

Московский физико-технический институт

(государственный университет)

Факультет общей и прикладной физики

Кафедра физики твёрдого тела

Институт физики твёрдого тела РАН

Толстикова А.О.

Низкоразмерные органические проводники:
кристаллическая и электронная зонная
структура сверхпроводника
 $\kappa-(\text{BEDT} - \text{TTF})_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ при давлении
4 кбар.

Магистерский диплом

Научный руководитель
к.ф.-м.н. ХАСАНОВ С.С.

Черноголовка
Июнь 2014

Содержание

1	Введение	3
1.1	Органические проводники на основе π -донорных молекул BEDT-TTF	3
1.2	Семейство органических проводников κ -(ET) ₂ X	6
1.3	Фазовая диаграмма κ -(ET) ₂ Cu ₂ (CN) ₃ , спин-фрустрированное состояние	8
2	Структурный анализ	12
2.1	Описание эксперимента	12
2.1.1	Дифрактометр Gemini R Oxford Diffraction	12
2.1.2	Камера высокого давления с алмазными наковальнями	14
2.1.3	Измерение давления	16
2.1.4	Решение и уточнение структуры	16
2.2	Структурный анализ кристаллов κ -(ET) ₂ Cu ₂ (CN) ₃	17
2.2.1	Двойникование кристаллов	17
2.2.2	Результаты	22
3	Измерение проводимости	24
4	Расчёт электронной зонной структуры	26
5	Заключение	29
6	Приложение: Расчёт электронной зонной структуры	30
6.1	Расширенный метод Хюккеля	30
6.1.1	Теория молекулярных орбиталей	30
6.1.2	Секулярные уравнения	31
6.1.3	Метод Хартри-Фока	32
6.1.4	Расширенный метод Хюккеля	33

6.1.5	Метод сильной связи, зонная структура	33
6.2	Теория функционала плотности (DFT)	34
6.2.1	Теоремы Хоэнберга-Кона	35
6.2.2	Уравнения Кона-Шэма	35
6.2.3	Приближения V_{XC}	37
6.2.4	Подходы к выбору базиса	37

1 Введение

1.1 Органические проводники на основе π -донорных молекул BEDT-TTF

Большую часть XX века основными объектами изучения в физике твёрдого тела были простые неорганические вещества, сплавы или простые соединения, так как предполагалось, что фундаментальные физические явления лучше проявляются в химически простых материалах. Однако конец XX века ознаменовался растущим интересом физиков к катион-радикальным солям, образованным небольшими органическими молекулами. Несмотря на сложную с точки зрения физиков химическую структуру, электронные свойства этих солей оказались удивительно простыми, в результате чего органические проводники стали незаменимыми источниками информации о таких важных явлениях в физике твёрдого тела, как образование электронной зонной структуры, сверхпроводимость и магнетизм.

Ещё больший интерес учёных вызван тем фактом, что органические проводники во многом похожи на высокотемпературные сверхпроводники: они обладают слоистой структурой, вызывающей сильную анизотропию электронных свойств, близостью сверхпроводящего и антиферромагнитного состояний, сильным межэлектронным и электрон-фононным взаимодействием и экзотическим типом сверхпроводимости. Но в отличие от высокотемпературных сверхпроводников, органические проводники являются очень чистыми системами с электронной точки зрения (длина свободного пробега носителей в них при низких температурах может достигать тысяч Ангстрем), что позволяет измерить их электронные свойства с высокой точностью. Таким образом, органические проводники оказались идеальными “модельными системами” для проведения теоретических расчётов и непосредственного сравнения их результатов с экспериментом [1].

Основным классом органических проводников являются катион-радикальные соли на основе π -органических доноров. Они образуются, когда некоторое количество органических донорных молекул совместно отдают электрон анионной молекуле или группе молекул. В результате переноса заряда на донорных молекулах появляются дырки.

Наиболее известным в этой области донором является молекула бис(этилендитиа)тетратиафулвалена (BEDT-TTF или сокращённо ET) (Рис. 1).

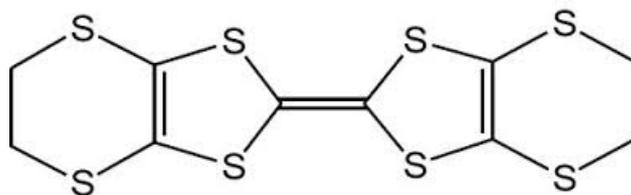


Рис. 1: Молекула BEDT-TTF

Молекулы ET укладываются в слои, чередующиеся со слоями анионов (Рис. 2). Внутри катионных слоёв молекулы доноров располагаются близко друг к другу, так что молекулярные орбитали перекрываются, образуя широкие энергетические зоны. Ширина зон определяется величиной интеграла переноса между молекулами t . В общем случае неполный перенос заряда из катионного слоя в анионный приводит к частично заполненным зонам, а следовательно к металлическому состоянию этих солей.



Рис. 2: Слоистая структура катион-радикальных солей

Анионные слои не участвуют в проводимости, в результате чего, несмотря на то, что электронная система заключена в трёхмерную кристаллическую решётку, она проявляет свойства, характерные для одно- или двумерных систем.

Главным достоинством солей на основе BEDT-TTF является разнообразие их струк-

турных типов и широкие возможности варьирования их транспортных свойств [2]. Прежде всего, можно заменить анионную компоненту на более длинную или более короткую, что увеличит или уменьшит расстояния между молекулами BEDT-TTF. Сближение молекул приведёт к увеличению интегралов переноса, то есть уширению зоны и возрастанию проводимости. С другой стороны, уменьшение интегралов переноса путём увеличения расстояния между молекулами может привести к переходу в состояние моттовского диэлектрика. Замена аниона с целью изменения параметров кристаллической ячейки (“химическое сжатие”) так же, как и механическое сжатие позволяет значительно менять электронные свойства катион-радикальных солей.

Использование различных анионов и изменение условий синтеза приводит к большому разнообразию типов упаковки молекул BEDT-TTF в катионном слое [3–5].

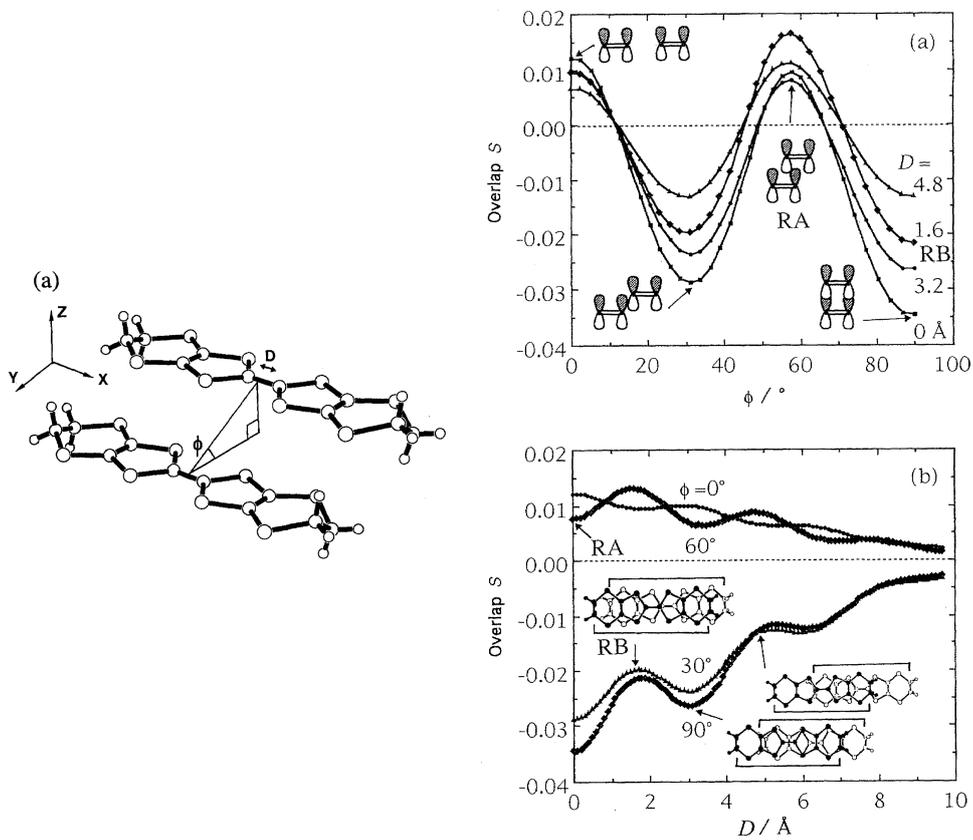


Рис. 3: Зависимость интеграла перекрытия от взаимного расположения молекул BEDT-TTF [3]

Так как молекулы BEDT-TTF длинные и плоские, интегралы переноса между ними могут значительно меняться с изменением их взаимного расположения (Рис. 3). Таким образом, то, как расположены молекулы BEDT-TTF в катионном слое, определяет электронные свойства соли. В связи с этим было принято классифицировать катион-радикальные соли по типу упаковки молекул донора. Некоторые типы представлены на Рис. 4.

1.2 Семейство органических проводников $\kappa-(\text{ET})_2X$

Объектом исследования в данной работе является соль $\kappa-(\text{BEDT} - \text{TTF})_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$, которая является представителем класса κ -солей, описываемых общей формулой $\kappa-(\text{ET})_2X$. Характерной чертой кристаллической структуры κ -солей является то, что молекулы ET в катионных солях объединяются в димеры, которые укладываются перпендикулярно друг другу (Рис. 4(h)).

X	симметрия	t'/t	T_c , К (P , ГПа)	ОС при АД
I_3	$P2_1/c$	0.578	3.6	СП
$\text{Ag}(\text{CN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$P2_1$	0.60	5.0	СП
$\text{Cu}(\text{CN})[\text{N}(\text{CN})_2]$	$P2_1$	0.685	11.2	СП
$[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$	$Pnma$	0.694	11.8	СП
$[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$	$Pnma$	0.751	12.8(0.03)	АФ
NCS_2	$P2_1$	0.866	10.4	СП
$\text{Cu}_2(\text{CN})_3$	$P2_1/c$	1.06	3.9(0.06)	СЖ

Таблица 1: Свойства кристаллов солей $\kappa-(\text{ET})_2X$.

Основные представители κ -солей перечислены в Таблице 1. Большинство из них являются сверхпроводниками, некоторые, в том числе $\kappa-(\text{ET})_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$, переходят в сверхпроводящее состояние под давлением.

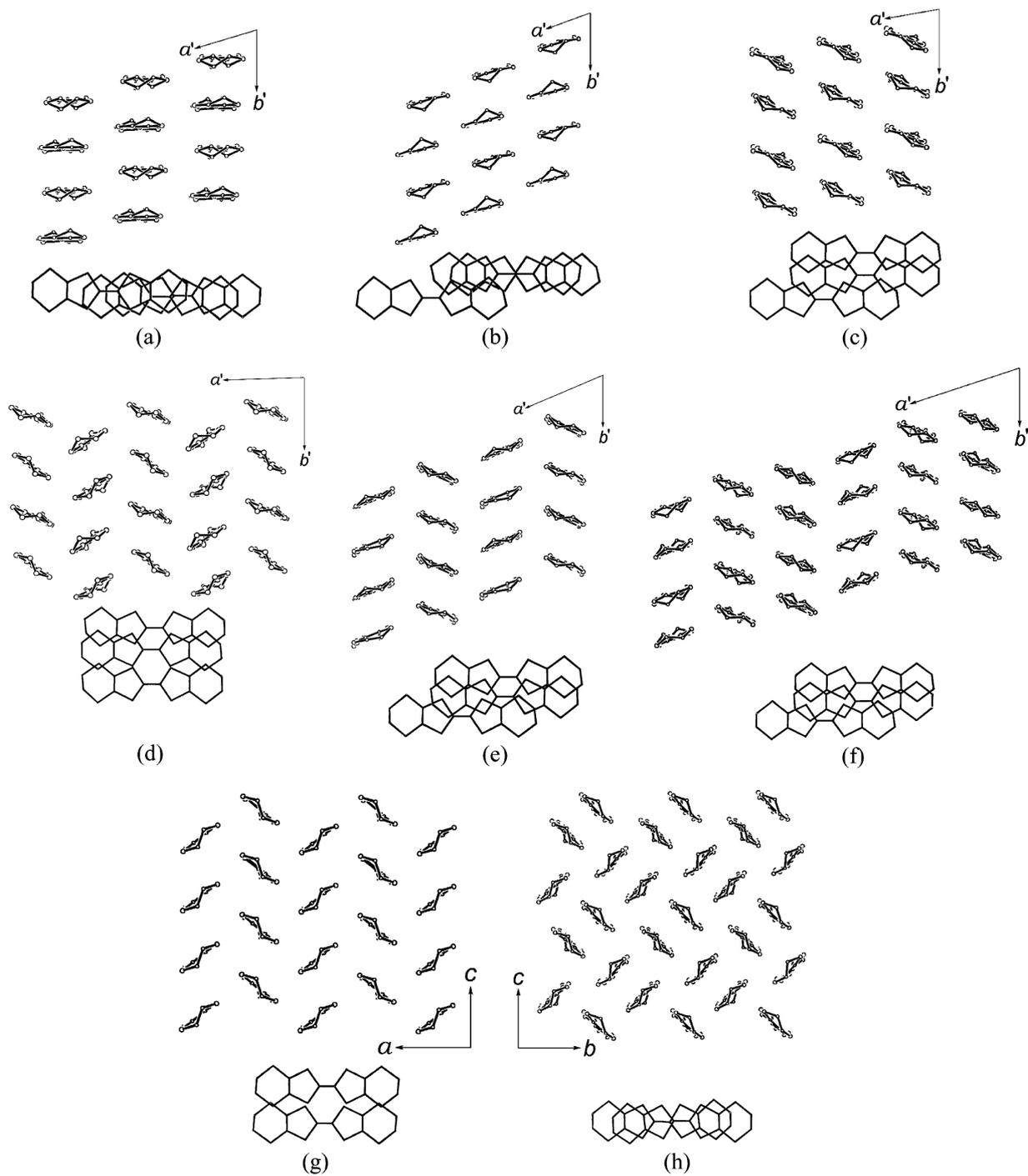


Рис. 4: Катионный слой, вид вдоль длинной оси ET и перекрытие в стопках для различных структурных типов:

