

Электронные и электронно-колебательные явления в новом органическом проводнике κ -(ET)₂[Hg(SCN)₂Cl] с переходом металл–диэлектрик

© Р.М. Власова, Н.В. Дричко, О.О. Дроздова, Р.Н. Любовская*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

* Институт химической физики Российской академии наук, 142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

(Поступила в Редакцию 18 февраля 1997 г.)

Изучены спектры отражения и спектры оптической проводимости нового органического проводника с переходом металл–диэлектрик κ -(ET)₂[Hg(SCN)₂Cl] в спектральных областях 700–5500 и 9000–40 000 см⁻¹ в поляризованном свете при 300 К. Проведено сравнение полученных спектров с соответствующими спектрами родственных изоструктурных проводников на основе молекулы ET, а также с особенностями кристаллической структуры исследованных соединений. В области 700–5500 см⁻¹ в спектрах идентифицированы электронный переход между молекулами ET димера (ET)₂⁺ и особенности электронно-колебательной структуры, возникающей вследствие взаимодействия этого перехода с полносимметричными внутримолекулярными колебаниями молекулы ET. Обнаружено, что проводник с более сильным димерным взаимодействием между молекулами ET имеет более высокую температуру перехода в диэлектрическое состояние.

Недавно в процессе поиска новых органических сверхпроводников в работах [1–4] была получена новая группа органических металлов на основе молекулы bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene (BEDT–TTF, или ET): ET₂[Hg(SCN)_{3–n}X_n] (X = Cl, Br, n = 1, 2) с кристаллической структурой, характеризующейся κ -типом упаковки катионов ET в проводящих слоях и полимерным строением анионов. По этим структурным признакам синтезированные металлы близки группе органических сверхпроводников: κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]X, где X = Cl, Br [5–8] и X = Cl_{0.5}Br_{0.5} [9], а также ранее синтезированным сверхпроводником κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ [10] и (ET)₄Hg_{2.89}Br₈ [11]. В отличие от них, однако, полученные соединения не являются сверхпроводниками, а испытывают при охлаждении переход в диэлектрическое состояние при различных температурах.

Коновалихин и соавторы [2] отмечают корреляцию между объемом аниона V и температурой перехода металл–диэлектрик T_{M→I}: с увеличением объема анионов в ряду (ET)₂[Hg(SCN)Cl₂], (ET)₂[Hg(SCN)₂Cl] и (ET)₂[Hg(SCN)₂Br] наблюдается повышение T_{M→I} (35, 50 и 140 К соответственно).

В [12] нами было представлено оптическое исследование электронной структуры и характерного для органических проводников электронно-колебательного взаимодействия (ЭКВ) двух проводников из указанной группы: κ -(ET)₂[Hg(SCN)Cl₂] и κ -(ET)₂[Hg(SCN)₂Br]. Исследование показало, что проводники имеют по сравнению с родственными сверхпроводящими солями значительно меньшую оптическую проводимость квазидвумерной электронной системы в области инфракрасного электронного максимума, обусловленного междузонным электронным переходом и связанной с ним электронно-колебательной структуры (700–5000 см⁻¹) (см., например, [13–17]).

Плазменная частота ω_p , характеризующая силу осциллятора этого перехода

$$\omega_p^2 = 8 \int_0^{\omega_0} \sigma(\omega) d\omega, \quad (1)$$

для исследованных проводников κ -(ET)₂[Hg(SCN)Cl₂] и κ -(ET)₂[Hg(SCN)₂Br] составляет 3270 и 4240 см⁻¹ соответственно, в то время как для указанных выше сверхпроводников (для соответствующих поляризаций падающего света) минимальное значение $\omega_p = 5600$ см⁻¹ (для κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl_{0.5}Br_{0.5} [14]), а максимальное значение $\omega_p = 6800$ см⁻¹ (для κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br [15]).¹

В данной работе в целях дальнейшего сравнения электронной структуры в группе новых органических металлов с различными T_{M→I}, а также со структурами родственных сверхпроводящих соединений ET κ -фазы мы представляем оптические исследования проводника κ -(ET)₂[Hg(SCN)₂Cl] с T_{M→I} = 50 К.

