 - 94].

В заключение автор приносит глубокую благодарность
Игорю Афанасьевичу Мисуркину за предложенную тему диссертации
и постоянную помощь в работе; всему коллективу лаборатории
квантовой химии и статистической физики за постоянное заинте-
ресованное внимание и поддержку в работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пайерлс Р. Квантовая теория твердых тел.- М.:Издатинлит, 1956.- 259 с.
2. Lieb E.H., Mattis D.C. Mathematical physics in one dimension. ch. 4, The many fermion problem.- NY.:AP, 1966.- 565 p.
3. Овчинников А.А., Украинский И.И., Квенцель Г.Ф. Теория одномерных моттовских полупроводников и электронная структура длинных молекул с сопряженными связями.- Усп. Физ. наук, 1972, т.108, №1, с.81-111.
4. Мисуркин И.А., Овчинников А.А. Электронная структура и свойства полимерных молекул с сопряженными связями.- Усп. химии, 1977, т.46, №10, с.1833-1870.
5. Misurkin I.A., Ovchinnikov A.A. Antiferromagnetic spin structure of long molecules with conjugated bonds.- Mol. Phys., 1974, v.27, №1, p.237-245.
6. Мисуркин И.А., Овчинников А.А. Спиновое проектирование и спиновые свойства полимерных молекул с сопряженными связями.- Теор. и эксп. химия, 1972, т.8, №3, с.291-298.
7. Rosenberg M. A comment on spin correlation in linear antiferromagnetic systems.- Mol. Phys., 1975, v.30, №4, p.1037-1040.
8. Luttinger J.M. An exactly soluble model of a many-fermion system.- J. Math. Phys., 1963, v.4, №3, p.1154-1162.
9. Solyom J. The Fermi-gas model of one-dimensional conductors.- Adv. Phys., 1979, v.28, №2, p.201-303.

10. Luther A., Peshel I. Calculation of critical exponents in two dimensions from quantum field theory in one dimension.- Phys. Rev. B, 1975, v.12, №9, p.3908-3917.
11. Изергин А.Г., Корепин В.Е. Критические индексы в XXZ магнитике Гейзенберга.- Письма ЖЭТФ, 1985, т.42, №10, с.414-416.
12. Украинский И.И. Новая вариационная функция в теории квазиодномерных металлов.- Теор. и мат. физика, 1977, т.32, №3, с.392-399.
13. Jerome D., Schulz H.J. Organic conductors and superconductors.- Adv. Phys., 1982, v.31 , №4, p.299-490.
14. Горьков Л.П. Новые органические полупроводники.- Усп. Физ. наук, 1984, т.44, №3, с.381-413.
15. Буздин А.И., Булаевский Л.Н., Органические полупроводники.- Усп. Физ. наук, 1984, т.44, №3, с.415-437.
16. Ландау Л.Д., Либшиц Е.М. Статистическая физика, часть 1, 3-е изд.- М.: "Наука", 1976.- 584 с.
17. Ефетов К.Б., Ларкин А.И. Влияние флуктуаций на температуру перехода в квазиодномерном сверхпроводнике.- ЖЭТФ, 1974, т.66, №6, с.2290-2302.
18. Scalapino D.J., Imry Y., Pincus P. Generalized Ginzburg-Landau theory of pseudo-one-dimensional systems.-Phys. Rev. B, 1975, v.11, №5, p.2042-2048.
19. Stoecly B., Scalapino D.J. Statistical mechanics of Ginzburg-Landau fields for weakly coupled chains.- Phys. Rev. B, 1975, v.11, №1, p.205-210.
20. Фирсов Ю.А., Яшин Т.Ю. Свойства квазиодномерной системы ниже температуры сверхпроводящего перехода.- ЖЭТФ, 1977, т.72, №4, с.1450-1465.