(a) $\beta-(\text{ET})_2\text{I}_3$, (b) $\beta'-(\text{ET})_2\text{ICl}_2$, (c) $\beta''-(\text{ET})_2\text{ICl}_2$, (d) $\alpha-(\text{ET})_2\text{I}_3$, (e) $\alpha'-(\text{ET})_2\text{IBr}_2$, (f) $\alpha'''-(\text{ET})_2\text{BrICl}$, (g) $\theta-(\text{ET})_2\text{I}_3$, (h) $\kappa-(\text{ET})_2\text{I}_3$ [6].

1.3 Фазовая диаграмма $\kappa-(\text{ET})_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$, спин-фрустрированное состояние

Фазовая диаграмма температура-давление кристаллов $\kappa-(\text{ET})_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$, исследованная путём измерений проводимости и ЯМР спектроскопии [7], представлена на Рис. 5. Состояние моттовского диэлектрика сохраняется до фазового перехода в металлическое или сверхпроводящее состояние под давлением. Однако главной особенностью данной соли является фрустрация спиновой решётки, приводящая к состоянию спиновой жидкости, которое сохраняется до 32мК [8].

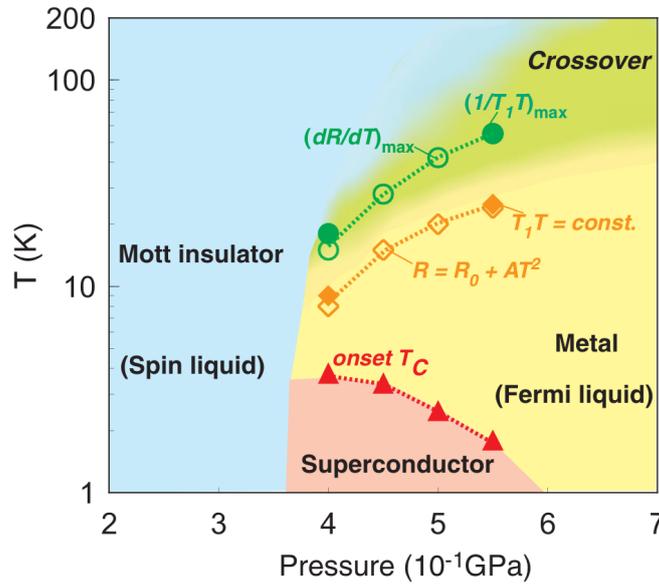


Рис. 5: P-T фазовая диаграмма $\kappa-(\text{ET})_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ [7]

Простейшим примером спиновой фрустрации может служить треугольник антиферромагнитно взаимодействующих спинов (Рис. 6). Так как все три спина не могут выстроиться антипараллельно, вместо двух возникает шесть основных состояний. Такое вырождение может возникать в двумерных и трёхмерных решётках, оно приводит к появлению флуктуаций и, следовательно, подавлению упорядочения. При высоких температурах магнитная восприимчивость в общем случае подчиняется закону Кюри-Вейса: $\chi \approx C/(T - \Theta_{\text{CW}})$. Температура Кюри-Вейса Θ_{CW} может служить естественной оценкой силы магнитного взаимодействия и является мерой магнитного упорядочения в нефрустрированных материалах. Сравнивая температуру Кюри-Вейса с температурой T_c , при которой спины замерзают, мы получаем параметр фрустрации $f = \Theta_{\text{CW}}/T_c$. Обыч-

но $f > 10$ означает сильное подавление порядка в результате фрустрации. Для таких значений f при температуре в пределах $T_c < T < \Theta_{\text{CW}}$ возникает состояние спиновой жидкости [9].

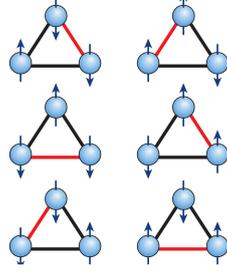


Рис. 6: Фрустрация в треугольной спиновой решётке

Как было сказано выше, молекулы ЕТ в катионных солях κ -соли сильно димеризованы, димеры отдают по одному электрону в анионный слой, что приводит к образованию дырки на каждом димере. Димеры образуют почти изотропную треугольную решётку (Рис. 7) с антиферромагнитным взаимодействием с энергией порядка $J \sim 250$ К [8].

Анизотропная треугольная решётка описывается гамильтонианом Хаббарда:

$$\hat{H} = \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} t c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \sum_{[ij], \sigma} t' c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + U \sum_i c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow} \quad (1)$$

Параметры t и t' могут быть получены из интегралов переноса между молекулами по формулам [8]:

$$t = \frac{|t_2| + |t_3|}{2}, \quad t' = \frac{|t_4|}{2} \quad (2)$$

Чем ближе параметр t'/t к 1, тем более изотропной является треугольная решётка, что приводит к сильной фрустрации. Значения параметра t'/t при комнатной температуре и атмосферном давлении, полученный из интегралов переноса по формуле 2, рассчитанных полуэмпирическим расширенным методом Хюккеля, представлены в Таблице 1. Для $\kappa-(\text{ET})_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ он самый близкий к единице и равен 1.06 [11], что считалось причиной того, что только $\kappa-(\text{ET})_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ из всего семейства κ -солей проявляет свойства спиновой жидкости. Однако *ab initio* расчёты электронной зонной структуры $\kappa-(\text{ET})_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ дают значения $t'/t \sim 0.8$, что значительно отличается от результатов, полученных полуэмпирическими методами [12, 13].

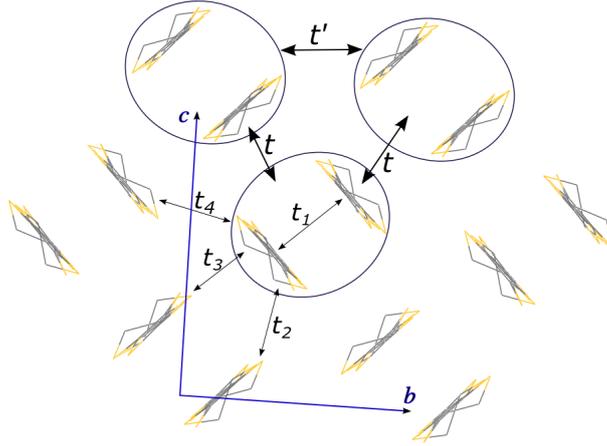


Рис. 7: Катионный слой, вид вдоль длинной оси молекул ET, t_i - интегралы переноса между молекулами ET, t и t' - интегралы переноса между димерами

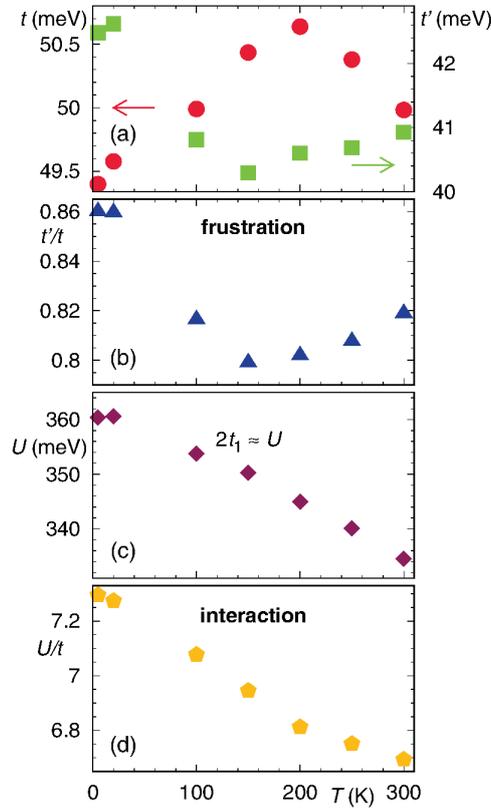


Рис. 8: Зависимость параметров гамильтониана Хаббарда для $\kappa-(\text{ET})_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ от температуры [10]

В работе [10] была определена структура кристаллов $\kappa-(\text{ET})_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ в диапазоне температур от 5К до 300К, и проведено исследование зависимости параметров гамиль-

тониана 1 от температуры (Рис. 8).

Комплексный анализ фазовой диаграммы (Рис. 5) также требует точных структурных данных в области высоких давлений, так как высокая сжимаемость молекулярных кристаллов приводит к тому, что даже небольшое давление может значительно изменить межмолекулярные взаимодействия. Несмотря на интерес, вызываемый фазовой диаграммой данных кристаллов и их спин-фрустрированным состоянием, данные о его кристаллической структуре под высоким давлением ещё не были опубликованы.

Целью данной работы было определение кристаллической структуры $\kappa-(\text{ET})_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ и исследование изменения параметров гамильтониана Хаббарда при высоком давлении.

2 Структурный анализ

2.1 Описание эксперимента

2.1.1 Дифрактометр Gemini R Oxford Diffraction

Рентгеновская съёмка кристаллов проводилась на четырёхкружном дифрактометре κ -геометрии Gemini R Oxford Diffraction (Рис. 9) на Mo K $_{\alpha}$ излучении (графитовый монокроматор, ω -сканирование). Ряд свойств и конструктивных особенностей дифрактометра способствует визуализации и ускорению сбора данных с кристаллов органических и металл-органических соединений. Например, наличие двумерного детектора Ruby с CCD матрицей существенно сокращает время экспериментов за счёт большего, в сравнении с точечными детекторами, одновременного охвата углов дифракционных отражений. Широкий диапазон варьируемого расстояния детектор-образец (Табл. 2(б)) позволяет при необходимости более детально разрешить близко расположенные дифракционные максимумы. Высокая точность юстировки образца по углам гониометра (Рис. 10(а), Табл. 2(а)) и возможность проводить съёмки на больших дифракционных углах ($\theta \simeq 154^{\circ}$) положительно сказывается на качестве структурных данных, так как расширение интерференционного поля снижает ошибку определения положения атомов и межатомных расстояний в кристаллах.

