

09,02,12,13

## Оптические свойства низкоразмерных органических проводников с различно ориентированными проводящими слоями: $(\text{EDT-TTF})_3\text{Hg}_2\text{Br}_6$ и $(\text{EDT-TTF})_3\text{Hg}(\text{SCN})_3\text{I}_{0.5}(\text{PhCl})_{0.5}$

© Р.М. Власова<sup>1</sup>, Б.В. Петров<sup>1</sup>, В.Н. Семкин<sup>1</sup>, Е.И. Жилыева<sup>2</sup>, С.А. Торупова<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская обл., Россия

E-mail: rema.vlasova@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 12 апреля 2012 г.)

Представлены спектральные оптические исследования двух низкоразмерных органических проводников с различно ориентированными проводящими слоями молекул EDT-TTF:  $(\text{EDT-TTF})_3\text{Hg}_2\text{Br}_6$  и  $(\text{EDT-TTF})_3\text{Hg}(\text{SCN})_3\text{I}_{0.5}(\text{PhCl})_{0.5}$ . Измерены поляризованные спектры отражения монокристаллов в диапазоне  $700\text{--}6500\text{ cm}^{-1}$  ( $0.087\text{--}0.81\text{ eV}$ ) при температурах  $300\text{--}15\text{ K}$ . По соотношениям Крамерса-Кронига получены спектры оптической проводимости, проведен их количественный анализ на основе теории, учитывающей электрон-электронные корреляции в приближении гамильтониана Хаббарда для тримеризующихся стопок, электронно-колебательное взаимодействие (ЭКВ) и влияние противоиона на электронные состояния в тримере. Удовлетворительное согласие теоретических и экспериментальных спектров для обоих кристаллов позволило оценить параметры электронной структуры кристаллов в проводящей плоскости: интеграл переноса электронов между молекулами EDT-TTF в тримере  $t$ , энергию кулоновского отталкивания двух электронов на одной молекуле  $U$ , постоянную затухания электронного переноса  $\gamma_e$ , сдвиг энергии молекулярной орбитали  $\Delta$  под влиянием анионов и ЭКВ, константы ЭКВ  $g_n$  и энергию связи молекулярного полярона  $E_p$ . Установлено большое различие анизотропии оптических свойств и полученных Хаббардовских параметров электронной структуры для исследованных кристаллов.

Работа поддержана программой ОФН РАН II „Физика конденсированных сред“ (подпрограмма П.3).

### 1. Введение

В результате достижений органического синтеза и фундаментальных физических исследований был получен новый класс органических соединений — высокопроводящие ион-радикальные молекулярные соли, кристаллическая структура которых представляет собой чередующиеся слои катионов и анионов. В зависимости от упаковки молекул в проводящих катионных слоях ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\theta$ -,  $\kappa$ -фазы [1,2]), химического состава и строения аниона, а также взаимодействия между молекулами внутри слоя и между слоями эти соединения (органические низкоразмерные проводники) обнаруживают большое разнообразие электронных свойств: металлическое поведение в широкой спектральной области, сверхпроводимость (с наибольшей критической температурой  $T_c = 12.3\text{ K}$  при нормальном давлении), переходы металл-изолятор различных типов, гигантское магнетосопротивление, антиферромагнетизм (см., например, [3–6]). В последние годы были получены соединения, в которых соседние проводящие слои, повернуты друг относительно друга на угол  $79\text{--}80^\circ$ , так что направления проводящих стопок в соседних проводящих слоях оказываются почти перпендикулярными друг другу [7–9]. Получены также соединения, в которых стопки соседних слоев различаются и направлением, и строением [10,11].

В настоящей работе представлены оптические исследования монокристаллов слоистых органических проводников на основе этилендитиотетрафлуоралена (EDT-TTF):  $(\text{EDT-TTF})_3\text{Hg}_2\text{Br}_6$  (кристалл 1), у которого проводящие стопки в соседних слоях ориентированы почти перпендикулярно друг другу (угол между ними составляет  $79\text{--}80^\circ$  [12]), и  $(\text{EDT-TTF})_3\text{Hg}(\text{SCN})_3\text{I}_{0.5}(\text{PhCl})_{0.5}$  (кристалл 2), у которого проводящие стопки в соседних слоях ориентированы параллельно друг другу. Предварительные результаты оптических исследований этих кристаллов были опубликованы в [9].

Следует отметить, что молекула EDT-TTF является несимметричной, в отличие от симметричной молекулы BEDT-TTF (бис(этилендитио)тетрафлуорален) и ее производных (симметрия  $D_{2h}$  в свободном состоянии), на основе которых получено большинство органических проводников.

Влияние указанных структурных особенностей кристаллов 1 и 2 на электронную энергетическую структуру, межмолекулярные взаимодействия и процессы переноса заряда в кристаллах ранее не исследовалось.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа [12], в проводящих слоях кристаллов 1 и 2 катион-радикалы EDT-TTF<sup>+</sup> образуют бесконечные стопки  $\beta$ -типа. Для кристаллов 1 стопки в соседних проводящих слоях идут

вдоль векторных направлений  $(\mathbf{a} - 3\mathbf{b})$  и  $(\mathbf{a} + 3\mathbf{b})$  и образуют между собой угол  $79-80^\circ$ . В кристаллах 2 проводящие стопки в соседних слоях параллельны друг другу и идут вдоль векторного направления  $(\mathbf{a} + \mathbf{c})$ .

В кристаллах 1 стопки построены из повторяющихся в инверсном порядке тримеров EDT-TTF:  $\dots ABCSSBA \dots$ , в кристаллах 2 стопки построены из гексамеров EDT-TTF:  $\dots ABCDEFABCDEF \dots$  [12]. Усредненный заряд на катион-радикалах EDT-TTF составляет  $+0.67e$  для соединения 1 и  $+0.5e$  для соединения 2.

Электропроводность, измеренная на постоянном токе  $\sigma_{dc}$  в проводящей плоскости кристаллов 1 и 2, имеет активационный характер с энергиями активации  $E_a = 0.09$  и  $0.01$  eV соответственно. Для кристалла 1 при понижении температуры  $E_a$  уменьшается и при  $T < 70$  К становится постоянной  $\sim 0.01$  eV, для кристалла 2  $E_a$  при понижении температуры увеличивается до  $0.025$  eV [9].

