

University of Groningen

Magnetism and phase transitions in the alkali tcnq salts

Vegter, Johan Gerard

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

1972

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Vegter, J. G. (1972). *Magnetism and phase transitions in the alkali tcnq salts*. s.n.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

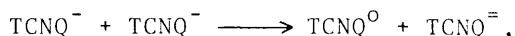
S A M E N V A T T I N G

Vele kristallijne verbindingen van de sterke elektron - acceptor 3,6-bis(dicyanomethylideen)-1,4-cyclohexadieen (tetracyanoquinodimethaan, TCNQ) kunnen worden beschouwd als een experimentele realisatie van lineaire spinsystemen.

In dit proefschrift is aandacht besteed aan de eenvoudige alkali⁺TCNQ⁻ zouten, waarvan de kristalstructuur in essentie bestaat uit lineaire ketens van vlakke TCNQ⁻ radikaal ionen, die in kolommen gestapeld zijn, omringd door ketens van alkali⁺ ionen. Wisselwerkingen met elektronenoverdracht kunnen vrijwel uitsluitend plaatsvinden tussen de ongepaarde elektronen van TCNQ⁻ ionen binnen een dergelijke, geïsoleerde keten.

Metingen van het elektrisch geleidingsvermogen en de paramagnetische susceptibiliteit aan deze systemen wijzen op een delokalisatie van het extra elektron op de TCNQ⁻ ionen. Het blijkt dan ook (hoofdstuk III), dat het temperatuurgedrag van de spinsusceptibiliteit in LiTCNQ kwantitatief kan worden verklaard op grond van een één-dimensionale bandentheorie, waarin de Blochfuncties zijn opgebouwd uit lineaire combinaties van molekuulfuncties voor het ongepaarde elektron in TCNQ⁻. In de alkali⁺ TCNQ⁻ zouten hebben we te maken met door symmetrie opgesplitste banden vanwege een zekere mate van dimerisatie binnen de TCNQ⁻ ketens. De uit het experiment afgeleide waarden voor de bandbreedte en de 'bandgap' tussen beide banden (~0.1eV) komen goed overeen met de resultaten van een oriënterende berekening van deze grootheden aan het RbTCNQ kristal, waarvan de structuur bekend is, via de in de bandentheorie optredende 'transfer' integralen.

Het succes van de toepasbaarheid van een simpele één-elektron theorie moet voornamelijk worden gezocht in de ruimtelijke uitgebreidheid van het TCNQ⁻ ion, waarin de ladingsverdeling *niet* uniform is, maar zodanig, dat de eindstandige C(CN)₂-groepen van het molecuul de meeste lading dragen, zoals volgt uit SCMO-CI berekeningen aan het TCNQ⁻ ion. Een dergelijke ladingsverdeling, tezamen met de grote polariseerbaarheid van het TCNQ ion (molecuul), is er de oorzaak van dat de effectieve energie - toename bij de disproportioneerings-reaktie



welke in de gasfase 3.5eV bedraagt, vrijwel nihil is in een TCNQ⁻ keten (sectie III.2.1). Ondanks de smalle banden in de M⁺TCNQ⁻ zouten, kan dus toch verwacht worden dat de tweevoudig bezette toestanden binnen de bandbreedte komen te liggen, zodat een één-elektron theorie toepasbaar is.

Ook de waargenomen fase-overgangen in de alkali⁺TCNQ⁻ zouten (uitgezonderd LiTCNQ) worden zeer bevredigend verklaard door het bandenmodel. Hiertoe is de totale vrije energie F van het kristal berekend als functie van de temperatuur en van de alternering ('dimerisatie') binnen de lineaire ketens. De belangrijkste bijdragen tot F zijn (a) de vrije energie van de elektronen in beide banden en (b) de deformatie-energie van het

rooster tengevolge van 'dimerisatie'. Beide termen zijn gekoppeld via de alternering binnen een keten, die direkt de 'gap' tussen beide banden bepaalt.

De aanleiding tot een temperatuurafhankelijke 'gap' tussen nauwe banden is eenvoudig in te zien. Excitatie over de 'gap' leiden tot een toename van spin- en verdelingsentropie, die vooral bij hogere temperaturen in belangrijke mate bijdragen tot de totale vrije energie. Beide entropie termen worden aanzienlijk vergroot door een geringe reductie van de 'bandgap', wat ook leidt tot een winst in deformatie-energie. De afname van de alternering wordt echter tegengewerkt door de energieverhoging van het elektronensysteem.