Разрешение по Ω, θ	0.00125°
Разрешение по κ	0.0025°
Разрешение по ϕ	0.005°
Скорость сканирования обратного пространства	0.005-3° в секунду

(а)

Диаметр	135 мм
Расстояние до образца	40 - 150 мм
Размер пиксела	48 мкм
Максимальное разрешение по θ	131.97° (для Mo)

(б)

Таблица 2: (а) параметры четырёхкружного гониометра, (б) параметры Ruby CCD детектора

Для съёмки при низких температурах, кристаллы охлаждаются в коаксиальных потоках паров азота, генерируемых низкотемпературной приставкой к дифрактометру Cryojet от Oxford Systems. На Рис. 10(б) показано взаимное расположение частей дифрактометра и охлаждающей системы: 1 - внешний “тёплый” поток азота, защищающий

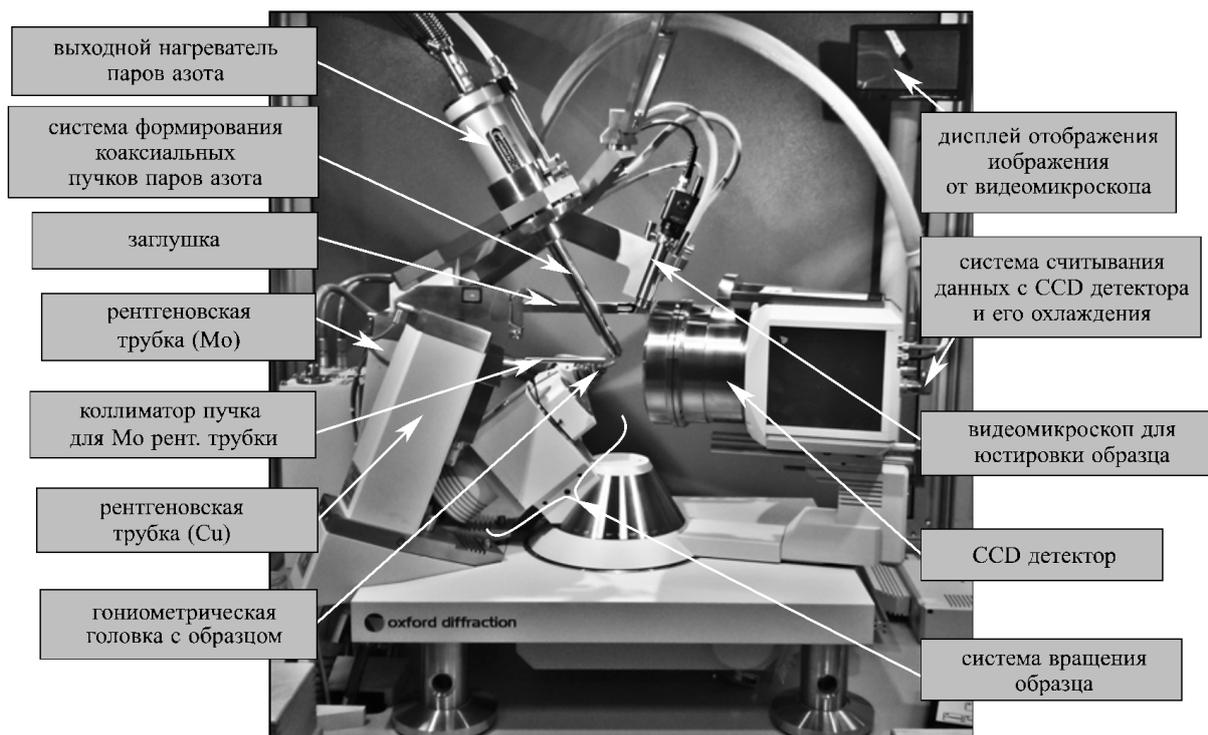


Рис. 9: Монокристалльный дифрактометр Gemini R Oxford Diffraction

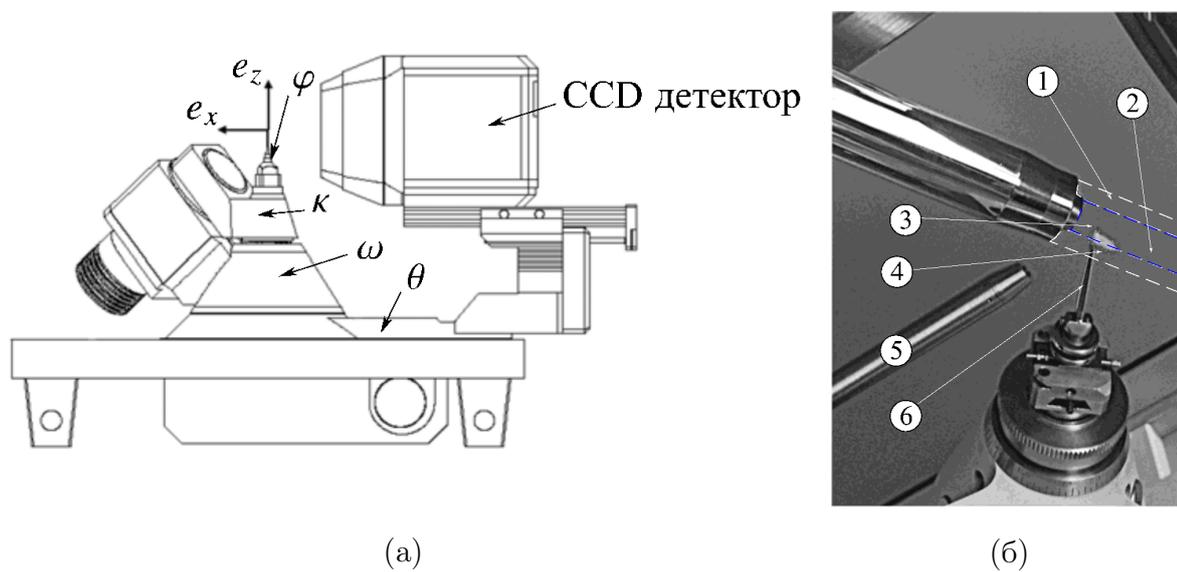


Рис. 10: (а) Устройство четырёхкружного гониометра κ -геометрии, (б) охлаждение образца потоком азота

кристалл от обледенения, 2 - внутренний поток, охлаждающий образец, 3 - образец, 4 - оледеневшая влага на держателе кристалла, 5 - коллиматор рентгеновского излучения, 6 - гониометрическая головка. Данная система позволяет проводить съёмки при температурах до 90К.

2.1.2 Камера высокого давления с алмазными наковальнями

Для проведения рентгеновских экспериментов под давлением использовалась камера высокого давления с алмазными наковальнями Diacell® Bragg-(S)Plus. Она состоит из:

1. двух алмазов конической формы, передающих сжимающее усилие на рабочие площадки диаметром менее миллиметра. Благодаря исключительной твёрдости алмаза таким образом могут быть достигнуты давления до нескольких миллионов атмосфер, а прозрачность алмазов в широкой области спектра позволяет при этом изучать образец с помощью целого ряда методов.
2. опор из карбида вольфрама, поддерживающих наковальни.
3. винтов, с помощью которых создаётся усилие, сближающее наковальни.
4. гasketы - пластины из нержавеющей стали толщиной 0.25 мм, прокладываемой между алмазными наковальнями, с отверстием, используемом в качестве камеры для образца.
5. сжимающей среды, которой заполняется отверстие гasketы для создания гидростатического давления на образец. В нашем случае это смесь этанол-метанол.

Так как конструкция камеры, а именно опоры, ограничивают угловую апертуру, то в ходе дифракционного эксперимента мы имеем доступ только к ограниченной области обратного пространства (Рис. 11(а)). В случае нашей ячейки, мы можем получить информацию только о рефлексах из $\sim 40\%$ обратного пространства, что значительно усложняет получение точных структурных данных, но за счёт симметрии $2/m$ доля измеряемых независимых рефлексов может быть повышена до 80%.

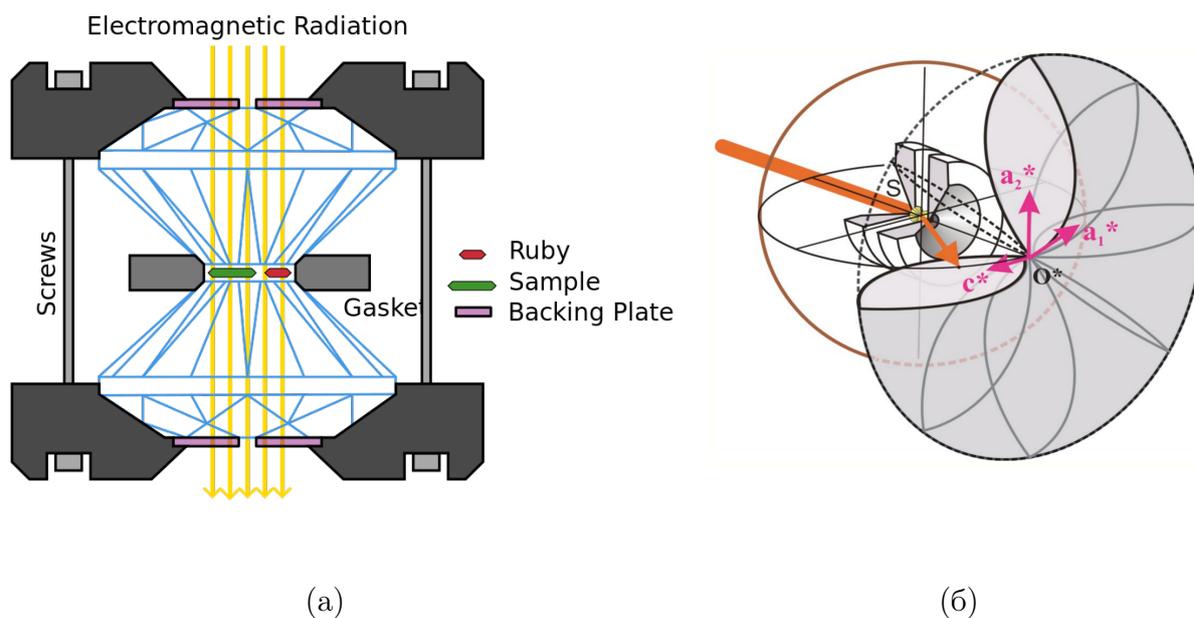


Рис. 11: (а) Схема камеры высокого давления с алмазной наковальней [14], (б) ограничение измеряемой части обратного пространства из-за угловой апертуры камеры [15] (серая тороидальная область)

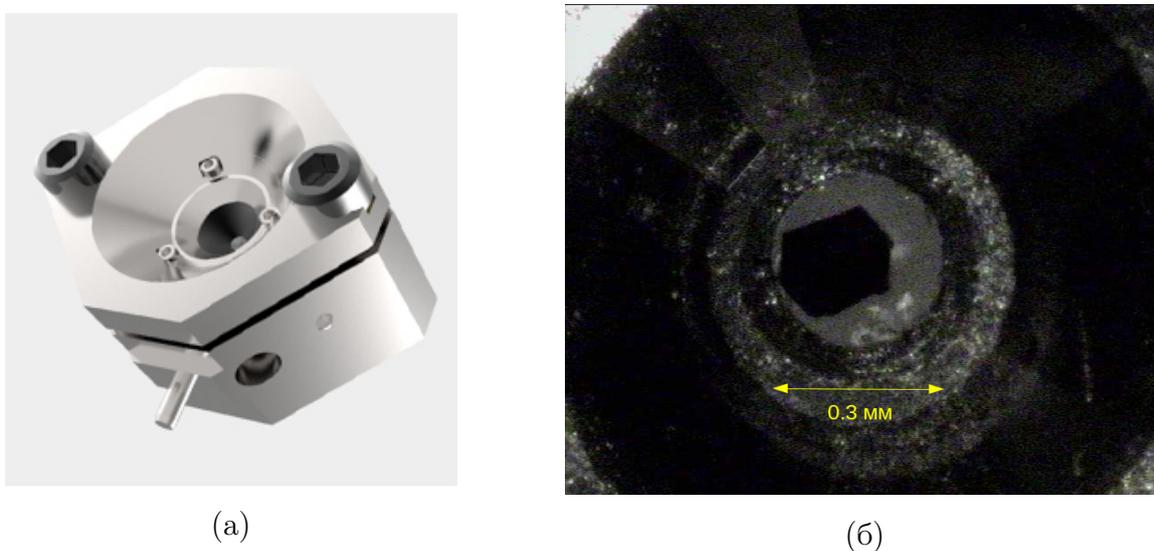


Рис. 12: (а) Камера высокого давления Diacell® Bragg-(S)Plus, (б) фото образца в камере

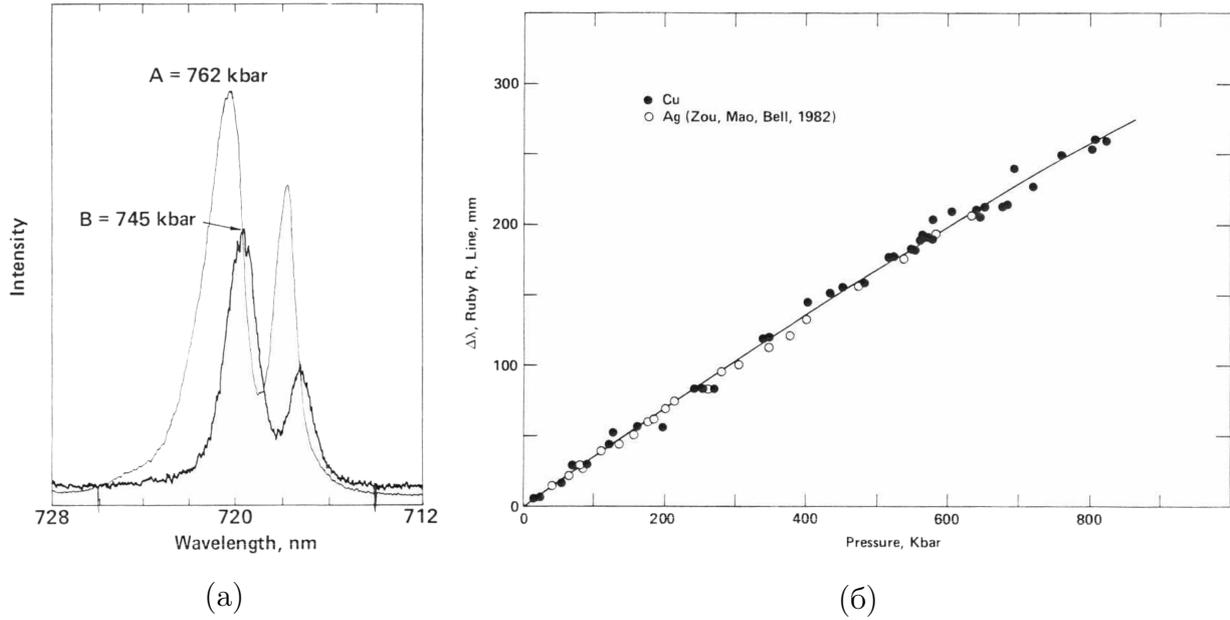


Рис. 13: (а) Спектр люминисценции рубина, (б) зависимость смещения R_1 линии от давления [16]

2.1.3 Измерение давления

Для измерения давления в камере используется спектр люминисценции рубина (Рис. 13 (а)). Смещение линии R_1 рубина может быть описано уравнением [17]:

$$P = \frac{1904}{B} \left[\left(1 + \frac{\delta\lambda}{694.24} \right)^B - 1 \right], \quad (3)$$

где P - давление в ГПа, и $\delta\lambda$ - смещение линии R_1 в мм. Параметр $B = 7.665$ для гидростатического сжатия.