## 2. Эксперимент

Кристаллы 1 и 2 были получены по методике, описанной в [9]. Состав установлен рентгеноспектральным микроанализом. Параметры элементарной ячейки кристаллов близки к полученным при  $110$  К в [12]. Для соединения 1 — моноклинная сингония, пр. гр.  $C2/c$ ,  $a = 32.0$  Å,  $b = 8.9$  Å,  $c = 31.4$  Å,  $\beta = 104.2^\circ$ ,  $V = 8728(3)$  Å<sup>3</sup> при  $295$  К и  $8546(3)$  Å<sup>3</sup> при  $110$  К, число структурных единиц  $(EDT-TTF)_6Hg_4Br_{12}$  в элементарной ячейке  $Z = 4$ . Для соединения 2 — моноклинная сингония, пр. гр.  $P2_1/c$ ,  $a = 15.9$  Å,  $b = 35.2$  Å,  $c = 16.2$  Å,  $\beta = 97.8^\circ$ ,  $V = 8946(4)$  Å<sup>3</sup> при  $110$  К, число структурных единиц  $(EDT-TTF)_{12}[Hg_4(SCN)_{12}I_{2.2}] \cdot 2C_6H_5Cl$  в элементарной ячейке  $Z = 2$  [12]. Для определения концентрации „радикальных“ электронов (дырок)  $n$  (см<sup>-3</sup>), плазменной частоты  $\omega_p$  и силы осциллятора наблюдаемых электронных переходов в спектре,  $N_{eff}$  (в расчете на один тример), были использованы величины  $V$  и  $Z$ .

Поляризованные спектры отражения  $R(\omega)$  измерялись на Фурье спектрометре Perkin-Elmer 1725X, оборудованном микроскопом с охлаждаемым азотом МСТ — детектором, при нормальном падении света на наиболее развитые грани кристаллов ((001) и (010) в кристаллах 1 и 2, соответственно) в области  $700-6000$  см<sup>-1</sup> в интервале температур  $300-15$  К. Диаметр светового пучка  $100 \mu m$ , разрешение  $4$  см<sup>-1</sup>, „golden wire“ — поляризатор (методика более подробно описана в [13]). Ориентация кристалла 1 в поле световой волны показала, что максимальная анизотропия спектров  $R(\omega)$  в области  $700-6000$  см<sup>-1</sup> наблюдалась в поляризациях, когда электрический вектор  $\mathbf{E}$  параллелен или перпендикулярен большей диагонали ромбической пластинки. Это означало, что  $\mathbf{E}$  параллелен направлению стопок в соседних проводящих слоях, т.е.  $\mathbf{E}$  параллелен векторным направлениям  $(\mathbf{a} - 3\mathbf{b})$  и  $(\mathbf{a} + 3\mathbf{b})$ . Для кристалла 2 максимальное отражение наблюдалось

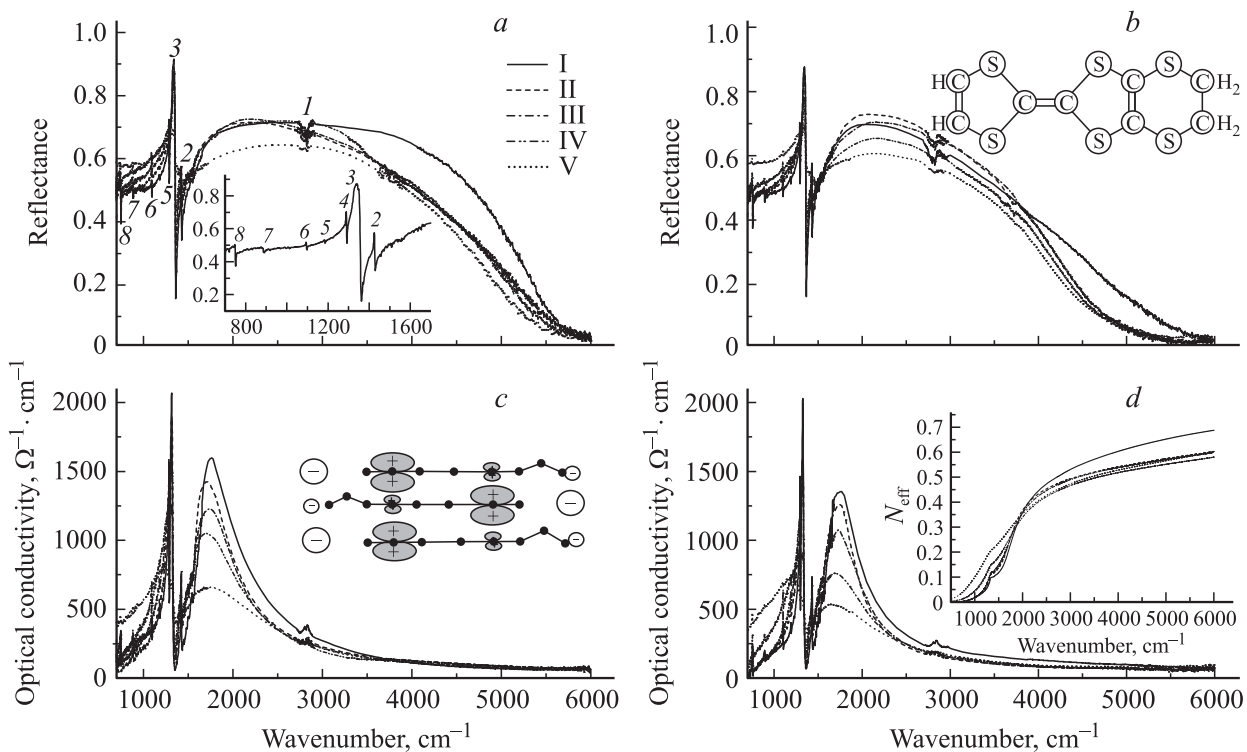
в поляризации  $\mathbf{E} \parallel (\mathbf{a} + \mathbf{c})$  (параллельно направлению стопок EDT-TTF [12]). Спектры оптической проводимости  $\sigma(\omega)$  были получены с помощью соотношений Крамерса-Кронига. При этом в низкочастотную область спектров ( $< 500$  см<sup>-1</sup>) использовалась экстраполяция  $R = \text{const}$ , поскольку кристаллы имеют активационную температурную зависимость электропроводности на постоянном токе. Для высокочастотной экстраполяции ( $> 6000$  см<sup>-1</sup>) использовались данные о спектрах отражения аналогичных материалов в видимой области [13], а на более высоких частотах — зависимость  $R \sim \omega^{-2}$ .