21. Пригодин В.Н., Фирсов Ю.А. Критическая температура фазового перехода квазиодномерного металла.- ЖЭТФ, 1979, т.76, №5, с.1602-1619.
22. Firsov Yu.A., Prigodin V.N., Seidel Chr. Ground states and critical temperatures in quasi-one-dimensional systems.- Phys. Rep. ,1985, v.126, №5-6, p.245-371.
23. Yamaji K. Semimetallic SDW-state in quasi-one-dimensional conductors.- Journ. Phys. Soc. Japan, 1982, v.51, №9, p.2787-2797.
24. Сокол А.В. Об антиферромагнетизме в органических проводниках.- ЖЭТФ, 1987, т.92, №2, с.756-765.
25. Emery V.J. Theory of quasi-one-dimensional electron gas with strong "on site" interaction.- Phys. Rev. B, 1976, v.14, №7, p.2989-2994.
26. Klemm R.A., Gutfreund H. Order in metallic chains. II. Coupled chains.- Phys. Rev. B, 1976, v.14, №3, p.1086-1102.
27. Боголюбов Н.Н. Избранные труды в трех томах. т.1.- Киев: "Наукова думка", 1970.- 522 с.
28. Мисуркин И.А., Овчинников А.А. Электронная структура длинных молекул с сопряженными связями. - Теор. и эксп. химия, 1967, т.3, №4, с.431-436.
29. Hayashi H., Nasu K. Effect of electron correlation on the ground state, the singlet exciton states, and the triplet exciton states of trans-polyacetylene.- Phys. Rev. B, 1985, v.32, №8, p.5295-5302.
30. Овчинников А.А. Мультиплетность основного состояния больших альтернантных органических молекул с сопряженными связями (Могут ли существовать органические ферромагнетики ?).-

Докл. АН СССР, 1977, т.236, №4, с.928-931.

31. Сладков А.М., Касаточкин В.И., Кудрявцев Ю.П., Коршак В.В. Синтез и свойства цепных полимеров углерода.- Изв. АН СССР сер. Хим. ,1968, №4, с.2697-2704.
32. Heiman R.B., Kleiman J., Salansky N.M. Structural aspects and conformation of linear carbon polytypes (carbynes).- Carbon, 1984, v.22, №2, p.147-155.
33. Шусторович Е.М. Электронное строение и свойства кумулированных систем. 3. Эффекты межэлектронного взаимодействия в органических кумуленах.- Ж. Структ. химии, 1964, т.5, №2, с.325-329.
34. Шусторович Е.М., Попов Н.А. Электронное строение и свойства кумулированных систем. 4. Некоторые особенности соединений, содержащих перпендикулярные π -связи.- Ж. структ. химии, 1964, т.5, №5, с.770-776.
35. Шусторович Е.М. Электронное строение и свойства кумулированных систем. 5. Об альтернировании связей в органических кумуленах и полиенах.- Ж. структ. химии, 1965, т.6, №1, с.123-127.
36. Шусторович Е.М., Попов Н.А. Электронное строение и свойства кумулированных систем. 7. Схема самосогласования π -МО в рамках метода Попла.- Ж. структ. химии, 1965, т.6, №4, с.596-599.
37. Мисуркин И.А., Овчинников А.А. Электронная структура больших π -электронных систем (графит, полиациены, кумулены).- Теор. и эксп. химия, 1968, т.4, №1, с.3-11.
38. Станкевич И.В., Томилин О.Б. Об электронном строении молекул карбина.- Высокомол. соед. Б, 1973, т.15, №8,

с.575-578.

39. Станкевич И.В., Томилин О.Б. Исследование электронного строения молекул карбина методом CNDO/2.- Ж. структ. химии, 1977, т.18, №4, с.772-773.
40. Rice M.J., Phillipot S.R., Bishop A.R., Campbell D.K. Solitons, polarons and phonons in the infinite polyyne chain.- Phys. Rev. B, 1986, v.34, №6, p.4139-4148.
41. Kertesz M., Koller J., Azman A. *Ab-initio* Hartree-Fock crystal orbital studies.II. Energy bands of an infinite carbon chain.- J. Chem. Phys., 1978, v.68, №6, p.2779-2782.
42. Kertesz M. Electronic structure of polymers.- Adv. Quant. chem., 1982, v.15, p.161-214.
43. Белинский А.Е., Чугреев А.Л., Мисуркин И.А. О различных типах состояний одномерной системы электронов в приближении неограниченного метода Хартри - Фока.- Теор. и эксп. химия, в печати.
44. Salem L., Longuet-Higgins H. The alternation of bond length in long conjugated molecules. II. The polyacenes.- Proc. Roy. Soc. A, 1960, v.255, №1283, p.434-443.
45. Coulson C., Golebiewski A. On perturbation calculations for π -electrons and their application to bond length reconsiderations in aromatic hydrocarbons. Proc. Phys. Soc., 1961, v.78, №506, p.1310-1320.
46. Мисуркин И.А., Овчинников А.А. Вычисление длин связей и углов в молекулах с сопряженными связями.- Ж. структ. химии, 1964, т.5, №6, с.888 - 891.