Погрешность измерения давления данным способом составляет 0.03 ГПа [17].

2.1.4 Решение и уточнение структуры

Структуры были расшифрованы прямыми методами в программе shelx [18]. Уточнение структуры проводилось по методу наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов, в котором минимизируется взвешенный wR_2 фактор,

определяющийся формулой

$$wR_2 = \left[\frac{\sum w(F_{exp}^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_{exp}^2)^2} \right]^{1/2}, \quad (4)$$

где F - структурная амплитуда, взвешивание происходит по следующей схеме, реализованной в программе shelx:

$$w = \frac{1}{\sigma^2(F_{exp}^2) + (aP)^2 + bP}, \quad P = \frac{2F_c^2 + \max(F_{exp}^2, 0)}{3}. \quad (5)$$

Для оценки точности решения структуры также используется так называемый R -фактор, равный

$$R_1 = \frac{\sum ||F_{exp}| - |F_c||}{\sum |F_{exp}|}. \quad (6)$$

Вычисления и обработка данных проводились с помощью программных пакетов CrysAlisPro и WinGX.

2.2 Структурный анализ кристаллов $\kappa-(\text{ET})_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$

2.2.1 Двойникование кристаллов

Первым шагом в исследовании соли $\kappa-(\text{ET})_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ был отбор кристаллов и рентгеновская съёмка при различных температурах. В ходе отбора выяснилось, что все кристаллы данной соли двойниковые.

На Рис. 14 представлено сечение обратной решётки двойников, связанной путём поворота вокруг оси a^* на 180° , при этом угол между направлениями $[001]^*$ одного двойникового домена и $[20\bar{1}]^*$ другого двойникового домена двойников δ очень мал, и $|2\vec{a}_1^* - \vec{c}_1^*| \simeq |\vec{c}_2^*|$, так что расхождение между рефлексами двойников видно только на больших векторах обратной решётки.

Матрица двойникования имеет вид:

$$\mathbb{A} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix} \quad (7)$$

Угол δ расхождения обратных решёток равен

$$\delta = \pi - 2\beta^* - a \sin \left(\frac{a^* \sin \beta^*}{\sqrt{a^{*2} + b^{*2} - 2a^*b^* \cos \beta^*}} \right) \quad (8)$$

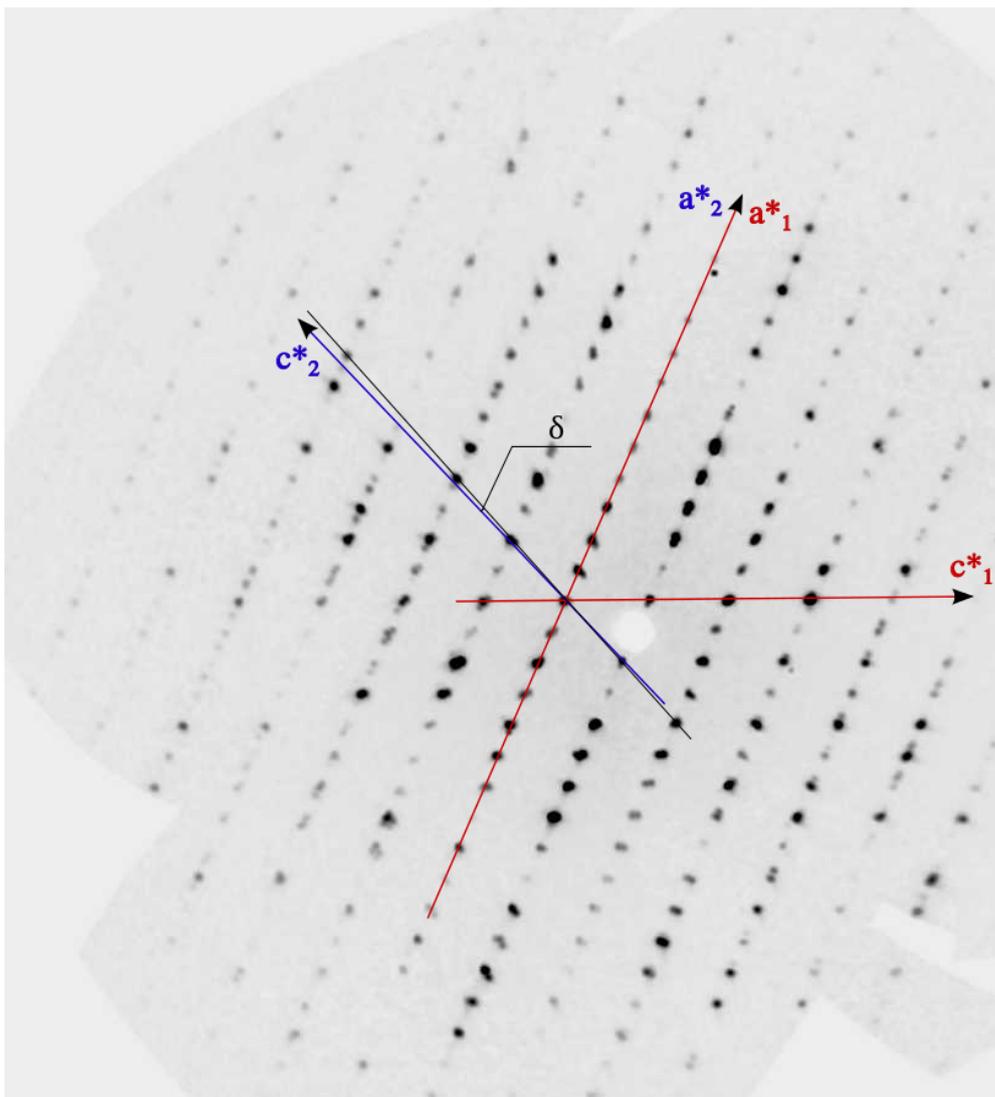


Рис. 14: Сечение обратной решётки в плоскости 100-001-0 при атмосферном давлении и комнатной температуре. Наблюдаемая картина рефлексов может быть описана двумя системами осей (a_1, c_1) и (a_2, c_2) , что отражает двойниковое состояние кристалла

Такую двойниковую структуру удалось решить и уточнить только до R_1 фактора, равного 0.082, что недостаточно для точного вычисления электронной зонной структуры. Однако мы обнаружили, что угол расхождения между обратными решётками двойников зависит от температуры (Рис. 15) и при температуре около 160К обращается в 0. Решётка при $T = 150\text{K}$ оказалась псевдомероздрической, то есть симметричной относительно преобразования (7). Таким образом, решив структуру как псевдомероздрическую, нам удалось получить $R_1 = 0.0266$, что в три раза меньше, чем для структуры при комнатной температуре.

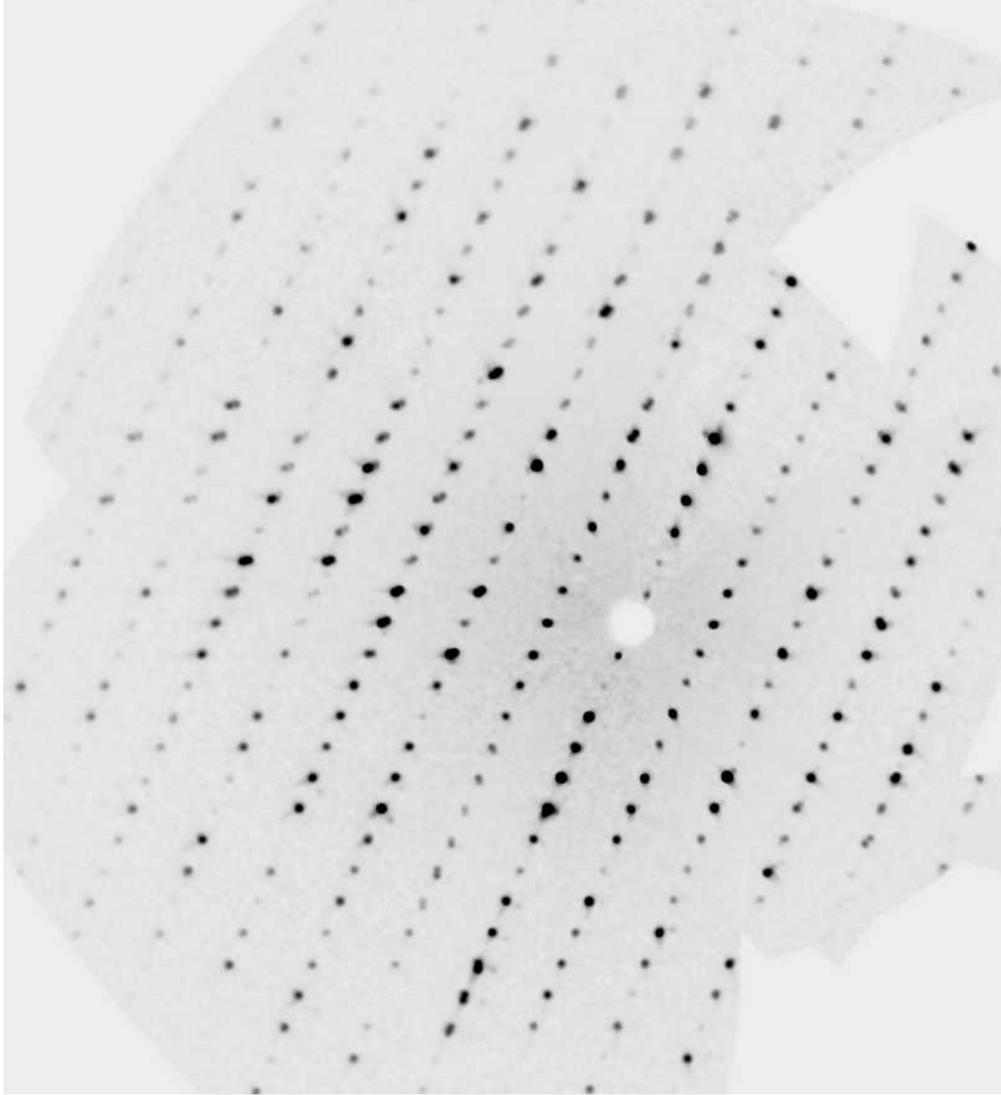


Рис. 15: Сечение обратной решётки в плоскости 100-001-0 при атмосферном давлении и $T = 150\text{K}$. При этой температуре двойникование является псевдомероэдрическим: $2\vec{a}_1^* - \vec{c}_1^* = \vec{c}_2^*$

Главной целью данной работы было получение структуры $\kappa-(\text{ET})_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ под давлением. Так как, как это было сказано выше, угловая апертура камеры значительно ограничивает доступ к обратному пространству, что хорошо видно на изображении сечения обратного пространства (Рис. 16), решить двойниковую структуру под давлением даже с точностью до $R \sim 8\%$, как это было при комнатной температуре, не представляется возможным. К счастью для нас, мы выяснили, что угол δ также зависит от давления (Рис. 18). Давление, при котором двойникование становится псевдомероэдрическим, равно 4кбар, что при низких температурах находится правее перехода

диэлектрик-металл на фазовой диаграмме (Рис. 5).