## 3. Результаты

На рис. 1 представлены спектры отражения  $R(\omega)$  ( $a, b$ ) и спектры оптической проводимости  $\sigma(\omega)$  ( $c, d$ ) кристалла  $(EDT-TTF)_3Hg_2Br_6$  для наиболее развитой проводящей грани (001) в спектральной области  $700-6000$  см<sup>-1</sup> при температурах  $300, 200, 120, 80$  и  $15$  К в поляризациях  $\mathbf{E} \parallel (\mathbf{a} - 3\mathbf{b})$  ( $a, c$ ) и  $\mathbf{E} \perp (\mathbf{a} - 3\mathbf{b})$  ( $b, d$ ). В спектрах  $R(\omega)$  в обеих поляризациях наблюдается широкая интенсивная полоса с размытым максимумом ( $R = 0.6-0.7$ ) при  $2000-2600$  см<sup>-1</sup>, зависящим от поляризации и температуры. Высокочастотный край полосы и следующий за ним глубокий минимум ( $R = 0.03-0.02$ ) при  $5500-6000$  см<sup>-1</sup> находятся в области экранированной плазменной частоты системы  $n$  „радикальных“ дырок:  $\omega_p = (4\pi ne^2/m\varepsilon_\infty)^{1/2} = 7300$  см<sup>-1</sup> для  $n = 1.8 \cdot 10^{21}$  см<sup>-3</sup> и  $\varepsilon_\infty = 3$ , что позволяет отнести наблюдаемую полосу к электронному переходу в этой системе. Низкочастотный край полосы имеет интенсивную колебательную структуру, которая по положению в спектре и интенсивности аналогична ранее изученной колебательной структуре в спектрах низкоразмерных проводников на основе симметричных молекул TCNQ,<sup>2</sup> BEDT-TTF и их производных (см., например, [3,13-17]), где она обусловлена взаимодействием электронов (дырок) с полносимметричными внутримолекулярными колебаниями ( $A_g$ -ВМК). На вставке к рис. 1,  $a$  эта область спектра ( $700-1650$  см<sup>-1</sup>) представлена в растянутом масштабе. Для кристаллов на основе несимметричной молекулы EDT-TTF электронно-колебательное взаимодействие (ЭКВ) ранее не изучалось. Наблюдаемая анизотропия спектров  $R(\omega)$  характерна для квазидвумерных соединений (см. [13,17]): для двух поляризаций в проводящей плоскости кристалла характер спектров одинаковый, проявляется лишь некоторое различие в интенсивности имеющих особенностей. Сила осциллятора наблюдаемого электронного перехода (вставка на рис. 1,  $d$ ) в исходной электронной зоне с сильными корреляциями вычислялась по формуле (для родственных

<sup>1</sup> „Радикальными“ [14] названы дырки, находящиеся на катион-радикалах  $(EDT-TTF)_3^{2+}$ , что соответствует их концентрации  $n = 1.8 \cdot 10^{21}$  см<sup>-3</sup>.

<sup>2</sup> TCNQ — тетрацианохинодиметан (tetracyanoquinodimethane).



**Рис. 1.** Спектры отражения (*a, b*) и оптической проводимости (*c, d*) кристалла  $(\text{EDT-TTF})_3\text{Hg}_2\text{Br}_6$  в поляризациях  $E \parallel$  (*a–3b*) (*a, c*) и  $E \perp$  (*a–3b*) (*b, d*) при температурах 300 (V), 200 (IV), 120 (III), 80 (II) и 15 K (I). На вставках: *a* — спектр отражения в растянутом интервале  $700\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ , цифрами 2–8 обозначены колебательные особенности спектра *I*, *b* — структурная формула молекулы EDT-TTF, *c* — схематическое изображение тримера  $(\text{EDT-TTF})_3^{2+}$  и расположенных рядом противоионов анионного слоя, *d* — сила осциллятора  $N_{\text{eff}}$  для  $E \perp$  (*a–3b*).

структур см. в [18])

$$f = N_{\text{eff}} = (2m/\pi N e^2) \int_0^{\omega_0} \sigma(\omega) d\omega,$$

где  $N$  — концентрация тримеров,  $\omega_0 = 6000\text{ cm}^{-1}$ ,  $f = N_{\text{eff}}$  представляет собой эффективное число невзаимодействующих носителей в расчете на один тример.

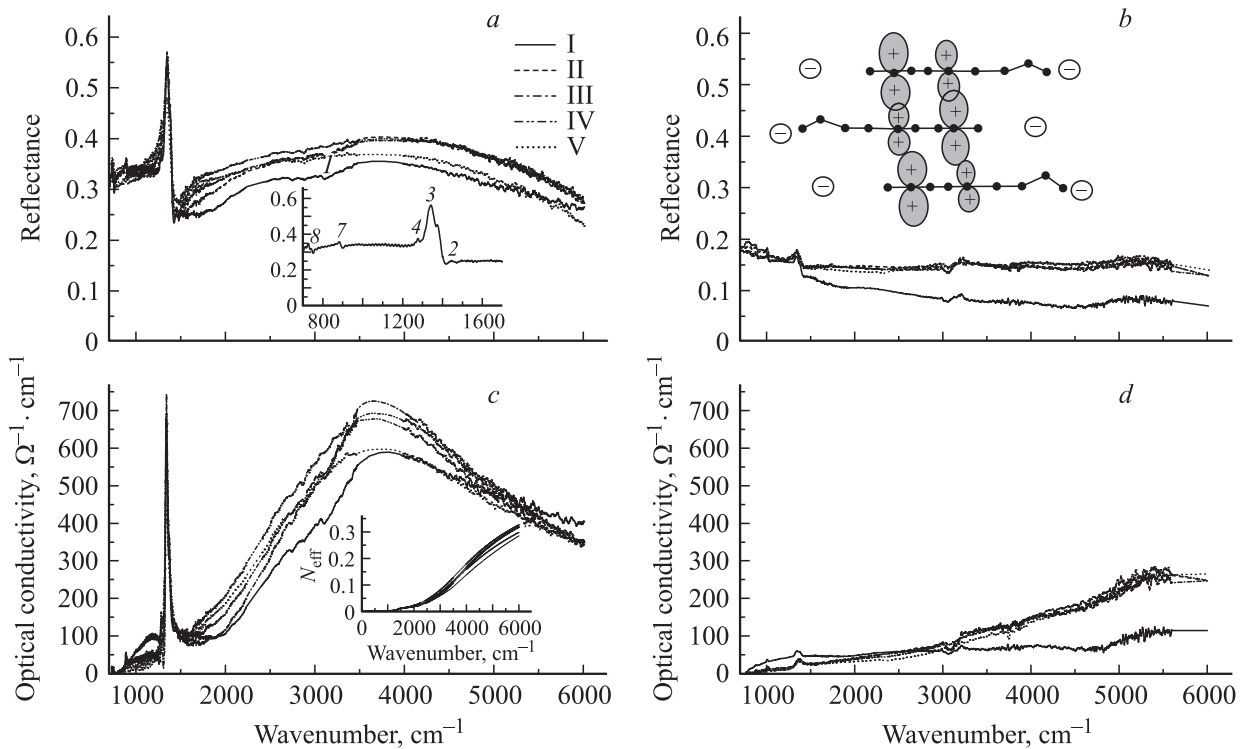
В спектрах  $\sigma(\omega)$  (рис. 1, *c, d*) в обеих поляризациях наблюдается хорошо выраженный максимум в области  $1650\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ , положение и интенсивность которого зависят от температуры: как видно из рисунка, при понижении температуры максимум сдвигается к более высоким частотам, значительно сужается, а его интенсивность увеличивается.