Bovenstaand proces geeft in de M^+TCNQ^- zouten, waarin de opbouw van een $TCNQ^-$ keten niet volledig symmetrisch is, aanleiding tot eerste-orde halfgeleider-halfgeleider overgangen of continue veranderingen binnen één en dezelfde fase. Nabij het overgangspunt kan de 'bandgap' sterk variëren met de temperatuur. Op grotere afstand van het overgangspunt is vaak het 'ongestoorde' bandenmodel weer van toepassing. Een en ander is in detail uitgewerkt in hoofdstuk V aan de hand van de kristalstructuur van $RbTCNQ$. Een belangrijke konklusie uit deze behandeling lijkt te zijn, dat het temperatuurverloop van de alternering zich continuër gedraagt, naarmate het alkali⁺ ion in de M^+TCNQ^- zouten kleiner wordt, wat in goede overeenstemming met de experimentele feiten is.

Vooraf is echter in hoofdstuk IV bovenvermelde berekening van fase-overgangen toegepast op een symmetrisch model. Bestudering van de temperatuurafhankelijkheid van de evenwichts-alternering leidt in dit vereenvoudigd geval tot eerste- en tweede-orde halfgeleider-metaal overgangen. Vooral het optreden van eerste-orde overgangen op grond van een volledig symmetrische bandenstructuur werd totop heden door diverse auteurs onmogelijk geacht, maar blijkt zonneklaar uit onze berekeningen. Het verband tussen de 'bandgap' en de mate van alternering is echter van eminent belang voor de orde van de fase-overgang, zoals blijkt uit de gegeven discussie hieromtrent op grond van Landau's theorie voor fase-overgangen.

In hoofdstuk VI is een poging ondernomen om ook de optische, elektronische absorptie van alkali⁺ $TCNQ^-$ zouten te interpreteren op basis van een één-dimensionale Bloch-theorie. Elektronische absorpties in het spektraalgebied 4 - 20 kK zijn geïnterpreteerd als overgangen van het (opgesplitste) bandensysteem, afgeleid van de grondtoestand van het $TCNQ^-$ ion, naar dat van de eerste aangeslagen toestand, waarbij de variabele toestandsdichtheid in een energieband leidt tot een opsplitsing van de absorpties. De gepolariseerde absorptie-spektra van K^+TCNQ^- zijn berekend met gebruikmaking van enkele essentiële veronderstellingen en vergeleken met experimentele spektraalgegevens. De overeenstemming is redelijk.

Over het geheel genomen kan worden opgemerkt, dat het eenvoudige één-dimensionale bandenmodel, dat als basismodel is gebruikt voor de interpretatie van de eigenschappen van kristallijne alkali⁺ $TCNQ^-$ zouten, verrassend goede resultaten geeft. Het is echter duidelijk, dat dit model niet het laatste woord kan hebben

in de verklaring van alle eigenschappen van organische radikaal-systemen, gezien de resultaten aan andere TCNQ complexen, waarin elektron-elektron wisselwerking *niet* verwaarloosbaar is.

Tot slot nog een enkele opmerking over het op grond van een bandensysteem te verwachten geleidingsvermogen. Het waargenomen elektrisch geleidingsvermogen in de $\text{alkali}^+\text{TCNQ}^-$ zouten vertoont weliswaar een halfgeleidend gedrag, maar de aktiveringsenergieën, die volgen uit gelijkstroombmetingen, zijn aanzienlijk hoger dan de uit de susceptibiliteitsmetingen afgeleide waarden voor de halve 'bandgap'. Echter, een zekere mate van wanorde in lineaire systemen, zeer goed denkbaar in de beschouwde verbindingen, leidt tot gelokaliseerde toestanden en recente onderzoeken tonen aan, dat dit zelfs in één-dimensionale 'metalen' aanleiding geeft tot een thermisch geactiveerd geleidingsvermogen. In overeenstemming hiermee wordt met toenemende frekwentie een sterk gereduceerde aktiveringsenergie voor het geleidingsvermogen waargenomen.