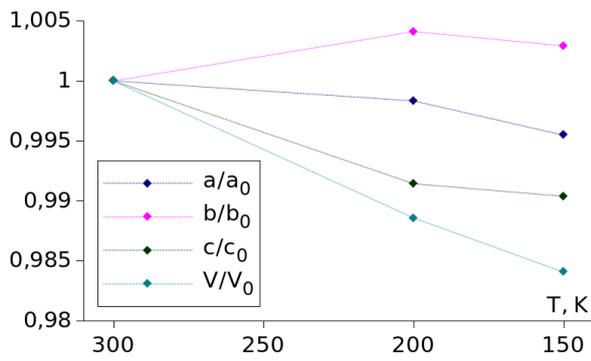
$T, \text{ K}$	$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$\beta, \text{ }^\circ$	$\delta, \text{ }^\circ$
300	16.166	8.5935	13.4296	113.542	-1.653
200	16.1391	8.6289	13.3145	114.231	-0.423
150	16.0929	8.6186	13.3004	114.161	0.167

(а)

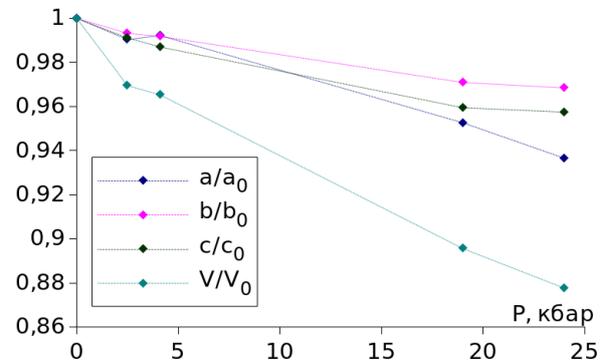
$P, \text{ кбар}$	$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$\beta, \text{ }^\circ$	$\delta, \text{ }^\circ$
24	15.14	8.3220	12.858	112.1	-4.947
19	15.40	8.3435	12.885	112.3	-3.998
4.1	16.04	8.5231	13.255	114.34	-0.107
2.5	16.01	8.5349	13.310	114.26	0.499

(б)

Таблица 3: (а) Атмосферное давление, (б) комнатная температура

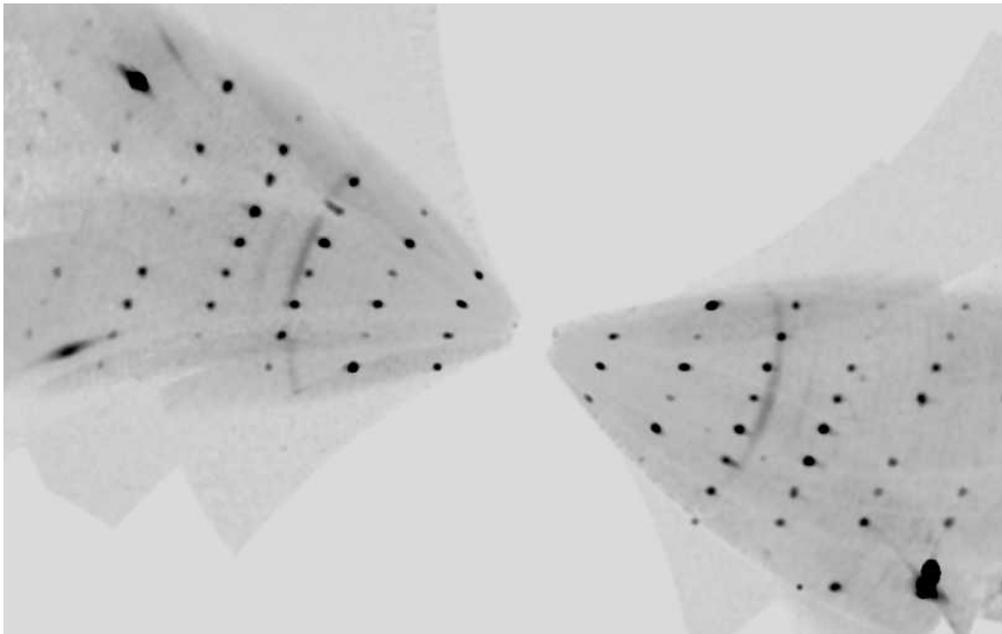


(а)

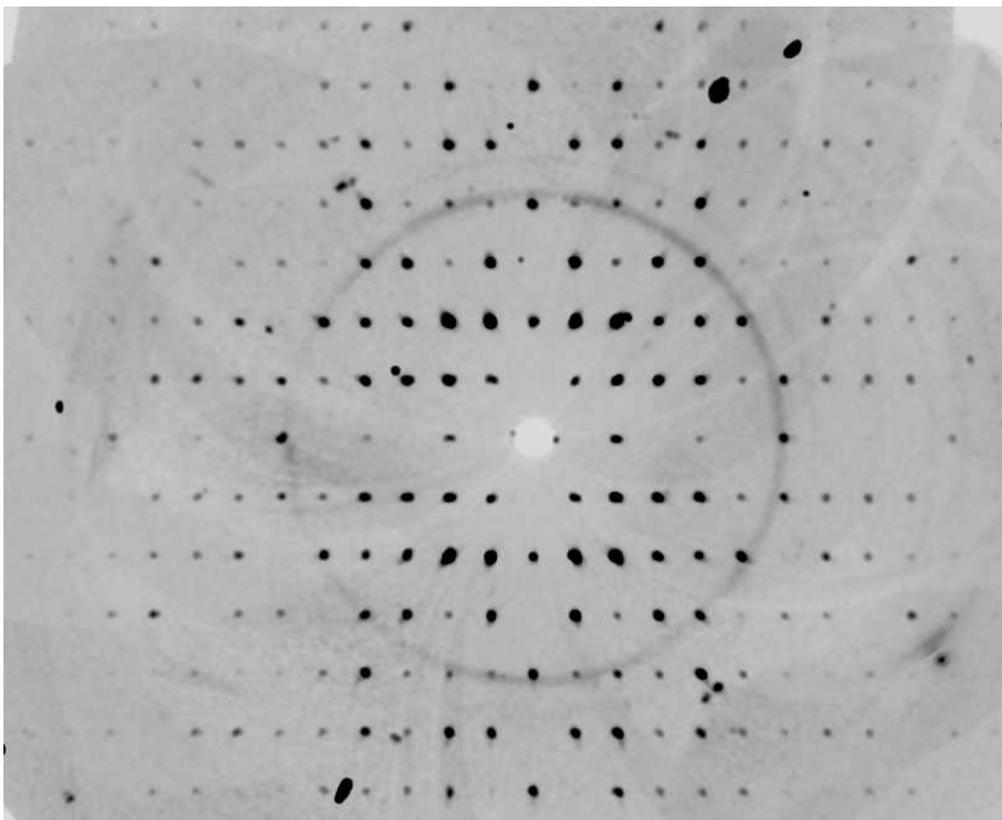


(б)

Рис. 17: Зависимость параметров кристаллической ячейки от температуры (а) и от давления (б)



(a)



(b)

Рис. 16: Сечение обратной решётки в плоскости (а) $001-100-0$ и (б) $001-010-0$ при комнатной температуре и $P = 4$ кбар

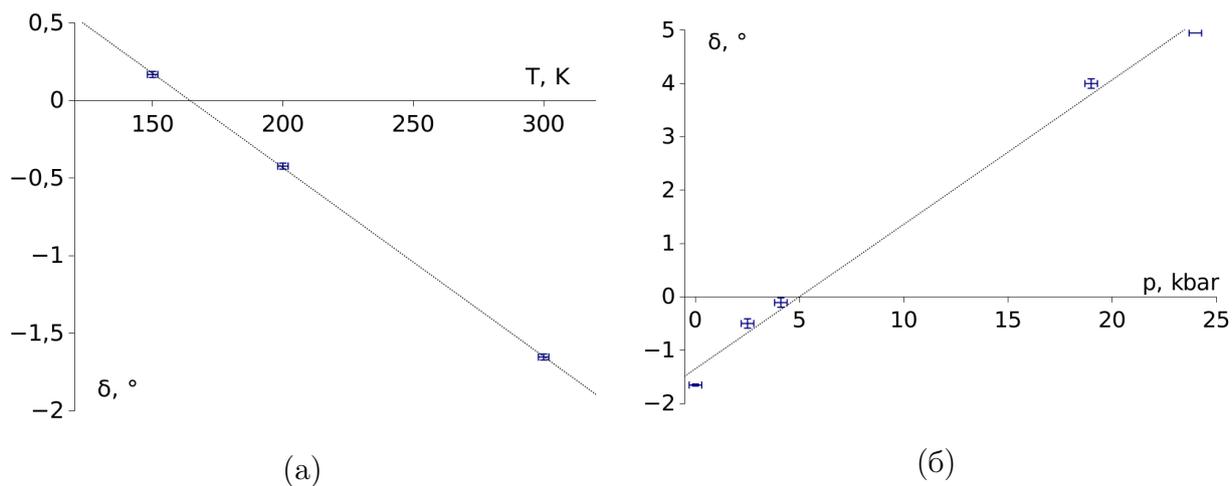


Рис. 18: Зависимость угла расхождения δ обратных решёток двойниковых доменов (Ур. 8) от: (а) температуры и (б) давления

2.2.2 Результаты

Полученная кристаллическая структура κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃ представлена на Рис. 19. Структура имеет пространственную группу $P2_1/c$. Число независимых молекул ET - 1, всего молекул ET в ячейке - 4. Анионная часть структуры представляет собой плоскую полимерную сетку, связанную через CN группы. Параметры эксперимента и полученные параметры решётки представлены в Таблице 4.

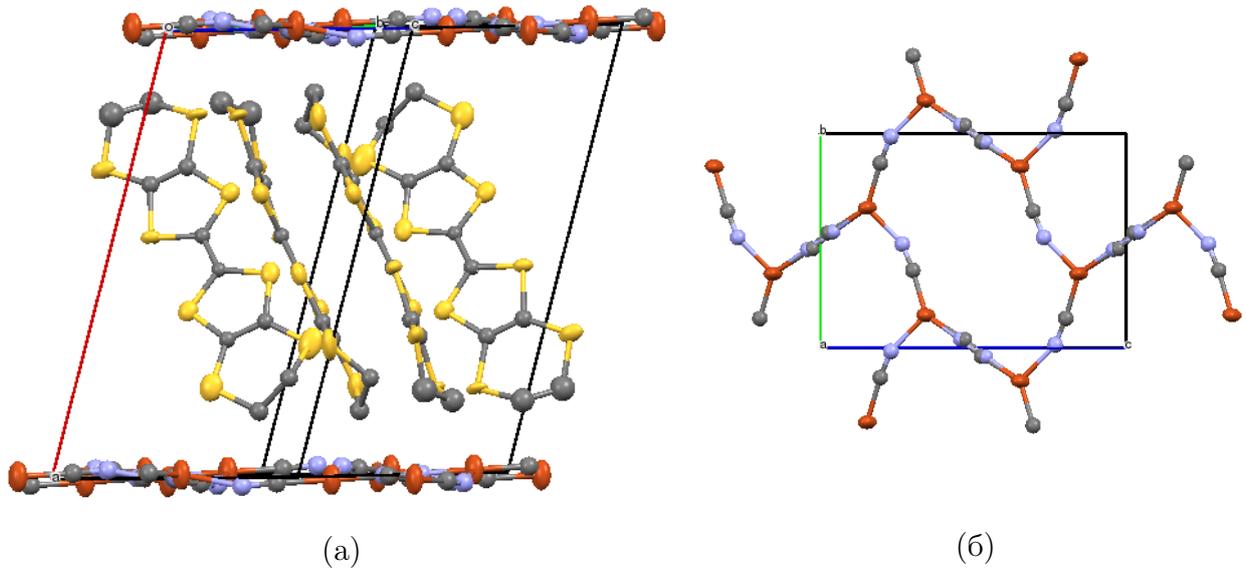


Рис. 19: Общий вид структуры кристалла κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃ при комнатной температуре и $P = 4$ кбар (а), структура анионного слоя (б) (проекция анионного слоя показана на Рис. 7)

	КТ, АД	$T = 150$ К, АД	КТ, $P = 4$ кбар
a, Å	16,1665	16,0929	16,08
b, Å	8,5935	8,6186	8,5252
c, Å	13,4296	13,3004	13,260
β	113,342	114,161	114,49
V, Å ³	1724,6	1684,8	1654
h_{min}, h_{max}	-20, 20	-20, 20	-13, 13
k_{min}, k_{max}	-10, 10	-10, 8	-10, 10
l_{min}, l_{max}	-16, 16	-16, 16	-16, 16
N	3017	3661	1198
R_{int}	0,073	0,035	0,073
GoF	1,111	1,071	1,178
R_1	0,0819	0,0266	0,0477

Таблица 4

3 Измерение проводимости

Кристаллы были аттестованы измерениями зависимости сопротивления от температуры при высоких давлениях. Измерения были проведены в лаборатории электронной кинетики. При атмосферном давлении и уменьшении температуры сопротивление резко растёт. При повышении давления этот рост замедляется. При давлении 1.4кбар и температуре около 25К происходит резкий переход в металлическое состояние с последующим переходом в сверхпроводящее состояние при $T \simeq 3.5\text{K}$. Вставка на Рис. 20 показывает изменение температуры сверхпроводящего перехода в магнитном поле.