На рис. 2. представлены спектры отражения  $R(\omega)$  (*a, b*) и спектры оптической проводимости  $\sigma(\omega)$  (*c, d*) кристалла  $(\text{EDT-TTF})_3\text{Hg}(\text{SCN})_3\text{I}_{0.5}(\text{PhCl})_{0.5}$  для наиболее развитой проводящей грани (010) при температурах 300, 200, 120, 80 и 15 K в поляризациях  $E \parallel$  (*a + c*) (*a, c*) и  $E \perp$  (*a + c*) (*b, d*), т.е. параллельно и перпендикулярно направлению стопок EDT-TTF соответственно. Видно, что анизотропия спектров  $R(\omega)$  и  $\sigma(\omega)$  у кристалла 2 существенно отличается от анизотропии для кристалла 1: очень

широкая полоса ( $R = 0.4\text{--}0.3$ ) наблюдается только в поляризации  $E \parallel$  (*a + c*) и охватывает всю спектральную область. В поляризации  $E \perp$  (*a + c*) отражение имеет низкие значения и мало зависит от частоты ( $R = 0.17\text{--}0.10$  в указанном интервале). В спектрах  $\sigma(\omega)$  широкая электронная полоса с максимумом  $\sigma = 600\text{--}700\text{ }\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  при  $3600\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$  наблюдается только для  $E \parallel$  (*a + c*). Для  $E \perp$  (*a + c*) эта полоса отсутствует. Такая анизотропия спектров указывает на квазиодномерный характер электронной структуры кристаллов 2 в проводящей плоскости (см., например, [18]).

#### 4. Обсуждение результатов

В кристалле 1 каждый проводящий слой состоит из параллельных друг другу стопок катион-радикалов EDT-TTF<sup>+</sup>. Расстояния между стопками в слое (3.627 Å) больше расстояния между катион-радикалами в стопках (3.44, 3.44, 3.40 Å при 110 K, „плоскость к плоскости“) [12]. Вследствие этого различия стопки являются достаточно изолированными для переходов электронов между ними, что приводит к локализации электронов в стопках и одномерному характеру их движения в слое. На локализацию электронов указывают также низкие



**Рис. 2.** Спектры отражения (*a, b*) и оптической проводимости (*c, d*) кристалла  $(\text{EDT-TTF})_3\text{Hg}(\text{SCN})_3\text{I}_{0.5}(\text{PhCl})_{0.5}$  в поляризациях  $\mathbf{E} \parallel (\mathbf{a} + \mathbf{c})$  (*a, c*) и  $\mathbf{E} \perp (\mathbf{a} + \mathbf{c})$  (*b, d*) при температурах 300 (V), 200 (IV), 120 (III), 80 (I) и 15 K (I). На вставках: *a* — спектр отражения в растянутом интервале  $700\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ , цифрами 2–4, 7, 8 обозначены колебательные особенности спектра I, *b* — схематическое изображение тримера  $(\text{EDT-TTF})_3^{1.5+}$  и расположенных рядом противоположно заряженных ионов, *c* — сила осциллятора  $N_{\text{eff}}$  для  $\mathbf{E} \parallel (\mathbf{a} + \mathbf{c})$ .

значения силы осциллятора наблюдаемого электронного перехода в спектрах,  $N_{\text{eff}} = 0.5\text{--}0.7$  на тример (вместо  $N_{\text{eff}} = 2$  для невзаимодействующих электронов) (вставка на рис.1, *d*). Некоторое альтернирование расстояний между катион-радикалами вдоль стопок, возможное альтернирование их положительного заряда,<sup>3</sup> а также стехиометрия соединения  $(\text{EDT-TTF})_3(\text{Hg}_2\text{Br}_6)^{2-}$  — все это позволило нам для количественного описания экспериментальных спектров и анализа электронной структуры кристаллов использовать теоретическую модель, явно учитывающую электрон-электронные корреляции в приближении гамильтониана Хаббарда для тримеризующихся стопок [18]. Теория [18] учитывает также ЭКВ и влияние анионного слоя на электронные состояния. Следует отметить, что ранее такой анализ применялся только к анион-радикальным солям TCNQ с родственной упаковкой анион-радикалов в стопках в кластеры — по два, по три и по четыре [14,18,19,20]. На квазиодномерный характер электронного движения в кристаллах 1 указывает также исследование спектров электронного парамагнитного резонанса [9].

4.1. Теоретическая модель. Каждый тример с двумя „радикальными“ дырками  $(\text{EDT-TTF})_3^{2+}$  может

<sup>3</sup> Возможное альтернирование положительного заряда обусловлено различием расстояний между катионами A, B, C в стопках и атомами анионов  $(\text{Hg}_2\text{Br}_2)^{2-}$  [12].

быть описан гамильтонианом [14,19] ( $\hbar = 1$ )

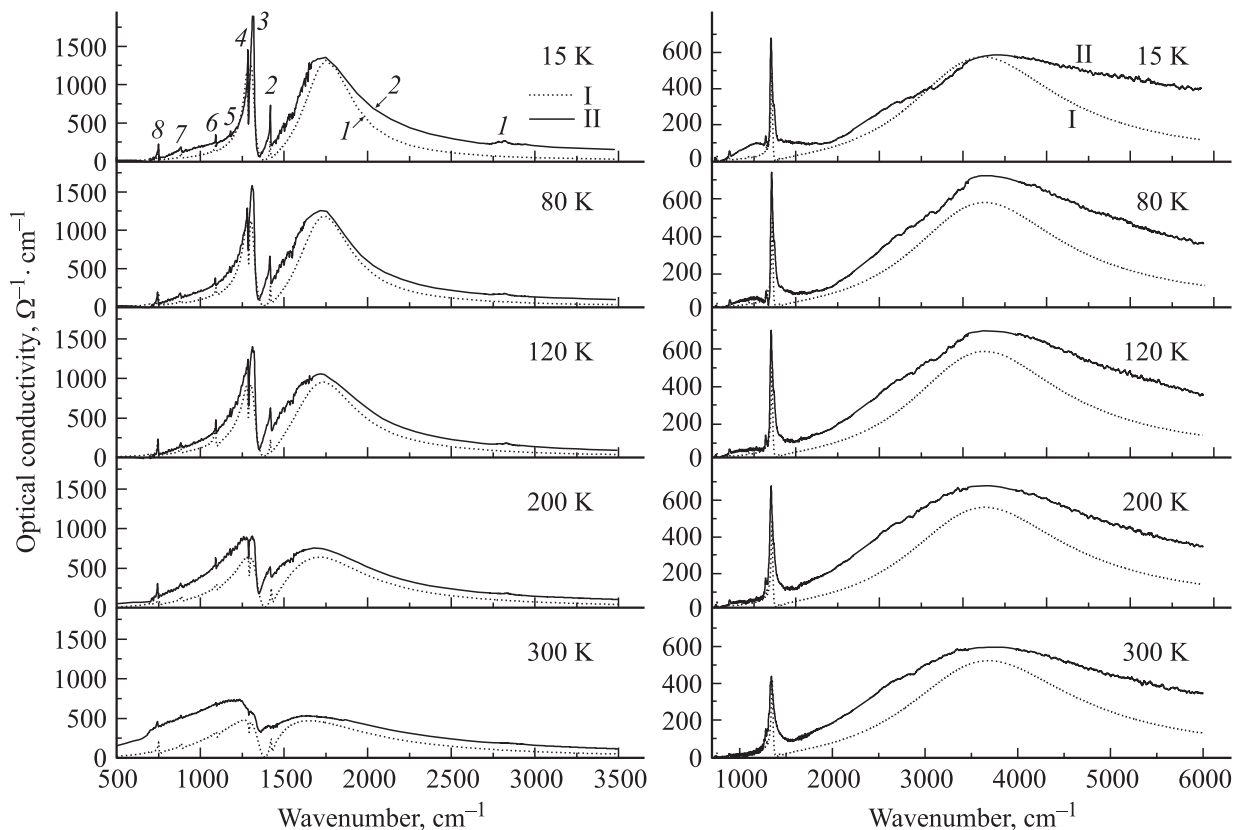
$$H = H_e^0 + H_v + \sum_{\alpha,i} g_{\alpha} n_i Q_{\alpha} n_i - \mathbf{E} \cdot \mathbf{p}, \quad (1)$$