47. Callomon J.H., Stoicheff B.P. High resolution Raman spectroscopy of gases. VIII. Rotational spectra of acetylene, diacetylene, diacetylene-d₂ and dimethyldiacetylene.- Canad. J. Phys., 1957, v.35, №4, p.373-382.
48. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул.- М.: "Высшая школа", 1979.- 407 с.
49. Мисуркин И.А., Овчинников А.А. Влияние дальнодействующей части кулоновского отталкивания электронов на природу основного состояния полимеров с сопряженными связями.- Теор. и эксп. химия, 1976, т.12, №3, с.291-298.
50. Кон А.Ю., Мисуркин И.А. Электронное строение длинных полиеновых цепочек с учетом кулоновского дальнодействия и влияния концевых групп.- Теор. и эксп. химия, 1986, т.22, №2, с.146-153.
51. Gutfreund H., Little W.A. Correlation effects of π-electrons. I. Screening.- Phys. Rev., 1969, v.183, №1, p.68-78.
52. Schug J.C., Reid R.D., Lilly A.C., Dwyer R.W. UHF RPA calculations on large model polyene systems.- Chem. Phys. Lett., 1986, v.128, №1, p.5-10.
53. Korshak V.V., Kudryavtsev Yu.P., Khvostov V.V., Guseva M.B., Babaev V.G., Rylova O.Yu. Electron structure of carbynes studied by Auger and electron energy loss spectroscopy.- Carbon, 1987, v.25, №6, p.735-738.
54. Dixit S.N., Mazumdar S. Electron-electron interaction effects on Peierls dimerization in half-filled band.- Phys.

- Rev. B, 1984, v.29, №4, p.1824-1835.
55. Куприевич В.А. Клименко В.Е., Шрамко О.В. Симметричные и локализованные решения уравнений многоконфигурационной теории самосогласованного поля для четных полиенов.- Теор. и эксп. химия, 1976, т.12, №5, с.678-680.
56. Куприевич В.А. Клименко В.Е., Шрамко О.В. Зависимость корреляционной энергии четных полиенов от длины углеродной цепи.- Теор. и эксп. химия, 1976, т.12, №6, с.732-738.
57. Soos Z.G., Ramasesha S. Valence-bond theory of linear Hubbard and Pariser-Parr-Pople model.- Phys. Rev. B, 1984, v.29, №10, p.5410-5422.
58. Базилевский М.В. Наилучшее локализованное описание и энергия корреляции в циклических полиенах.- Ж. структ. химии, 1970, т.11, №2, с.339-349.
59. Украинский И.И. Влияние электрон-электронных эффектов на пайерлсовскую неустойчивость.- ЖЭТФ, 1979, т.76, №2, с.760-769.
60. Куприевич В.А. Исследование альтернирования длин связей в полиеновых цепочках с учетом электронной корреляции.- Теор. и эксп. химия, 1987, т.22, №3, с.263-270.
61. Цюлике Л. Квантовая химия, т.1.- М.: "Мир", 1976.- 512с.
62. Ovchinnikov A.A., Belinskii A.E., Misurkin I.A., Ukrainskii I.I. Peierls instability and vibrational spectra of polyacetylene.- Int. J. Quant. Chem., 1982, v.22, №5, p.761-774.
63. Horovitz B., Gutfreund H., Weger M. Interchain coupling and the Peierls transition in linear-chain systems.- Phys. Rev. B, 1975, v.12, №8, p.3174-3185.

64. Grant P.M. Electronic structure of the 2:1 charge transfer salts of TMTCF.- J. de Physique, 1983, v.44, cn3, p.847-857.
65. Jacobson C.S., Tanner D.B., Bechgaard K. Dimensionality crossover in the organic superconductor tetramethyltetraselenafulvalene hexafluorophosphate $[(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6]$.- Phys. Rev. Lett., 1981, v.46, №17, p.1142-1145.
66. Emeri V.J., Bruinsma R., Barisic S. Electron-electron umklapp scattering in organic superconductors.- Phys. Rev. Lett., 1982, v.48, №15, p.1039-1043.
67. Brazovski S., Yakovenko V. On the theory of phase transitions in organic superconductors.- Journ. de Physique Lett., 1985, 46, №2, p.L111-L116.
68. Ducasse L., Abderabba M., Hoarau J., Pesquer M., Gallois B., Gaultier J. Temperature dependence of the transfer integrals in the $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ and $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ families.- J. Phys. C, 1986, v.19, №20, p.3805-3820.
69. Onsager L. Crystal statistics. I A two-dimensional model with an order-disorder transition.- Phys. Rev., 1944, v.65, №3-4, p.117-149.
70. Jerome D. Organic superconductivity.- Chem. Scripta, 1981, v.17, №1, p.13-17.
71. Тинкхам М. Введение в сверхпроводимость.- М.: "АТОМИЗДАТ", 1980.- 310 с.
72. Zittartz J. Phase transition of the two-dimensional classical XY-model. I. General theory and exact results.- Z. Physik B, 1976, Bd.23, №1, S.55-62.
73. Zittartz J. Phase transition of the two-dimensional clas-