1. Эксперимент

1) Кристаллическая структура. Черные с характерным металлическим блеском кристаллы (ET)₂[Hg(SCN)₂Cl] κ -фазы были получены электрохимическим синтезом по методике, описанной в [3]. Кристаллы имели форму тонких пластинок с приблизительными размерами 0.3 × 0.2 × 0.02 mm. Основные кристаллографические данные: (C₁₀H₈S₈)[Hg(SCN)₂Cl], M = 1121.6, a = 36.69(1), b = 8.302(8), c = 11.732(8) Å,

¹ Приведенные значения ω_p совпадают со значениями ω_p , полученными в результате подгонки теоретических спектров $\sigma(\omega)$ в модели "фазовых фононов" к соответствующим экспериментальным спектрам.

$\beta = 90.02(6)^\circ$, $V = 3573.2(8) \text{ \AA}^3$, пространственная группа Cc , $Z = 4$ [3].

Кристаллическая структура состоит из параллельных плоскости bc двумерных слоев катион-радикалов ET , которые чередуются вдоль оси a со слоями анионов $[\text{Hg}(\text{SCN})_2\text{Cl}]^-$. Последние объединяются мостиковыми SCN -группами в полимерные цепочки, вытянутые вдоль оси c . Слой катион-радикалов состоит из димеров $(ET)_2^+$, образованных двумя кристаллографически независимыми молекулами A и B и упакованных характерным для κ -фазы способом почти перпендикулярно друг другу. В димере имеется один укороченный межмолекулярный контакт $S^2 \dots S^{11}$ (3.5 \AA). Катион-радикалы соседних димеров связаны между собой несколькими (семь для молекул A и пять для молекул B) укороченными $S \dots S$ -контактами ($3.40\text{--}3.50 \text{ \AA}$) и образуют гофрированные ленты в направлении оси c . В кристаллах обнаружено взаимодействие между анионными и катионными слоями: наблюдаются укороченные расстояния $\text{Cl} \dots \text{S}$, равные 3.58 \AA . Электропроводность кристаллов при комнатной температуре $\sigma_{dc} = 35 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. При понижении температуры σ_{dc} монотонно растет, и при 50 K происходит переход в диэлектрическое состояние.

2) Методика измерений. Поляризованные спектры отражения $R(\omega)$ в спектральной области $750\text{--}5500 \text{ cm}^{-1}$ были измерены на ИК Фурье-спектрометре (Bruker-IFS-88), оборудованном ИК-микроскопом и поляризатором KPC-5, а в спектральной области $9000\text{--}40000 \text{ cm}^{-1}$ — на двухлучевом микроспектрорефлектометре ГОИ с призмой Глана-Томпсона в качестве поляризатора. Диаметр светового зонда приборов составлял 75 и $25 \mu\text{m}$ соответственно. Абсолютная величина коэффициента отражения R определялась по отношению к алюминиевому зеркалу и к эталону SiC . Отражение измерялось от естественно выросшей наиболее развитой ($\sim 0.3 \times 0.2 \text{ mm}$) грани (100), на которой для измерения выбирался наиболее совершенный зеркальный участок поверхности. При ориентации кристалла в поле световой волны использовалась полоса оптически активных валентных колебаний группы CN -аниона (2109 cm^{-1}) в спектрах. Поскольку группы CN ориентированы в кристалле почти параллельно кристаллографической оси c [3], указанная полоса должна проявляться в спектре в поляризации, когда электрический вектор световой волны $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$, и отсутствовать в спектре в поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$. Как оказалось, при ориентации кристалла в поле световой волны ось \mathbf{c} совпадает с биссектрисой острого угла на грани (100), образованного узкими боковыми гранями.