где

$$H_e^0 = \Delta_c(n_1 + n_3) - 2\Delta_c n_2 + \frac{U}{2} \sum_{i,\sigma} n_{i,\sigma} n_{i,-\sigma} + t \sum_{\sigma} (c_{1,\sigma}^+ c_{2,\sigma} + c_{2,\sigma}^+ c_{1,\sigma} + c_{2,\sigma}^+ c_{3,\sigma} + c_{3,\sigma}^+ c_{2,\sigma}), \quad (2)$$

$$H_v = \sum_{i,\alpha} \frac{\omega_{\alpha}}{4} (Q_{\alpha,i}^2 + Q_{\alpha,i}^2) \quad (3)$$

описывают, соответственно, „радикальные“ дырки и  $A_g$ -ВМК в отсутствие взаимодействия. Последнее описывается третьим слагаемым в (1). Параметры  $U$  и  $t$  обозначают соответственно энергию кулоновского отталкивания двух дырок на одной молекуле и интеграл переноса электронов между молекулами в тримере;  $n_i = \sum_{\sigma} n_{i,\sigma}$  — оператор числа электронов на узле  $i$ ;  $\Delta_c$  — сдвиг энергии молекулярной орбитали в результате неэквивалентных положений анионов относительно молекул A и B в тримере. Нормальные (безразмерные) координаты колебаний с частотой  $\omega_{\alpha}$ , соответствующие



**Рис. 3.** Теоретические  $\sigma_{\text{theor}}(\omega)$  (I) и экспериментальные  $\sigma(\omega)$  (II) спектры кристалла 1 в поляризации  $\mathbf{E} \perp$  (а – 3б) (слева) и кристалла 2 в поляризации  $\mathbf{E} \parallel$  (а + с) (справа) при различных температурах. На верхней левой части цифрами 1–8 обозначены колебательные особенности.

$\alpha$ -ветви  $A_g$ -ВМК молекулы  $i$ , обозначены через  $Q_{\alpha,i}$ . Набор констант  $g_{\alpha}$  обозначает постоянные ЭКВ. Последнее слагаемое в (1) описывает взаимодействие электрического дипольного момента  $\mathbf{p}$  тримера, наведенного смещением „радикальных“ дырок в электрическом поле световой волны  $\mathbf{E}$ . Когда ядра находятся в положении равновесия системы

$$H_e = \Delta(n_1 - 2n_2 + n_3) - \frac{4}{3}E_p(n_1 + n_2 + n_3) + \frac{U}{2} \sum_{i,\sigma} n_{i,\sigma} n_{1,-\sigma} + t \sum_{\sigma} (c_{1,\sigma}^+ c_{2,\sigma} + c_{2,\sigma}^+ c_{1,\sigma} + c_{2,\sigma}^+ c_{3,\sigma} + c_{3,\sigma}^+ c_2),$$

где  $\Delta = \Delta_c + \frac{2}{3}\delta E_p$ ,  $E_p = \sum_{\alpha} \frac{g_{\alpha}^2}{\omega_{\alpha}}$  — энергия связи молекулярного полярона,  $\delta = \bar{n}_2 - \bar{n}_3$  есть разность (смещение) заряда на молекулах в тримере.

Согласно [20], комплексная проводимость рассматриваемой электронно-колебательной системы может быть записана в виде

$$\tilde{\sigma}(\omega) = \frac{i\omega N_t e^2 l^2}{\frac{1}{\tilde{\chi}(\omega)} - \sum_{\alpha} \frac{g_{\alpha}^2 \omega_{\alpha}}{\omega_{\alpha}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_{\alpha}}},$$

где  $\tilde{\chi}(\omega)$  — комплексная поляризуемость,

$$\tilde{\chi}(\omega) = \sum_{\beta=2}^3 |\langle \beta | n_1 - n_3 | 1 \rangle|^2 \frac{2\omega_{\beta 1}}{\omega_{\beta 1}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_e},$$

$$\omega_{\beta 1} = E_{\beta} - E_1,$$

$\gamma_e$  — феноменологический коэффициент затухания электронного перехода с энергией  $\omega_{\beta 1} = E_{\beta} - E_1$ .

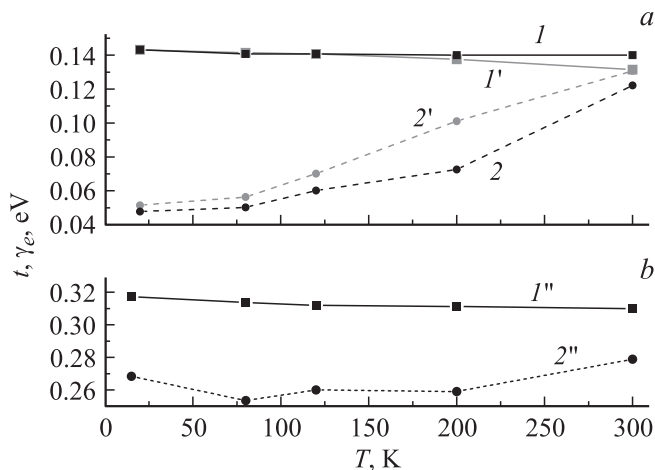
Энергия оптических переходов

$$E_{\beta} = \frac{U + \Delta}{2} \pm \left( \left[ \frac{U + \Delta}{2} \right]^2 + 2[\Delta^2 + t^2] + U\Delta \right)^{1/2},$$

$E_1$  — энергия основного состояния.

Подробное описание решения системы уравнений (1)–(3) и вычисления оптической проводимости  $\sigma_{\text{theor}}(\omega)$  кристаллов с тримеризующимися стопками приведено в [18].