- sical XY-model. II. Diagrammatic analysis and approximate treatments.- Z. Physik B, 1976, Bd.23, №1, S.63-69.
74. Azevedo L.J., Schirber J.E., Williams J.M., Beno M.A., Stephens D.R. Competition between superconductivity and spin-density waves in an organic conductor bis tetramethyltetraselenafulvalenium hexafluorophosphate.- Phys. Rev. B, 1984, v.30, №3, p.1570-1572.
75. Moret R., Pouget J.P., Comes R., Bechgaard K. X-ray study of the anion ordering transition in di(tetramethyltetraselenafulvalen)-ium perchlorate $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$: Quenching and irradiation effects.- Journ. de Physique, 1985, v.46, №9, p.1521-1532.
76. Forro L. Effect of irradiation damage on low temperature conductivity, Hall effect and magnetoresistance in $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$.- Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1982, v.85, №1, p.315-323.
77. Бучаченко А.Л. К вопросу об органических ферромагнетиках. - Докл. АН СССР, 1979, т.244, №5, с.1146-1148.
78. Бучаченко А.Л. Магнитные свойства органических радикалов и пути к органическим ферромагнетикам.- Хим. физика, 1984, т.3, №1, с.3-11.
79. Коршак Ю.В., Овчинников А.А., Шапиро А.М., Медведева Т.В., Спектор В.Н. Органический полимерный ферромагнетик.- Письма ЖЭТФ, 1986, т.43, №6, с.309-311.
80. Мак-Вини Р., Сатклиф Б. Квантовая механика молекул.- М.: "Мир", 1972.- 380 с.
81. Terao T., Maeda S., Yamabe T., Akagi K., Shirakawa H. ^{13}C high-resolution NMR study of undoped polyacetylene.- Chem.

Phys. Lett., 1984, v.103, №5, p.347-351.

82. Pople J.A., Beveridge D.L. Approximate molecular orbital theory.- NY et al.: McGrow-Hill, 1970.- 244 p.

83. Pouget J.P. Structural features of pure and doped poly-acetylene: $(CH)_x$ in Electronic properties of polymers and related compounds. /Eds. Kuzmany H., Mehring M., Roth S.. Berlin et al.: Springer-Verlag ,1985.- 374 p.

84. Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы.- М.: "Наука", 1971, 424 с.

85. Базилевский М.В. Метод молекулярных орбиталей и реакционная способность органических молекул.- М.: "Химия", 1969.- 304 с.

86. Misurkin I.A., Ovchinnikov A.A. Vinogradov G.A. Electronic structure and collective excitations of long molecules with conjugation in the main chain.- Int. Journ. Quant. Chem., 1975, v.9, №4, p.605-625.

87. Zuppiroli L., Jacobsen C.S., Bechgaard K. Irradiation effects on the plasma edge of organic conductors based on TMTSF.- J. de Physique, 1985, v.46, №5, p.799-805.

88. Kaneyoshi T. Anomalous behaviour of a random-bond Ising ferromagnet.- Sol. St. Commun., 1985, v.56, №9, p.791-793.

89. Чугреев А.Л., Мисуркин И.А. Расчет структуры диацетилены и π -электронные параметры для соединений с C=C связью.- Ж. Структ. химии.- 1989, т. № , с. в печати

90. Чугреев А.Л., Мисуркин И.А. Электронное строение карбина в неограниченном приближении Хартри - Фока.- Ж. Структ. химии . - 1989, т. № , с. в печати

91. Чугреев А.Л., Мисуркин И.А. Классификация вариационных функций для квазиодномерных систем и учет электронных корреляций.- Теор. и эксп. химия, 1987, т.23, №6, 665-672.
92. Чугреев А.Л., Мисуркин И.А. Зависимость температуры фазовых переходов в квазиодномерных проводниках от концентрации дефектов и давления.- Физ. тверд. тела, 1988, т.30, №4, с.1043-1050.
93. Чугреев А.Л., Мисуркин И.А. Теория фазовых переходов в квазиодномерных проводниках.- Докл. АН СССР, в печати.
94. Чугреев А.Л., Мисуркин И.А. Межмолекулярные взаимодействия и возникновение ферромагнетизма в органических полимерах.- Ж. физ. химии.- 1989, т.63, №1, с.135-139.