Спектры оптической проводимости $\sigma(\omega)$ для $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ были получены из соответствующих спектров отражения по соотношениям Крамерса–Кронига. Экстраполяция $R(\omega)$ в неизмеренную область $5500\text{--}9000 \text{ cm}^{-1}$ была выполнена так же, как указано в [12] для родственных кристаллов $(ET)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_2\text{Br}]$ и $(ET)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_2\text{Cl}_2]$. Отражение в этой области имеет очень низкие значения ($0.02\text{--}0.08$), и их возможные

небольшие изменения практически не влияют на результаты преобразования Крамерса–Кронига (различия не превышают 1%). Экстраполяция в сторону низких частот проводилась по соотношению $R = 1 - \alpha\omega^n$, где $n = 1/8$ [16], так как она приводит к значению проводимости на низкой частоте (20 cm^{-1}) $\sigma = 40 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, близкому к значению $\sigma_{dc} = 35 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Экстраполяция, выполненная по формуле Друде ($n = 1/2$), приводит к существенно завышенным значениям σ при 20 cm^{-1} . Необходимо отметить, однако, что две указанные экстраполяции не привели к различию спектров $\sigma(\omega)$ в измеряемой области спектра более чем на 2%.

2. Результаты

На рис. 1 представлены спектры отражения монокристаллов $\kappa\text{-(ET)}_2[\text{Hg}(\text{SCN})_2\text{Cl}]$ от наиболее развитой грани (100) в поляризациях $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$. Представленные спектры подобны тем, которые были получены нами ранее для изоструктурных солей $\kappa\text{-(ET)}_2[\text{Hg}(\text{SCN})\text{Cl}_2]$ и $\kappa\text{-(ET)}_2[\text{Hg}(\text{SCN})_2\text{Br}]$ [12]. Из рис. 1 видно, что в обеих поляризациях в ИК-области $700\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ наблюдается достаточно большое электронное отражение ($15\text{--}20\%$ для $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$) с ярко выраженной колебательной структурой ниже 1400 cm^{-1} (до $27\text{--}25\%$), краем плазменного отражения в интервале $3000\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ и связанным с ним плазменным минимумом вблизи 5000 cm^{-1} , которое обусловлено квазидвумерной электронной системой проводящих слоев $(ET)_2^+$. Как видно из рис. 1, имеется небольшая анизотропия электронного отражения в плоскости (100).

Сравнение полученных спектров с соответствующими спектрами родственных изоструктурных солей, представленными нами ранее в [12], показывает, что в рассматриваемой группе солей наибольшее отражение в ИК-области наблюдается у соли с Br , наименьшее отражение — у соли с Cl_2 , соль с Cl по величине R занимает промежуточное положение.

В области $9000\text{--}40000 \text{ cm}^{-1}$ у исследуемой соли с Cl R имеет низкие значения ($5\text{--}6\%$) и практически не зависит от частоты. Внутримолекулярные электронные переходы в этой области выражены очень слабо.

На рис. 2, 3 представлены спектры оптической проводимости $\sigma(\omega)$ кристаллов $\kappa\text{-(ET)}_2[\text{Hg}(\text{SCN})_2\text{Cl}]$ в поляризациях $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ соответственно. Для сравнения на этих рисунках приведены также соответствующие спектры солей с Br и Cl_2 . Спектр $\sigma(\omega)$ соли с Cl подтверждает полученный ранее результат: поведение электронной системы в изученных проводниках существенно отличается от более обычного для металлов друдевского поведения. В спектрах $\sigma(\omega)$ в обеих поляризациях имеется ярко выраженный широкий максимум, на низкочастотном склоне которого наблюдается характерная для органических проводников структура ЭКВ. Частоты максимумов особенностей структуры ЭКВ указаны на вставках к рис. 2 и 3.