4.2. Сравнение с экспериментом. На рис. 3 для кристаллов 1 (слева) и 2 (справа) представлены рассчитанные нами теоретические спектры  $\sigma_{\text{theor}}(\omega)$  вместе с экспериментальными спектрами  $\sigma(\omega)$  в поляризации  $\mathbf{E} \perp$  (а – 3б) и  $\mathbf{E} \parallel$  (а + с) соответственно для ряда температур. Видно, что теория удовлетворительно



**Рис. 4.** Параметры электронной структуры  $t$  ( $I, I'$ ),  $\gamma_e$  ( $2, 2'$ ) кристалла 1 для  $\mathbf{E} \parallel (\mathbf{a} - 3\mathbf{b})$  ( $I, 2$ ) и  $\mathbf{E} \perp (\mathbf{a} - 3\mathbf{b})$  ( $I', 2'$ )  $U = 1.1$  eV,  $\Delta = 0.006$  eV (a) и кристалла 2 для  $\mathbf{E} \parallel (\mathbf{a} + \mathbf{c})$ ,  $U = 2.7$  eV,  $\Delta = 0.012$  eV (b) при температурах 300, 200, 120, 80 и 15 К.

описывает экспериментальный спектр в исследованной спектральной области при использованных температурах.<sup>4</sup> Полученные путем подгонки  $\sigma_{\text{theor}}(\omega)$  к экспериментальному спектру  $\sigma(\omega)$  хаббардовские параметры электронной структуры —  $t$  и  $\gamma_e$  — для обоих кристаллов при соответствующих температурах приведены на рис. 4, a и b.

Видно, что наблюдается существенное различие как в анизотропии спектров, так и в найденных электронных параметрах кристаллов с параллельным  $(\text{EDT-TTF})_3\text{Hg}(\text{SCN})_3\text{I}_{0.5}(\text{PhCl})_{0.5}$  и почти ортогональным  $(\text{EDT-TTF})_3\text{Hg}_2\text{Br}_6$  направлением проводящих стопок катион-радикалов EDT-TTF в соседних проводящих слоях. В кристалле 2 анизотропия спектров и электронная структура кристаллов имеют квазиодномерный характер, когда перенос заряда в электрическом поле световой волны  $\mathbf{E}$  возможен только вдоль стопок катион-радикалов, в перпендикулярном направлении перенос электронов не обнаружен, электроны (дырки) полностью локализованы на стопках. В кристалле 1 кажущаяся квазидвумерная анизотропия спектров в проводящей плоскости обусловлена взаимно ортогональным направлением стопок в соседних проводящих слоях, в каждом из которых, как было показано выше, электроны локализованы в стопках и их движение одномерное. Следует отметить, что в родственных ион-радикальных проводниках квазидвумерный характер электронной структуры обусловлен переносом зарядов между соседними стопками в проводящем слое (см., например, [21,22]).

Из рис. 4, a и b видно, что интеграл переноса электронов  $t$  и феноменологический коэффициент затухания соответствующего электронного перехода  $\gamma_e$  у кристалла 2 больше, чем у кристалла 1, во всем температурном

<sup>4</sup> Аналогичный результат получен нами для кристалла 1 в поляризации  $\mathbf{E} \parallel (\mathbf{a} + 3\mathbf{b})$ , для краткости мы не приводим эти данные.

интервале в 2–2.5 и 2–5 раз соответственно. Резкое уменьшение коэффициента затухания  $\gamma_e$  при уменьшении  $T$  в кристалле 1 указывает на то, что величины  $\gamma_e$  определяются электрон-фононным взаимодействием. В кристалле 2 ширина линии и  $\gamma_e$  не зависят от температуры.

Мы полагаем, что качественно этот результат можно объяснить двумя причинами: а) различием упаковки катион-радикалов EDT-TTF в стопках в проводящих слоях и различием противоионов у кристаллов 1 и 2; б) различием электронного взаимодействия между проводящими слоями этих кристаллов.

Обсудим сначала случай а.

1. В кристалле 1 ( $t = 0.14$  eV) в молекулярной структуре аниона в непроводящем анионном слое имеет место чередование дианионов  $[\text{Hg}_2\text{Br}_6]^{2-}$  и анионов  $[\text{HgBr}_3]^-$  вдоль проводящих стопок катион-радикалов EDT-TTF, так что соседние молекулы в тримерах  $(\text{EDT-TTF})_3^{2+}$  в стопках поляризованы со сдвигом электронной плотности на верхней наполовину занятой  $\pi$ -молекулярной орбитали к противоположным концам этих молекул (вставка на рис. 1, c), что приводит к уменьшению интегралов перекрытия  $\pi$ -молекулярных орбиталей соседних катион-радикалов и, следовательно, к уменьшению интегралов переноса  $t$ . В кристалле 2 ( $t = 0.32$  eV) в анионном слое отсутствует, по-видимому, чередование разнозаряженных групп анионов вдоль проводящих стопок, поэтому влияние анионных слоев на поляризацию  $\pi$ -молекулярных орбиталей соседних молекул EDT-TTF в тримере должно быть меньше, чем в кристалле 1 (вставка на рис. 2, b). В этом случае интегралы перекрытия  $\pi$ -молекулярных орбиталей соседних катион-радикалов, а также интегралы переноса  $t$  в кристалле 2 больше, чем в кристалле 1.

2. Для обоих кристаллов энергия кулоновского отталкивания двух электронов (дырок) на одной молекуле ( $U = 1.1$  eV для кристалла 1 и  $U = 2.7$  eV для кристалла 2) значительно больше, чем соответствующая величина для кристаллов на основе молекулы BEDT-TTF ( $U \approx 0.3$  eV) [23]. Это различие обусловлено тем, что длина плоского сопряженного скелета у молекулы EDT-TTF меньше, чем у молекулы BEDT-TTF. Поскольку положительные заряды двух дырок на одной молекуле, которые появляются при переносе заряда между молекулами в электрическом поле  $\mathbf{E}$ , располагаются на противоположных концах плоского сопряженного скелета молекулы, величина  $U$  у кристаллов на основе EDT-TTF больше чем у кристаллов на основе BEDT-TTF. Вместе с тем длина плоского сопряженного скелета у молекулы EDT-TTF в кристалле 2, по-видимому, меньше, чем в кристалле 1, так как все молекулы в стопках кристалла 2 в разной степени отклонены от плоскости [12] (т.е. несколько деформированы), поэтому  $U$  в случае кристалла 2 (2.7 eV) больше, чем  $U$  для кристалла 1 (1.1 eV). Следует отметить, однако, что при

Константы электронно-колебательного взаимодействия кристаллов  $(\text{EDT-TTF})_3\text{Hg}_2\text{Br}_6$  ( $g_n$ ) и кристаллов  $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2(\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ ) ( $g_a$ ) [23], а также их вероятное отнесение.

$n$	$(\text{EDT-TTF})_3\text{Hg}_2\text{Br}_6$		$g_n \cdot 10^{-2}, \text{eV}$	$\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2(\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$			Характер ВМК
	$\omega_n^*$			$\omega_a, \text{cm}^{-1}$	$\nu_\alpha(A_g)$	$g_a \cdot 10^{-2}, \text{eV}$	
	$\text{cm}^{-1}$	$\text{eV}$					
1	2830	0.35	$\sim 0.05$	2919	$\nu_1$	—	C—H валентные
2	1428	0.177	1.0	1496	$\nu_2$	1.2	C=C валентные
3	1350	0.167	2.7	1468	$\nu_3$	8.3	C=C валентные
4	1293	0.160	0.37	1370	$\nu_4$	1.1	H—C—H деформационные
5	1180	0.146	0.19	1276	$\nu_5$	2.0	H—C—H деформационные
6	1100	0.136	0.31	977	$\nu_6$	0.2	C—C валентные, C—C—H деформационные
7	890	0.110	0.41	912	$\nu_7$	3.2	C—C валентные, C—C—H деформационные
8	755	0.094	0.62	—	—	—	—

Необходимо отметить, что ЭКВ приводит к низкочастотному сдвигу колебательных особенностей в спектрах  $R(\omega)$  и  $\sigma(\omega)$  от соответствующих рамановских частот  $\nu_\alpha(A_g)$  [23].