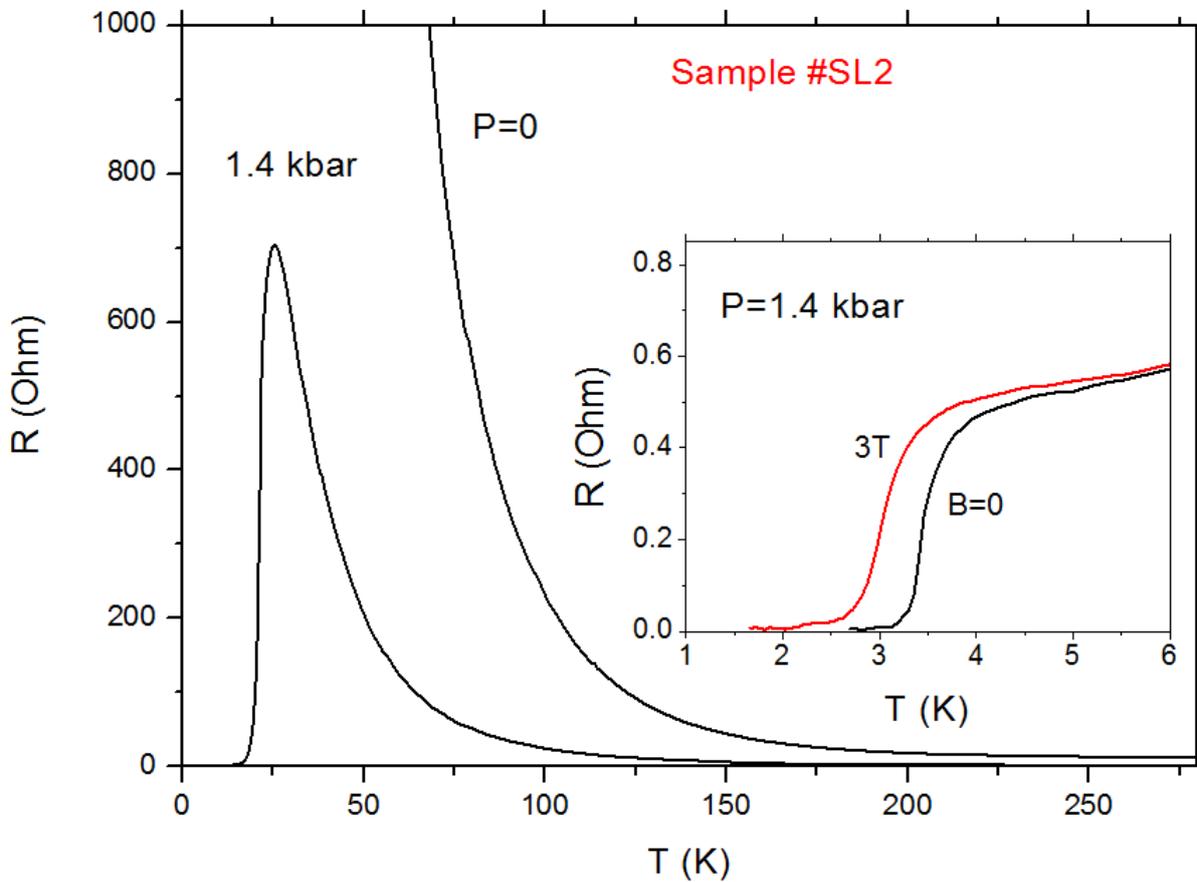


Рис. 20: Температурная зависимость сопротивления $\kappa-(\text{ET})_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ при разных давлениях. На вставке показана изменение температуры сверхпроводящего перехода под давлением

На рисунке Рис. 21 сравниваются наши результаты и результаты, представленные в [7]. С учётом того, что в нашем случае давление измеряется при гелиевой температуре (1.4кбар соответствует 4кбар при комнатной температуре), а в [7] - при комнатной температуре, результаты совпадают.

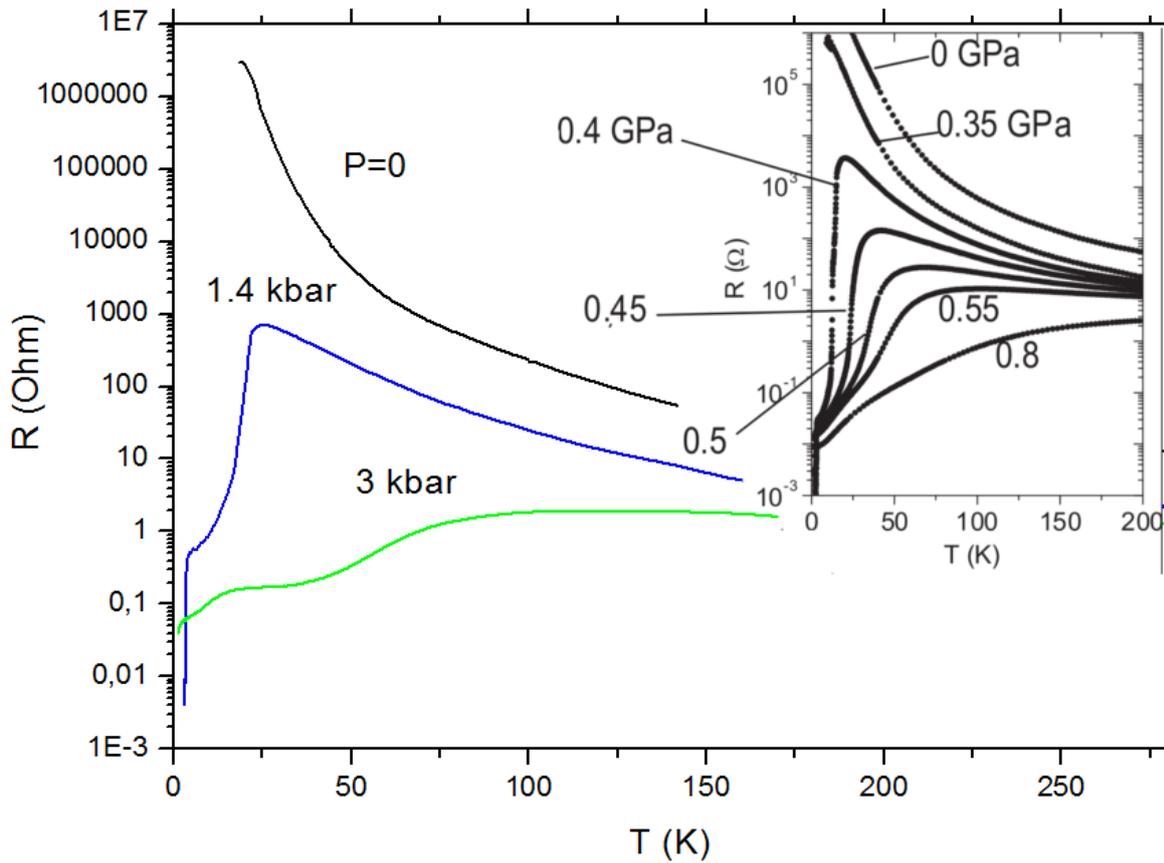


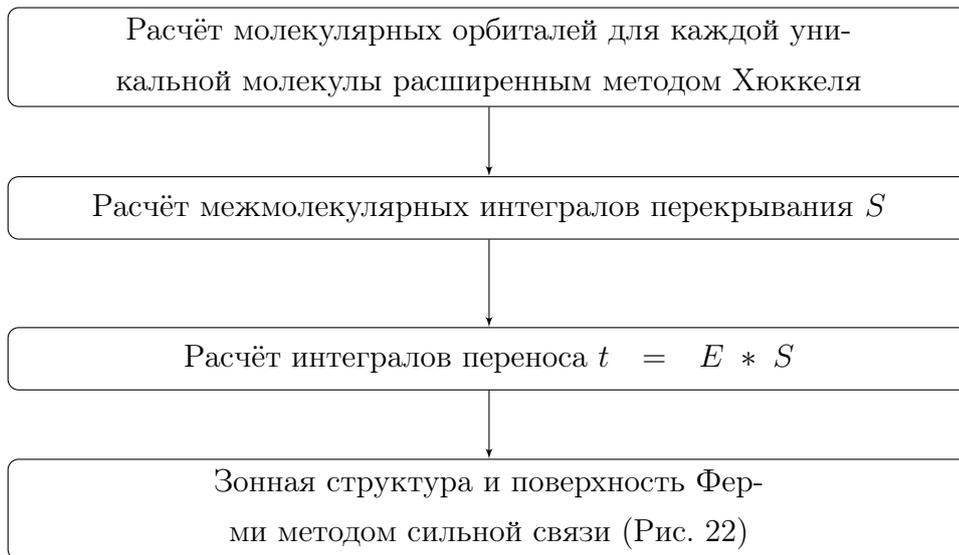
Рис. 21: Зависимость сопротивления от температуры при различных давлениях, для сравнения в вставке приведены данные из работы [7]

4 Расчёт электронной зонной структуры

Для расчёта электронной зонной структуры катион-радикальных солей традиционно использовался полуэмпирический расширенный метод Хюккеля. Предполагалось, что он даёт достаточно точный результат для данного класса соединений [19], однако, как было показано в ряде работ [10, 12, 13], несмотря на то, что дисперсионные кривые, полученные методом Хюккеля и первопринципными методами, имеют схожий характер, соотношение интегралов переноса t'/t значительно отличается в этих случаях.

В данной работе были проведены расчёты электронной зонной структуры $\kappa-(\text{ET})_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ при $T = 150\text{K}$ и атмосферном давлении и при комнатной температуре и при $P = 4\text{кбар}$ двумя методами:

1. Расширенным методом Хюккеля в программе [20] по следующей схеме:



2. Расчёт в рамках DFT (теория функционала плотности) с использованием метода проекционных присоединённых волн (PAW)[21] с GGA (обобщенное градиентное приближение) функционалами для обменно-корреляционной энергии и k -сеткой $6 \times 6 \times 6$ в программном пакете VASP (Vienna Ab Initio Simulation Package). Метод PAW использует преимущества метода псевдопотенциала, сохраняя при этом информацию о поведении электронов вблизи ядер и позволяя включить в самосогласованные вычисления электроны внутренних оболочек.

Расчёт интегралов перекрытия Рис. 7 выполнен путём фитирования полученных дисперсионных кривых методом сильной связи (Рис. 23).

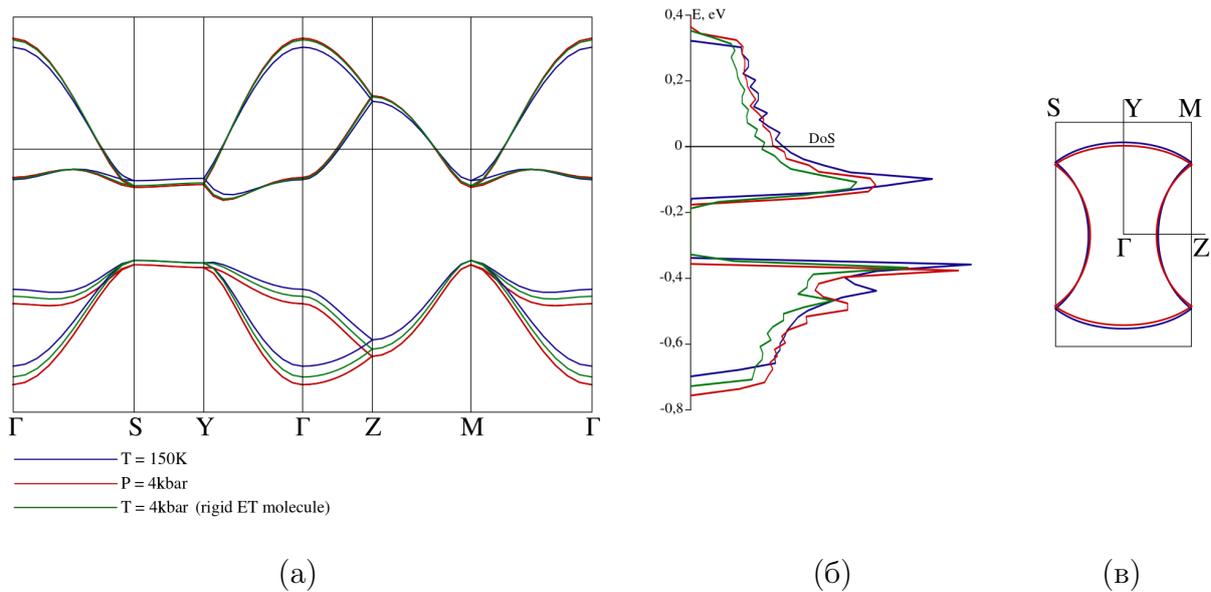


Рис. 22: (а) Зонная структура, (б) плотность состояний, (в) ферми-поверхность, рассчитанные расширенным методом Хюккеля