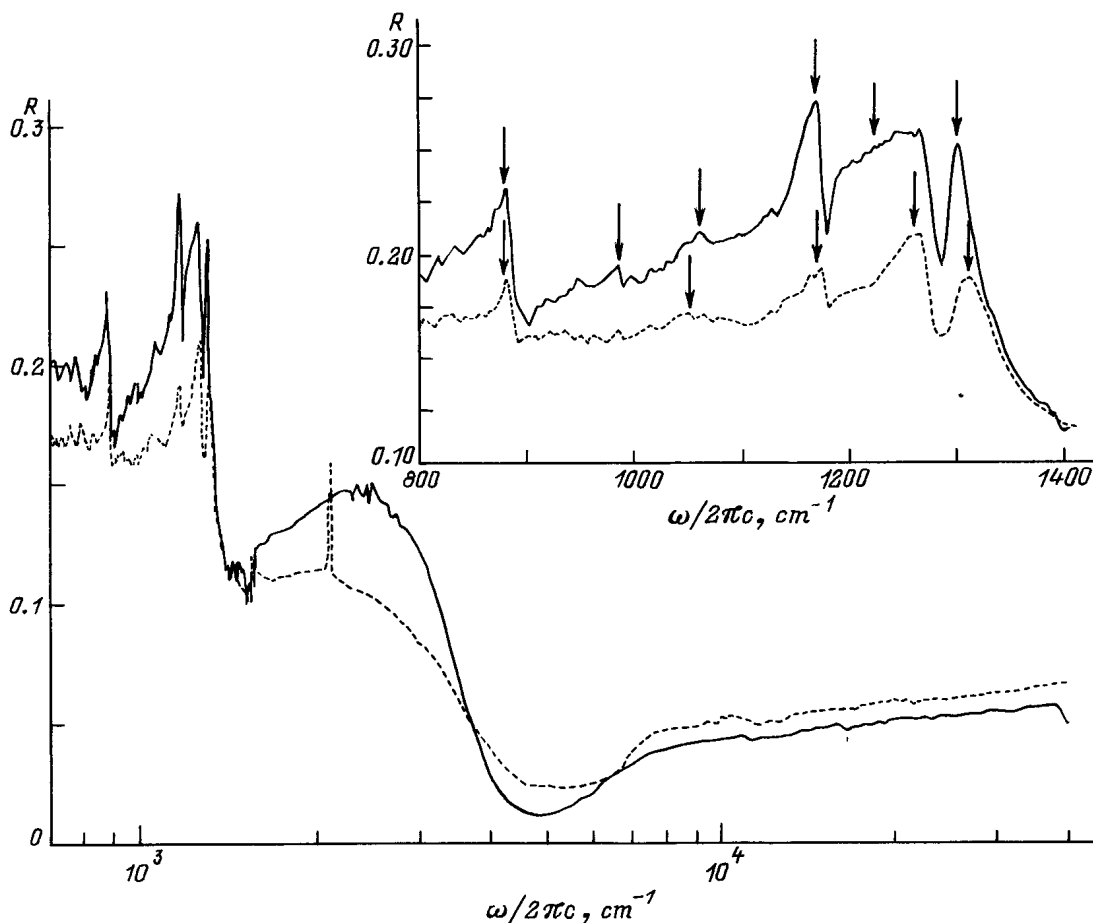


Рис. 1. Поляризованные спектры отражения монокристалла органического проводника κ -(ET)₂[Hg(SCN)₂Cl] от грани (100) в поляризациях $E \parallel b$ (сплошная линия) и $E \parallel c$ (штриховая линия) при комнатной температуре. На вставке — низкочастотная часть спектра (700–1400 cm^{-1}), стрелками указаны обсуждаемые особенности электронно-колебательной структуры.

Видно, что в ряду солей κ -(ET)₂[Hg(SCN)Cl₂], κ -(ET)₂[Hg(SCN)₂Cl], κ -(ET)₂[Hg(SCN)₂Br] интенсивность электронного максимума (σ_{max}) увеличивается, а положение σ_{max} (ω_{max}) при этом сдвигается в сторону низких частот: для $E \parallel b$ $\sigma_{\text{max}} = 77, 118$ и $155 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, $\omega_{\text{max}} = 2750, 2580$ и 2435cm^{-1} соответственно. Для $E \parallel c$ $\sigma_{\text{max}} = 50, 84$ и $108 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, положение максимума ω изменяется незначительно: $\omega_{\text{max}} = 3000, 2900$ и 2880cm^{-1} . В [12] наблюдаемый максимум связывается нами с междузонным электронным переходом.

Рис. 2 и 3 показывают также, что интенсивность особенностей структуры ЭКВ в указанном ряду солей также возрастает. Небольшое уменьшение частоты особенностей наблюдается при этом только для соли с Br. Необходимо отметить также отличие формы наиболее широкой особенности структуры с центром вблизи 1230cm^{-1} для $E \parallel b$ у соли с Br от формы соответствующей особенности у солей с Cl и с Cl₂. Уточненное по сравнению с [12] отнесение особенностей структуры ЭКВ к определенным нормальным внутримолекулярным колебаниям ET будет приведено в следующем разделе.