больших значениях  $U$  слабо влияет на теоретический спектр  $\sigma_{\text{theor}}(\omega)$ .

3. Тот факт, что  $\Delta$  в кристалле 2 (0.012 eV) больше  $\Delta$  в кристалле 1 (0.006 eV), обусловлен, по видимому, тем, что в кристалле 2 минимальные расстояния между проводящими стопками EDT-TTF и анионным слоем (3.24–3.59 Å) меньше, чем в кристалле 1 (3.49–3.70 Å) [12]. Поэтому влияние анионного слоя на проводящие стопки в случае кристалла 2 больше, чем в случае кристалла 1.

4. Различия в величине и температурной зависимости коэффициентов затухания электронного перехода  $\gamma_e$  у кристаллов 1 и 2 ( $\gamma_e 0.05$  и  $0.27 \text{ eV}$  соответственно) определяются разными механизмами. В кристалле 1  $\gamma_e$  определяется электрон-фононным взаимодействием, что подтверждается его уменьшением при уменьшении температуры. В кристалле 2 коэффициент затухания  $\gamma_e$  обусловлен другим механизмом, а именно: большой диапазон расстояний между катион-радикалами в стопках и углов между плоскостями катионов [12], а также различная степень их компланарности определяют большую ширину максимума соответствующего электронного перехода и, следовательно, большую величину коэффициента затухания  $\gamma_e$  этого перехода и его независимость от температуры.

5. Характерной особенностью кристалла 1 является увеличение интеграла переноса электронов  $t$  при понижении температуры (наиболее заметное для  $\mathbf{E} \perp (\mathbf{a} - 3\mathbf{b})$  (рис. 4а)). Мы полагаем, что увеличение  $t$  при понижении температуры связано с уменьшением расстояний между молекулами A, B, C в стопках при охлаждении кристалла (3.47, 3.49, 3.46 Å при 295 K и 3.44, 3.44, 3.40 Å при 110 K [12]), Это обстоятельство приводит к увеличению интегралов перекрытия соседних молекулярных  $\pi$ -орбиталей и, следовательно, к увеличению интеграла переноса.

Рассмотрим случай b.

На различие рассматриваемых параметров электронной системы в кристаллах 1 и 2 может влиять также различное направление проводящих стопок в соседних проводящих слоях этих кристаллов. В кристалле 1, с ортогональным направлением стопок в соседних слоях каждый слой более изолирован, электроны в нем более локализованы. В кристалле 2, с параллельным направлением стопок в соседних слоях возможно взаимодействие параллельных электрических дипольных моментов кластеров в проводящих стопках соседних слоев.

Удовлетворительная подгонка  $\sigma_{\text{theor}}(\omega)$  к экспериментальному спектру  $\sigma(\omega)$  (рис. 3) в области особенностей ЭКВ ( $700\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$ ) позволила также оценить константы ЭКВ ( $g_n$ ) в кристаллах в рамках теории [18]. Для кристалла 1 полученные результаты при 15 K приведены в таблице. Для идентификации наблюдаемых особенностей ЭКВ ( $n = 1\text{--}8$ ) в таблице приведены также константы взаимодействия электронной системы с  $A_g$ -ВМК для органического проводника  $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2(\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ ) при 20 K, определенные в работе [23], их отнесение и характер ВМК по данным работ [16,23,24].

Из таблицы видно, что величины  $g_n$  для валентных колебаний связей C=C в кристалле  $(\text{EDT-TTF})_3\text{Hg}_2\text{Br}_6$  ( $n = 2, 3$ ) сравнимы с величинами  $g_a$ , которые были определены для молекулярных проводников на основе BEDT-TTF [17,23]. Однако особенности, связанные с изгибными колебаниями связей H—C—H ( $n = 4, 5$ ), и валентными и изгибными колебаниями связей C—C и C—C—H ( $n = 6, 7$ ) в спектрах кристалла 1, значительно более слабые (рис. 1, а) и соответствующие величины  $g_n$  значительно меньше. Это различие должно быть связано с разной симметрией молекул. Плоская сопряженная молекула BEDT-TTF имеет симметрию  $D_{2h}$ , и наблюдаемое разрешенное по симметрии ЭКВ в спек-

трах проводников на основе этой молекулы относится к  $A_g$ -колебаниям [16,24]. У молекулы EDT-TTF к  $A_g$ -симметрии могут относиться только валентные колебания центральной и внешних связей C=C ее плоского сопряженного скелета (рис. 1, b). Поэтому особенностям  $n = 2$  и 3 соответствуют наибольшие константы взаимодействия  $g_n$ .

По приведенным в таблице значениям  $g_n$  мы определили для кристалла 1 энергию связи молекулярного полярона  $E_p = \sum_{\alpha} g_{\alpha}^2 / \omega_{\alpha} = 45 \text{ cm}^{-1} = 0.006 \text{ eV}$  ( $T = 20 \text{ K}$ ).

Обращает на себя внимание тот факт, что полученная величина  $E_p$  близка к энергии активации проводимости на постоянном токе  $E_a \simeq 0.01 \text{ eV}$  для  $T < 70 \text{ K}$  [9]. Это означает, что в электронной структуре кроме локализованных на кластерах (тримерах) электронов (дырок), имеются „блуждающие“ [25] носители заряда, которые определяют проводимость на постоянном токе  $\sigma_{dc}$ . Полученный результат (то, что  $E_a$  близка к  $E_p$ ) наводит на мысль, что такими носителями являются молекулярные поляроны, обусловленные взаимодействием носителей с внутримолекулярными валентными колебаниями центральной и внешних связей C=C молекулы EDT-TTF.

## 5. Заключение

Таким образом, в настоящей работе представлены поляризованные спектры отражения и спектры оптической проводимости монокристаллов двух низкоразмерных органических проводников на основе молекулы EDT-TTF с различным направлением проводящих стопок в соседних проводящих слоях кристаллов —  $(\text{EDT-TTF})_3\text{Hg}_2\text{Br}_6$  и  $(\text{EDT-TTF})_3\text{Hg}(\text{SCN})_3\text{I}_{0.5}(\text{PhCl})_{0.5}$  — в диапазоне  $700\text{--}6500 \text{ cm}^{-1}$  ( $0.087\text{--}0.81 \text{ eV}$ ) при температурах  $300\text{--}15 \text{ K}$ . Установлено и объяснено различие анизотропии спектров отражения и оптической проводимости в проводящих слоях этих кристаллов.