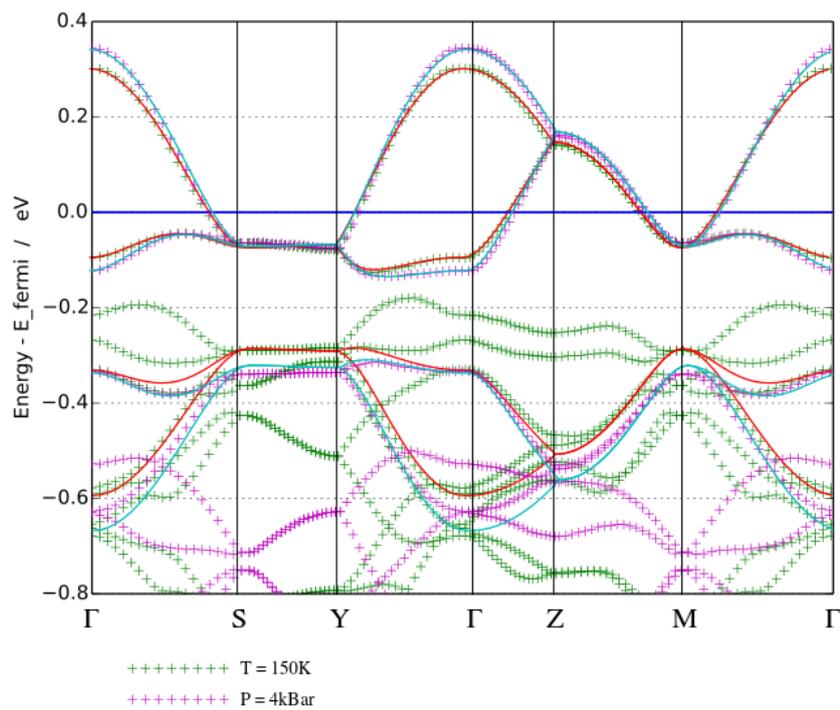


Рис. 23: Зонная структура, рассчитанная методом DFT. Сплошные линии - фит методом сильной связи

	$T = 150\text{К}, \text{АД}$		$\text{КТ}, P = 4\text{кбар}$	
	Хюккель	DFT	Хюккель	DFT
$t_1, \text{мэВ}$	0.2283	0.2255	0.2437	0.2463
$t_2, \text{мэВ}$	-0.02155	-0.01663	-0.02268	-0.01661
$t_3, \text{мэВ}$	0.08127	0.08231	0.08555	0.09934
$t_4, \text{мэВ}$	0.10444	0.08858	0.12336	0.09065
$t, \text{мэВ}$	0.05141	0.04947	0.05411	0.05798
$t', \text{мэВ}$	0.05222	0.04429	0.06168	0.04533
t'/t	1.01	0.89	1.14	0.78

Таблица 5: Интегралы переноса

В Таблице 5 представлены полученные интегралы переноса (Рис. 7) и соотношение t'/t . Оба способа расчётов показывают значительное изменение соотношения t'/t с увеличением давления, однако согласно расчётам расширенным методом Хюккеля, t'/t увеличивается от 1.01 до 1.14, а согласно расчётам DFT - уменьшается от 0.89 до 0.78.

Параметр t'/t , полученный в [10], равен 0.8 при $T = 150\text{К}$ (Рис. 8), что отличается от полученного мной 0.89 на 0.09. В работе [12] показано, что в зависимости от способа выбора базиса и приближения обменно-корреляционного потенциала в DFT расчётах, t'/t может варьироваться в пределах ± 0.08 , что объясняет такое заметное различие. Согласно [10], t'/t при изменении температуры от комнатной до 150К меняется всего на 0.02 (Рис. 8), что заметно меньше полученного мной изменения t'/t под давлением. Таким образом, несмотря на то, что параметры t'/t при атмосферном давлении и 4кбар получены мной при разных температурах, можно говорить, что с увеличением давления t'/t уменьшается, как и было предсказано в [12].

5 Заключение

В ходе работы было проведено структурное исследование кристаллов $\kappa-(\text{ET})_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ при различных температурах и давлениях, была определена кристаллическая структура при $T = 150\text{K}$ и атмосферном давлении с точностью до $R_1 = 0.0266$ и при комнатной температуре и $P = 4\text{кбар}$ с $R_1 = 0.0477$, и рассчитана электронная зонная структура при этих условиях полуэмпирическим расширенным методом Хюккеля и *ab initio* методом DFT. Параметр анизотропии t'/t , рассчитанный с помощью DFT и приближения сильной связи, уменьшается под давлением, что говорит о подавлении фрустрации в треугольной спиновой решётке.

6 Приложение: Расчёт электронной зонной структуры

6.1 Расширенный метод Хюккеля

6.1.1 Теория молекулярных орбиталей

Как известно, уравнение Шрёдингера для систем с более чем одним электроном, в том числе для молекул, не решается аналитически. Чтобы получить приближённое решение, нужно сделать ряд допущений. Самый удобный и простой способ описания электронной структуры молекул даёт теория молекулярных орбиталей. Пусть молекула имеет N_e электронов (e_1, e_2, \dots, e_{N_e}), и N_n ядер. Координаты электронов e_i и ядер N_j равны \vec{r}_i и \vec{R}_j соответственно. Теория молекулярных орбиталей опирается на следующие три приближения:

1. **Приближение Борна-Оппенгеймера** состоит в разделении движения электронов и ядер, основанном на том, что скорость первых много больше. Таким образом, движение электронов описывается волновой функцией $\Psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_j)$, где \vec{r}_i выступают в качестве переменных, а \vec{R}_j - параметров, а колебательное движение ядер - волновой функцией $\Psi_n(\vec{R}_j)$. Тогда волновая функция системы равна их произведению:

$$\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j) = \Psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_j) \times \Psi_n(\vec{R}_j), \quad (9)$$

а энергия системы сумме энергий ядер и электронов:

$$E = E_e + E_n. \quad (10)$$

2. В **одноэлектронном приближении** движение каждого электрона рассматривается отдельно в предположении, что он находится в усреднённом потенциале, создаваемом остальными электронами. Таким образом, каждый электрон описывается эффективным одноэлектронным гамильтонианом $\hat{h}(e_i)$, который зависит только от положения электрона, то есть \vec{r}_i . Тогда волновая функция системы электронов может быть представлена в виде детерминанта Слейтера:

$$\Psi_e = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) & \phi_2(r_1) & \dots & \phi_n(r_1) \\ \phi_1(r_2) & \phi_2(r_2) & \dots & \phi_n(r_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(r_n) & \phi_2(r_n) & \dots & \phi_n(r_n) \end{vmatrix}, \quad (11)$$

где $\phi(\vec{r})$ - молекулярные орбитали.

3. Согласно **приближению МО ЛКАО** молекулярная орбиталь может быть представлена в виде линейной комбинации атомных орбиталей $\{\chi_j, j = 1, \dots, N_0\}$ разных атомов в молекуле:

$$\phi = \sum_{j=1}^{N_0} c_j \chi_j, \quad (12)$$

где суммирование обычно ограничено валентными атомными орбиталями, хотя иногда оно включает так же первую свободную атомную орбиталь.

6.1.2 Секулярные уравнения

Запишем уравнение Шрёдингера для молекулярной орбитали ϕ :

$$\hat{h}\phi = E\phi \quad (13)$$

и подставим ϕ из ур. (12):

$$\sum_{j=1}^{N_0} c_j (\hat{h}\chi_j - E\chi_j) = 0. \quad (14)$$

Умножив левую часть уравнения на χ_i^* и проинтегрировав по пространственным координатам, получим систему из N_0 так называемых секулярных уравнений с N_0 неизвестными $\{c_j\}$:

$$\sum_{j=1}^{N_0} (h_{ij} - ES_{ij}) c_j = 0, \quad i = 1, \dots, N_0, \quad (15)$$

где

$$h_{ij} = \langle \chi_i | \hat{h} | \chi_j \rangle, \quad S_{ij} = \langle \chi_i | \chi_j \rangle. \quad (16)$$

Эти уравнения характеризуются секулярным детерминантом

$$|h - ES|, \quad (17)$$

где h и S - матричные представления гамильтониана и единичного оператора соответственно в орбитальном базисе $\{\chi_j\}$. Матрицу S также называют матрицей перекрытия.

Если секулярный детерминант ненулевой, то секулярные уравнения имеют только тривиальное решение ($c_j = 0, j = 1, \dots, N_0$). Если же секулярный детерминант равен

нулю, существуют ненулевые решения системы секулярных уравнений. Таким образом, только энергии E , являющиеся решениями уравнения

$$|h - ES| = 0, \quad (18)$$

связаны с возможными состояниями электронов в молекуле. Это уравнение порядка N_0 на E , решение которого даёт N_0 разрешённых значений энергии E_l ($l = 1, \dots, N_0$). ϕ_l – молекулярная орбиталь, соответствующая энергии E_l . Решение системы секулярных уравнений для каждого значения E_l даёт представление всех молекулярных орбиталей ϕ_l как линейных комбинаций атомных орбиталей $\{\chi_j\}$.

6.1.3 Метод Хартри-Фока

Чтобы найти решение секулярных уравнений, необходимо знать гамильтониан \hat{h} , то есть потенциал самосогласованного поля, в котором движется электрон. Построение этого поля может осуществляться или методом последовательных приближений, или прямым вариационным методом. В методе Хартри-Фока используется первый вариант: сначала решается задача движения электрона в определённом модельном потенциале, который должен как можно лучше отображать взаимодействие данного электрона с остальными электронами и ядрами. Затем полученные волновые функции используются для того, чтобы уточнить потенциал, потом находятся волновые функции в новом приближённом потенциале, и эта процедура продолжается до достижения сходимости.

Уравнения Хартри-Фока представляют собой одноэлектронные уравнения типа уравнения Шрёдингера, которым соответствуют орбитали ϕ_l :

$$\hat{F}\phi_l = E_l\phi_l, \quad (19)$$

где роль гамильтониана выполняет фокиан: В данной работе были проведены вычисления электронной зонной структуры расширенным методом Хюккеля и методом

$$\hat{F}[\{\phi_l\}](1) = \hat{H}^{\text{core}}(1) + \sum_{j=1}^{n/2} \{2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)\}. \quad (20)$$

Фокиан состоит из суммы одноэлектронного оператора $\hat{H}^{\text{core}}(1)$, равного сумме кинетической энергии электрона (1) и оператора потенциальной энергии его взаимодействия со всеми ядрами:

$$\hat{H}^{\text{core}}(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum \frac{Z_\alpha}{r_{1\alpha}}, \quad (21)$$

и суммы операторов $(2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1))$, определяющих взаимодействие электрона (1) с усреднённым полем остальных электронов. Их действие на орбиталь ϕ_l определяется следующими соотношениями:

$$\hat{J}_i(1)\phi_l(1) = \phi_l(1) \int \frac{|\psi_i(2)|^2}{r_{12}} dv_2 \quad (22)$$

– оператор Кулона,

$$\hat{K}_i(1)\phi_l(1) = \phi_i(1) \int \frac{\phi_i^*(2)\phi_l(2)}{r_{12}} dv_2 \quad (23)$$

– обменный оператор.

Подстановка фокиана в систему секулярных уравнений даёт систему уравнений Хартри-Фока-Рутаана:

$$\sum_{j=1}^{N_0} (F_{ij} - E_l S_{ij}) c_{lj} = 0, \quad i = 1, \dots, N_0. \quad (24)$$

6.1.4 Расширенный метод Хюккеля

Так как решение системы уравнений Хартри-Фока-Рутаана методом последовательных приближений сопряжено с большими вычислительными трудностями, часто пользуются так называемыми полуэмпирическими методами, одним из которых является расширенный метод Хюккеля. В нём пренебрегают межэлектронным взаимодействием, а для нахождения недиагональных матричных элементов h_{ij} используют эмпирическую формулу Вольфсберга-Гельмгольца:

$$h_{ij} = K S_{ij} \frac{h_{ii} + h_{jj}}{2}, \quad (25)$$

где h_{ii} и h_{jj} – ионизационные энергии валентных электронов с орбиталей χ_i и χ_j соответственно. K – константа, равная 1,75.

6.1.5 Метод сильной связи, зонная структура

В приближении сильной связи предполагается, что вблизи каждой молекулы полный гамильтониан \hat{H} электрона можно аппроксимировать гамильтонианом \hat{H}_{mol} отдельной молекулы. Будем также предполагать, что связанные уровни молекулярного гамильтониана хорошо локализованы. Введём поправку $\Delta U(\vec{r})$ к молекулярному гамильтониану для получения полного периодического потенциала кристалла:

$$\hat{H} = \hat{H}_{mol} + \Delta U(\vec{r}). \quad (26)$$

Будем искать решение уравнения Шрёдингера в виде функций Блоха

$$\psi(\vec{r}) = \sum_R e^{i\vec{k}\vec{r}} \phi(\vec{r} - \vec{R}), \quad (27)$$

где функции ϕ - линейные комбинации молекулярных орбиталей:

$$\phi = \sum_n b_n \chi_n. \quad (28)$$

Умножим уравнение Шрёдингера

$$(\hat{H}_{mol} + \Delta U(\vec{r}))\psi(\vec{r}) = \varepsilon(\vec{k})\psi(\vec{r}) \quad (29)$$

на молекулярную орбиталь $\chi_m^*(\vec{r})$ и проинтегрируем по \vec{r} :

$$(\varepsilon(\vec{k}) - E_m)\langle \chi_m | \psi \rangle = \langle \chi_m | \Delta U | \psi \rangle. \quad (30)$$

После подстановки (28) получается система уравнений на коэффициенты b_n , равенство нулю детерминанта которой, как и в случае секулярных уравнений (16), даёт разрешённые значения энергии, то есть закон дисперсии.