3. Обсуждение результатов

1) Электронный переход. Плазменная частота ω_p , характеризующая силу осциллятора рассматриваемого электронного перехода, вычисленная на основании правила сумм (см. (1)) для интервала $0-7740 \text{cm}^{-1}$, приведена в табл. 1.

Видно, что в ряду солей с Cl₂, Cl и Br для обеих поляризаций ω_p возрастает. Сравнение полученных результатов с кристаллической структурой солей и их электрическими свойствами, представленными в работах [1–4], обнаруживает следующую очевидную связь между ними. В структуре соли с Cl₂, у которой сила осциллятора электронного перехода наименьшая, отсутствуют укороченные контакты между молекулами ET в димере (ET)₂⁺ [2]; в соли с Cl с промежуточной силой осциллятора имеется один такой укороченный контакт (S²...S¹¹, 3.54 Å [3]); в соли с Br с наибольшей силой осциллятора электронного перехода имеются два укороченных контакта (S⁶...S³ и S³...S⁶, 3.58 Å [2]). Необходимо отметить при этом, что число укороченных

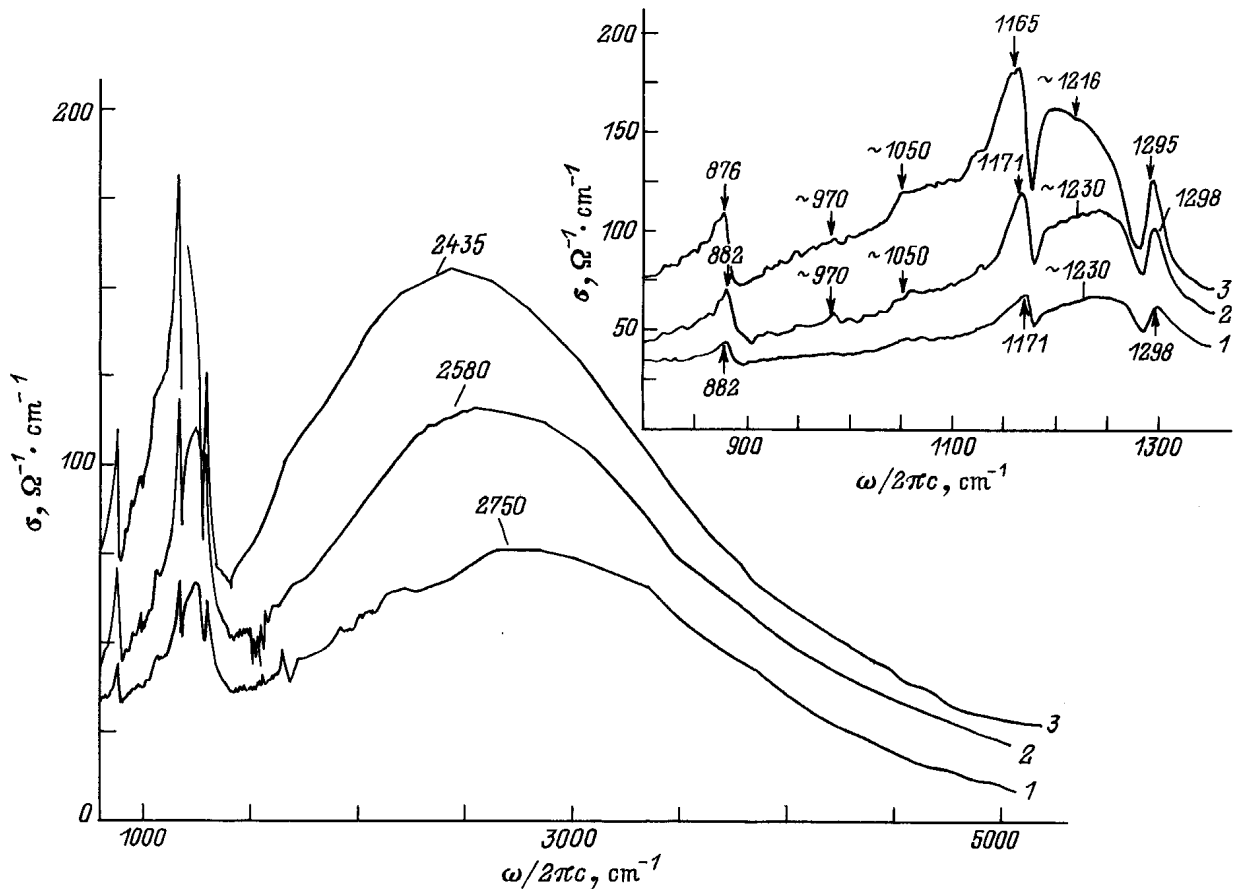


Рис. 2. Спектры оптической проводимости кристаллов κ -(ET)₂[Hg(SCN)₂Cl] (2) для $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ в области 700–5000 cm^{-1} . Для сравнения приведены соответствующие спектры κ -(ET)₂[Hg(SCN)₂Cl₂] (1) и κ -(ET)₂[Hg(SCN)₂Br] (3) по данным [12]. На вставке — низкочастотная часть спектров (700–1400 cm^{-1}), указаны частоты колебательных особенностей.

контактов между молекулами из соседних димеров в солях с Cl₂ и с Cl одинаковое и их длины соответственно, как было указано выше, очень близки (3.40–3.50 Å).

Найденная корреляция позволяет заключить, что электронный переход, наблюдаемый в средней ИК-области, определяется в основном переносом заряда между молекулами ET в димере. Подтверждением этого вывода может служить сделанное нами ранее сравнение экспериментальных спектров $\sigma_{\text{exp}}(\omega)$ солей с Cl₂ и с Br с