Проведен количественный анализ спектров оптической проводимости на основе теории, явно учитывающей электрон-электронные корреляции в приближении гамильтониана Хаббарда для тримеризующихся стопок с учетом электронно-колебательного взаимодействия и влияние протоиона на электронные состояния в тримере. На этом основании сделана оценка хаббардовских параметров электронной структуры кристаллов: интеграла переноса электронов между молекулами EDT-TTF в тримере ( $t = 0.14 \text{ eV}$  для кристалла 1 и  $0.32 \text{ eV}$  для кристалла 2), энергии кулоновского отталкивания двух электронов (дырок) на одной молекуле ( $U = 1.1 \text{ eV}$  для 1 и  $2.7 \text{ eV}$  для 2), постоянной затухания указанного электронного переноса ( $\gamma_e = 0.05 \text{ eV}$  для 1 и  $0.27 \text{ eV}$  для 2), величины  $\Delta = 0.006 \text{ eV}$  для 1 и  $0.012 \text{ eV}$  для 2, констант электронно-колебательного взаимодействия  $g_n$  и энергии связи молекулярного полярона  $E_p = 0.006 \text{ eV}$  для кристалла 1. Показано, что наблюдаемые различия параметров электронной структуры в кристаллах 1 и 2 обусловлены конкретными различиями в структуре

проводящих слоев и стопок катион-радикалов EDT-TTF. На основании того, что энергия связи молекулярного полярона  $E_p$  близка к энергии активации проводимости на постоянном токе  $E_a \simeq 0.01 \text{ eV}$ , высказано предположение о том, что носителями заряда в проводимости на постоянном токе являются молекулярные поляроны.

Авторы выражают глубокую благодарность А. Грае за предоставление возможности измерения ИК-спектров микрокристаллов в его лаборатории в Институте молекулярной физики Польской академии наук. Р.М.В. и Б.В.П. благодарны В.М. Ярцеву за предоставление алгоритма расчета ИК-спектров органических проводников на основе теоретической кластерной модели и полезные обсуждения работы.

## Список литературы

- [1] H. Mori, S. Tanaka, T. Mori. Phys. Rev. B **57**, 12 023 (1998).
- [2] T. Mori, H. Mori, S. Tanaka. Bull. Chem. Soc. Jpn. **72**, 179 (1999).
- [3] T. Ishiguro, K. Yamaji, G. Saito, Organic Superconductors, 2nd ed. Springer-Verlag, Berlin. (1998). 548 p. (1998).
- [4] T. Naito, A. Miyamoto, H. Kobayashi, R. Kato, A. Kobayashi. Chem. Lett. **11**, 1945 (1991).
- [5] A. Kobayashi, R. Kato, T. Naito, H. Kobayashi. Synth. Met. **55-57**, 2078 (1993).
- [6] R.B. Lyubovskii, S.I. Pesotskii, S.V. Konovalikhin, G.V. Shylov, A. Kobayashi, H. Kobayashi, V.I. Nizhankovskii, J.A.A.J. Perenboom, O.A. Bogdanova, E.I. Zhilyaeva, R.N. Lyubovskaya. Synth. Met. **123**, 149 (2001).
- [7] M. Kurmoo, A.W. Graham, P. Day, C.J. Coles, M.B. Hursthouse, J.L. Caulfield, J. Singleton, F.L. Pratt, W. Hayes, L. Ducasse, P. Guionneau, J. Am. Chem. Soc. **117**, 12 209 (1995).
- [8] O.N. Kazheva, N.D. Kushch, O.A. Dyachenko, E. Canadell. J. Solid State Chem. **168**, 457 (2002).
- [9] Е.И. Жилиева, В.Н. Семкин, Е.И. Юданова, Р.М. Власова, С.А. Торунова, А.М. Флакина, Дж.А. Моусдис, К.В. Ван, А. Грая, А. Лапинский, Р.Б. Любовский, Р.Н. Любовская. Изв. РАН. Сер. хим. **7**, 1331 (2010).
- [10] L. Martin, P. Day, H. Akutsu, J. Yamada, S. Nakatsuji, W. Clegg, R.W. Harrington, P.N. Norton, M.B. Hursthouse, P. McMillan, S. Firth. Cryst. Eng. Commun. **9**, 865, (2007).
- [11] J.A. Schlueter, U. Geiser, H.H. Wang, A.M. Kini, B.H. Ward, J.P. Parakka, R.G. Daugherty, M.E. Kelly, P.G. Nixon, G.L. Gard, L.K. Montgomery, H.J. Koo, M.H. Whangbo. J. Solid State Chem. **168**, 524, (2002).
- [12] О.Н. Кажева. Автореф. дис. канд. хим. наук. Ин-т. проблем хим. физики РАН, Черноголовка (2002). 17 с.
- [13] Р.М. Власова, Н.В. Дричко, Б.В. Петров, В.Н. Семкин, Е.И. Жилиева, О.А. Богданова, Р.Н. Любовская, А. Грай. ФТТ **44**, 1, 9 (2002).
- [14] M.J. Rice. Solid State. Commun. **31**, 93 (1979).
- [15] M.J. Rice, V.M. Yartsev, C.S. Jacobsen. Phys. Rev. B. **21**, 3437 (1980).
- [16] J.E. Eldridge, Y. Xie, H.H. Wang, J.M. Williams, A.M. Kini, J.A. Schlueter. Spectrochimica Acta A **52**, 45 (1996); A **51**, 947 (1995).



- [17] Р.М. Власова, Н.В. Дричко, Б.В. Петров, В.Н. Семкин, D. Faltermeier, J. Barz, M. Dumm, M. Dressel, C. Mezier, P. Batail. ФТТ **51**, 986, (2009).
- [18] В.Н. Семкин, Р.М. Власова, Н.Ф. Картенко, С.Я. Приев, О.А. Усов, В.М. Ярцев, Л.С. Агроскин, В.К. Петров, Г.Г. Абашев, В.С. Русских. ФТТ **31**, 89, (1989).
- [19] V.M. Yartsev. Phys. Status Solidi B **126**, 501 (1984).
- [20] V.M. Yartsev. Phys. Status Solidi B **112**, 279 (1982).
- [21] C.S. Jacobsen, D.B. Tanner, K. Bechgaard. Phys. Rev. Lett. **46**, 1142 (1981).
- [22] O.O. Drozdova, V.N. Semkin, R.M. Vlasova, N.D. Kusch, E.B. Yagubskii. Synth. Met. **64**, 17 (1994).
- [23] Р.М. Власова, Б.В. Петров, В.Н. Семкин. ФТТ **53**, 1691, (2011).
- [24] M. Meneghetti, R. Bozio, C. Pecile. Physique **47**, 1377 (1986).
- [25] D. Faltermeier, J. Barz, M. Dumm, M. Dressel, N. Drihko, B. Petrov, V. Semkin, R. Vlasova, C. Mezier, P. Batail, Phys.Rev. B **76**, 165 113 (2007).