В одномерном случае он принимает следующий вид:

$$\varepsilon(k) = \varepsilon_0 + \frac{\sum_n h(n)e^{ikna}}{\sum_n S(n)e^{ikna}}, \quad (31)$$

где

$$h(n) = \langle \chi(x) | h(x) | \chi(x - na) \rangle, \quad h(x) = \sum_{m \neq n} U_n(x), \quad (32)$$

$$S(n) = \langle \chi(x) | \chi(x - na) \rangle. \quad (33)$$

Если ограничиться только ближайшими соседями, то

$$\varepsilon(k) = 2t \cos(ka), \quad (34)$$

где t - интеграл переноса, который можно принять равным $S * 10 \text{ эВ}$ [22].

6.2 Теория функционала плотности (DFT)

Алтернативой методу Хартри-Фока стал метод теории функционала плотности (DFT), в котором многоэлектронная волновая функция (11) заменяется на электронную плотность $n(\vec{r})$. Это ведет к существенному упрощению задачи, поскольку многоэлектронная волновая функция зависит от $3N$ переменных — по 3 пространственных координаты на каждый из N электронов, в то время как плотность — функция лишь трёх пространственных координат.

6.2.1 Теоремы Хоэнберга-Кона

Теория функционала плотности основывается на теоремах Хоэнберга-Кона:

Теорема 1 Для любой системы взаимодействующих электронов, находящихся во внешнем потенциале $V(\vec{r})$, потенциал $V(\vec{r})$ определяется однозначно (с точностью до несущественной константы) электронной плотностью основного состояния $n(\vec{r})$.

Теорема 2 Существует универсальный функционал $E[n]$ электронной плотности, справедливый для любого внешнего потенциала $V(\vec{r})$. Для некоторого вполне определенного внешнего потенциала $V(\vec{r})$ экстремум $E[n]$ достигается для электронной плотности основного состояния n .

6.2.2 Уравнения Кона-Шэма

Начало использованию DFT методов положило введение формализма Кона-Шэма. Гамильтониан электронной системы равен

$$H = T + V + U, \quad (35)$$

где U описывает электрон-электронное взаимодействие. Плотность элетронов определяется формулой

$$n(\vec{r}) = N \int d^3r_2 \int d^3r_3 \dots \int d^3r_N \Psi^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N). \quad (36)$$

Хоэнберг и Кон показали, что это выражение может быть обращено: по заданной плотности частиц $n_0(\vec{r})$ в основном состоянии, можно найти соответствующую волновую функцию основного состояния $\Psi_0(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$:

$$\Psi_0 = \Psi_0[n_0], \quad (37)$$

следовательно

$$E_0 = E[n_0] = \langle \Psi_0[n_0] | T + V + U | \Psi_0[n_0] \rangle, \quad (38)$$

где вклад внешнего потенциала $\langle \Psi_0[n_0] | V | \Psi_0[n_0] \rangle$ может быть переписан через плотность частиц

$$V[n] = \int V(\vec{r})n(\vec{r}) d^3r. \quad (39)$$

Функционалы $T[n]$ и $V[n]$ одинаковы для всех систем, а $V[n]$ зависит от рода системы. Для заданной системы V известен, и можно минимизировать функционал

$$E[n] = T[n] + U[n] + \int V(\vec{r})n(\vec{r}) d^3r \quad (40)$$

относительно n , если известны $T[n]$ и $U[n]$. В результате минимизации получается плотность частиц в основном состоянии n_0 , а вместе с ней и все наблюдаемые в основном состоянии величины.

Функционал энергии в приведённом выше выражении может быть записан как эффективный функционал плотности частиц в одночастичной системе:

$$E_s[n] = \langle \Psi_s[n] | T_s + V_s | \Psi_s[n] \rangle, \quad (41)$$

где T_s - кинетическая энергия свободной частицы, а V_s - эффективный внешний потенциал для электронной подсистемы. Ясно, что $n_s(\vec{r}) = n(\vec{r})$ если V_s взят в виде

$$V_s = V + U + (T - T_s). \quad (42)$$

Решение так называемых уравнений Кона-Шэма для вспомогательной системы, из которой исключено электрон-электронное взаимодействие,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_s(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}), \quad (43)$$

даёт орбитали φ_i , по которым восстанавливается электронная плотность $n(\vec{r})$ исходной многочастичной системы:

$$n(\vec{r}) = n_s(\vec{r}) = \sum_i^N |\varphi_i(\vec{r})|^2. \quad (44)$$

Эффективный одночастичный потенциал V_s записывается как

$$V_s = V + \int \frac{e^2 n_s(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + V_{XC}[n_s(\vec{r})], \quad (45)$$

где второе слагаемое - слагаемое Хартри - описывает электрон-электронное кулоновское отталкивание, а последнее слагаемое V_{XC} - обменно-корреляционный потенциал.

Поскольку слагаемое Хартри и член V_{XC} зависят от плотности $n(\vec{r})$, которая зависит от φ_i , которая, в свою очередь, зависит от V_s , решение самосогласованных уравнений Кона-Шэма может быть произведено с помощью итеративной процедуры последовательных приближений.

6.2.3 Приближения V_{XC}

Основная проблема, связанная с методом теории функционала плотности заключается в том, что точные аналитические выражения для функционалов обменной и корреляционной энергии известны только для частного случая газа свободных электронов. Тем не менее, существующие приближения позволяют рассчитать ряд физических величин с достаточной точностью. В физических приложениях наиболее распространено приближение локальной плотности (LDA), в котором принято, что функционал, вычисляемый для некоторой точки пространства, зависит только от плотности в этой точке:

$$V_{XC}[n] = \int \varepsilon_{XC}(n)n(r) d^3r. \quad (46)$$

Метод обобщённого градиентного приближения (GGA) также является локальным, но, в отличие от метода локальной плотности, учитывает градиент плотности в точке рассмотрения:

$$V_{XC}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int \varepsilon_{XC}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \vec{\nabla}n_{\uparrow}, \vec{\nabla}n_{\downarrow})n(r) d^3r. \quad (47)$$

6.2.4 Подходы к выбору базиса

Хотя одноэлектронные уравнения Кона-Шэма дают возможность эффективного рассмотрения многочастичной задачи, численное решение этих уравнений приводит к существенным трудностям: в атомной области вблизи ядер, кинетическая энергии электронов велика, что приводит к быстрым осцилляциям волновой функции и требует большой точности для адекватного численного представления. С другой стороны, при большой кинетической энергии изменение химического окружения оказывает незначительный эффект на форму волновых функций. Таким образом, волновая функция в атомной области может быть хорошо описана малым базисным набором. В области

между атомами ситуация обратная: кинетическая энергия мала и волновые функции гладкие, однако очень сильно зависят от локального окружения, что требует больших и почти полных базисных наборов. Одновременное выполнение этих требований является нетривиальной задачей и приводит к различным подходам:

- Атомный подход, наиболее используемый в области квантовой химии. В качестве базисных функций здесь выбираются функции, близкие к атомным орбиталям. В этом случае волновые функции в атомной области могут быть представлены лишь несколькими базисными функциями, тогда как химическая связь описывается перекрытием хвостов этих функций. В данном подходе используется сочетание хорошо адаптированных базисных наборов со сложными функциями и, другой стороны, численно удобных базисных функций, такими, как функции Гаусса.
- Метод псевдопотенциала, в котором потенциал ядра и невалентных электронов в пределах определённого радиуса заменяется эффективным псевдопотенциалом, построенным так, что волновые функции в нём являются гладкими, что позволяет использовать в качестве базиса плоские волны. Это является ценой за потерю информации о зарядовой плотности и волновых функциях вблизи ядра.
- Метод присоединенных плоских волн, в котором базисные функции состоят из атомно-подобных волновых функций в атомной области и набора огибающих функций, соответствующих области химической связи.
- Метод проекционных плоских волн (PAW) сочетает в себе преимущества метода присоединенных волн и метода псевдопотенциалов, позволяя, в отличие от метода псевдопотенциалов, сохранить информацию о поведении электронов вблизи ионов и включить в рассмотрение внутренние электроны в дополнение к валентным. Это достигается путём введения преобразования, которое отображает истинные волновые функции с их полной узловой структурой на вспомогательные волновые функции, являющиеся удобными в численных расчетах. Используя такое преобразование вспомогательные волновые функции можно разложить в удобный базисный набор и вычислять все физические свойства после восстановления соответствующих истинных волновых функций.

Список литературы

- [1] John Singleton. Why do physicists love charge-transfer salts? *Journal of Solid State Chemistry*, 168(2):675–689, 2002.
- [2] RP Shibaeva, SS Khasanov, LV Zorina, and SV Simonov. Structural features of low-dimensional molecular conductors—representatives of new hybrid polyfunctional materials: Review. *Crystallography Reports*, 51(6):949–967, 2006.
- [3] Takehiko Mori. Structural genealogy of bedt-ttf-based organic conductors i. parallel molecules: β and β'' phases. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 71:2509–2526, 1998.
- [4] Takehiko Mori, Hatsumi Mori, and Shoji Tanaka. Structural genealogy of bedt-ttf-based organic conductors ii. inclined molecules: θ , α , and χ phases. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 72(2):179–197, 1999.
- [5] Takehiko Mori. Structural genealogy of bedt-ttf-based organic conductors iii. twisted molecules: δ and α' phases. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 72:2011–2027, 1999.
- [6] Rimma P Shibaeva and Eduard B Yagubskii. Molecular conductors and superconductors based on trihalides of bedt-ttf and some of its analogues. *Chemical reviews*, 104(11):5347–5378, 2004.
- [7] Y Kurosaki, Y Shimizu, K Miyagawa, K Kanoda, and G Saito. Mott transition from a spin liquid to a fermi liquid in the spin-frustrated organic conductor κ -(BEDT – TTF)₂Cu₂(CN)₃. *Physical review letters*, 95(17):177001, 2005.
- [8] Y Shimizu, K Miyagawa, K Kanoda, M Maesato, and G Saito. Spin liquid state in an organic mott insulator with a triangular lattice. *Physical review letters*, 91(10):107001, 2003.
- [9] Leon Balents. Spin liquids in frustrated magnets. *Nature*, 464(7286):199–208, 2010.
- [10] Harald O Jeschke, Mariano de Souza, Roser Valentí, Rudra Sekhar Manna, Michael Lang, and John A Schlueter. Temperature dependence of structural and electronic properties of the spin-liquid candidate κ -(BEDT – TTF)₂Cu₂(CN)₃. *Physical Review B*, 85(3):035125, 2012.

- [11] Ross H McKenzie. A strongly correlated electron model for the layered organic superconductors kappa-(bedt-ttf) 2x. *arXiv preprint cond-mat/9802198*, 1998.
- [12] Hem C Kandpal, Ingo Opahle, Yu-Zhong Zhang, Harald O Jeschke, and Roser Valentí. Revision of model parameters for κ -type charge transfer salts: An ab initio study. *Physical review letters*, 103(6):067004, 2009.
- [13] Kazuma Nakamura, Yoshihide Yoshimoto, Taichi Kosugi, Ryotaro Arita, and Masatoshi Imada. Ab initio derivation of low-energy model for κ -et type organic conductors. *Journal of the Physical Society of Japan*, 78(8), 2009.
- [14] Wikimedia Commons. Diamond anvil cell - cross section, 2012.
- [15] Andrzej Grzechnik and Ronald Miletich. In *A satellite workshop of the 26th European Crystallographic Meeting EC, September 3-4*, 2010.
- [16] HK Mao, J-A Xu, and PM Bell. Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth (1978–2012)*, 91(B5):4673–4676, 1986.
- [17] MI Eremets et al. *High pressure experimental methods*, volume 35. Oxford University Press Oxford, 1996.
- [18] G.M. Sheldrick. *Acta Cryst.*, A64:112–122, 2008.
- [19] E. Canadell, M.-L. Doublet, and Iung C. *Orbital Approach to the Electronic Structure of Solids*. Oxford University Press, 2012.
- [20] T. Mori, A. Kobayashi, Y. Sasaki, H. Kobayashi, G. Saito, and H. Inokuchi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57:627, 1984.
- [21] Peter E Blöchl. Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 50(24):17953, 1994.
- [22] R. Rousseau, M. Gener, and E. Canadell. Step-by-step construction of the electronic structure of molecular conductors: Conceptual aspects and applications. *Advanced Functional Materials*, 14(3):201–214, 2004.