теоретическими спектрами $\sigma_{\text{calc}}(\omega)$, рассчитанными Ярцевым в рамках построенной им кластерной модели с учетом электронно-колебательного взаимодействия [18]. Модель основана на гамильтониане Хаббарда и учитывает кулоновское отталкивание U двух электронов на одной молекуле и интегралы переноса между молекулами ET внутри димера t и между молекулами ET из соседних перпендикулярных димеров t' . Сравнение показало, что $\sigma_{\text{exp}}(\omega)$ по величине σ , положению электронной полосы и особенностям структуры ЭКВ ближе всего к $\sigma_{\text{calc}}(\omega)$ для предельного случая ($U \rightarrow \infty$) с параметрами $t = 0.2 \text{ eV}$, $t'/t = 0.4$, $U/t = 4000$, причем спектр $\sigma_{\text{calc}}(\omega)$ оказался близким к спектру изолированного димера.

Как было отмечено ранее на основании данных [1–4], в рассматриваемом ряду солей увеличивается температура перехода в диэлектрическое состояние. Приведенные результаты указывают на то, что этот переход в значительной мере определяется димерным взаимодействием, поскольку усиление последнего приводит к увеличению температуры перехода $T_{M \rightarrow I}$ в этом ряду солей (Cl₂, Cl и Br): 35, 50 и 140 К соответственно.

2) Электронно-колебательная структура. Положения максимумов колебательной структуры в спектрах оптической проводимости соли κ -(ET)₂[Hg(SCN)₂Cl], обусловленной ЭКВ, и их уточненное² по сравнению с [12] отнесение приведены в табл. 2.

Как и ранее [12], в нашем отнесении мы использовали расчетные частоты и формы нормальных полносимметричных внутримолекулярных колебаний (a_g -ВМК) ET, полученные Meneghetti и др. [20] в предположении более низкой симметрии молекулы ET в кристалле (D_2) по сравнению с симметрией плоской молекулы (D_{2h}).

² Уточнение сделано на основании нашего измерения оптических спектров изотопозамещенной соли κ -(D(8)-ET)₂[Hg(SCN)₂Br] и данных [19].

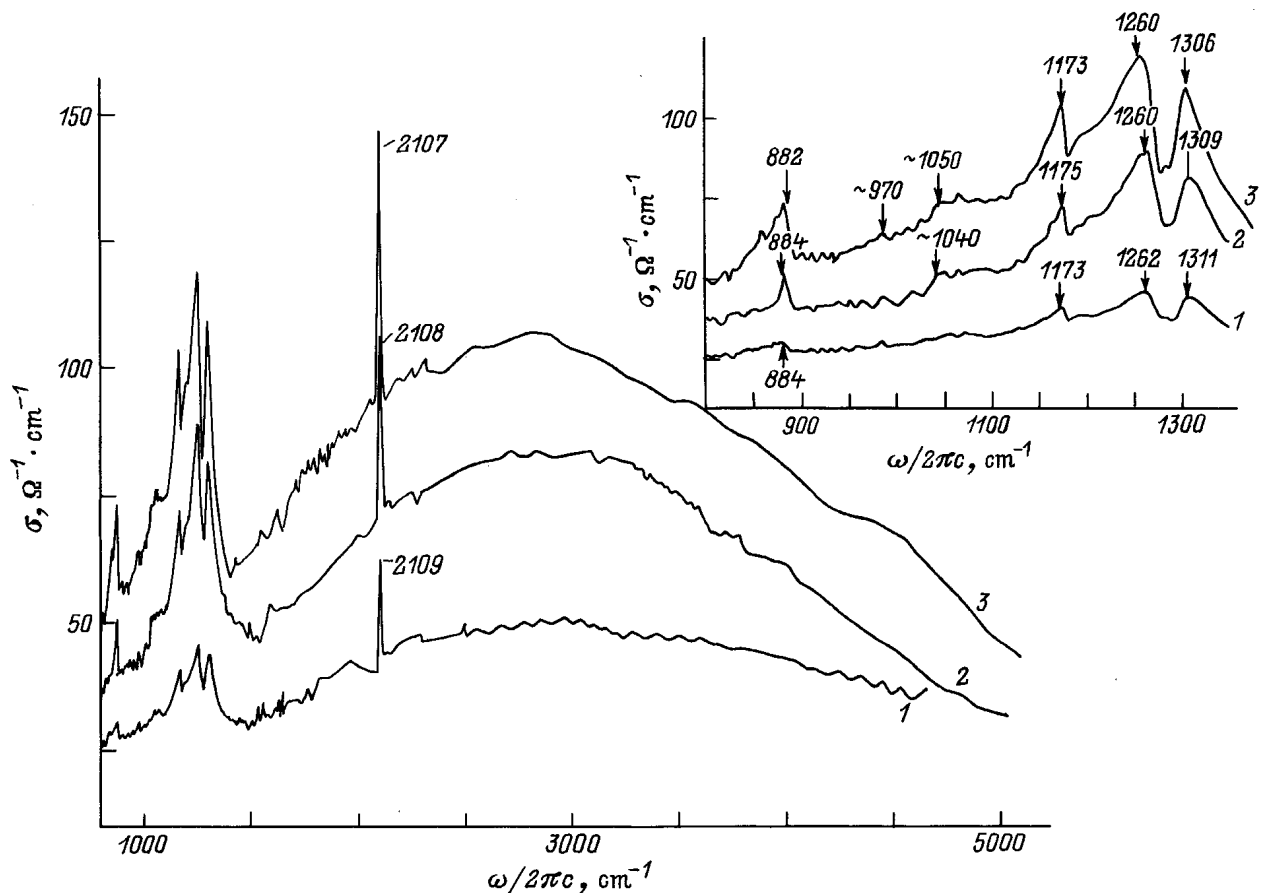


Рис. 3. То же, что и на рис. 2, для E || c.

Еще в одной из ранних работ [22] Шibaева и др. отметили, что в кристаллах ET_2I_3 α - и β -фаз только центральный фрагмент молекулы ET, состоящий из двух атомов C и четырех атомов S, плоский. Отклонение молекул ET от плоской формы в кристаллах κ -(ET) $_2$ Cu(SCN) $_2$ найдено в [23]. В работе [24] указано, что структура ET часто обсуждается в рамках D_2 -симметрии, которая предполагает плоскую структуру только для TTF-фрагмента. В кристаллической структуре нейтрального ET молекула хотя и может рассматриваться как плоская, но испытывает отчетливые внеплоскостные "boatlike"-искажения. В кристаллах солей ET, где молекулы образуют однозарядный положительный димер (ET) $_2^+$, отмечаются также заметные отклонения от плоскости внешних CH $_2$ -CH $_2$ -групп.

Представленные в табл. 2 отнесения уточняют сделанные нами соответствующие отнесения для солей с Cl $_2$ и с Br [12], а также для родственных сверхпроводящих солей на основе ET [13–15]. Мы предполагаем, что широкая интенсивная особенность с центром вблизи 1230 (|| **b**) и 1260 cm^{-1} (|| **c**) есть результат взаимодействия с электронным димерным переходом и обусловленного этим взаимодействием смешивания близко расположенных a_g -ВМК ν_4 и ν_5 (для ионизированных молекул ET $^+$ $\nu_4 = 1431, \nu_5 = 1421 cm^{-1}$ [25]).

Eldridge и др. [19,21] провели анализ особенностей структуры ЭКВ, используя рамановские и ИК-измерения естественных и изотопозамещенных (C(2) и C(6)) кристаллов κ -(ET) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br и исходя из молекулярной симметрии D_{2h} . В работах [13–15] и [19,21] имеется общее согласие в отнесении особенностей ЭКВ при 1298 и 1230 cm^{-1} к взаимодействию электронов с a_g -ВМК молекулы ET. Менее очевидным является отнесение особенностей вблизи 1171 и 882 cm^{-1} .

Первую из них (1171 cm^{-1}) Eldridge и др. относят к b_{3u} - или b_{2g} -колебаниям [19]. Однако, как видно из табл. 2, у молекулы симметрии D_2 имеется колебание $\nu_7(a_g)$ при 1195 cm^{-1} и в рамановских спектрах ET есть близкая по частоте полоса (1174 cm^{-1}). На этом основании, так же как и ранее при анализе спектров оптической проводимости ряда проводящих и сверхпроводящих солей ET [12–14], мы относим особенность при 1171 cm^{-1} к взаимодействию электронного перехода с колебанием $\nu_7(a_g)$.

Вторую особенность, расположенную вблизи 880 cm^{-1} , Eldridge и др. относят к $\nu_{60}(b_{3g})$ -колебанию, взаимодействующему с электронным переходом между молекулами ET из соседних димеров. Авторы основываются на том, что, согласно расчету в

Таблица 1. Плазменная частота ω_p (cm^{-1}) кристаллов солей κ -(ET)₂[Hg(SCN)Cl₂], κ -(ET)₂[Hg(SCN)₂Cl], κ -(ET)₂[Hg(SCN)₂Br]

	κ -(ET) ₂ [Hg(SCN)Cl ₂]	κ -(ET) ₂ [Hg(SCN) ₂ Cl]	κ -(ET) ₂ [Hg(SCN) ₂ Br]
b	3272	3642	4253
c	3157	3482	4192

Таблица 2. Отнесение особенностей электронно-колебательной структуры в спектрах оптической проводимости соли κ -(ET)₂[Hg(SCN)₂Cl]

α	ET [20] $a_g\nu_\alpha \text{ cm}^{-1}$		Частота максимумов в спектрах $\sigma(\omega)$, cm^{-1}		Формы колебаний [20], симметрия D_2
	эксп.	расчет	b	c	
1	–	2965	–	–	C–H-валентные
2	2920*	2926	–	–	C–H-валентные
3	1554	1600	–	–	C–C-валентные
4	1494	1549	} $\sim 1230\nu_s$	1260 s	C–C-валентные,
5	1408*	1445			H–C–H-деформационные
6	1281	1289	1298 s	1309 s	C–C–H-деформационные
7	1174*	1195	1171 s	1175 m	C–C–H-деформационные
8	1023	1028	$\sim 1050\nu_w$	$\sim 1040\nu_w$	C–C-валентные, C–C–H-деформационные
9	917	930	$\sim 970\nu_w$	–	C–C-валентные, C–C–H-деформационные
10	876	880	882 s	884 m	C–S-валентные

Примечание. α — номер a_g -ВМК по [20]; максимумы обозначены следующим образом: ν_s — очень сильный, s — сильный, m — средний, w — слабый, ν_w — очень слабый. * Данные заимствованы из работ [19,21].

предположении симметрии D_{2h} , близлежащая мода $\nu_7(a_g)$ (917 cm^{-1}) содержит деформации H–C–H-связей и сдвигается к низким частотам при изотопном замещении водорода на дейтерий ($\text{H} \rightarrow \text{D}$). В то же время особенность в спектрах $\sigma(\omega)$ при 882 cm^{-1} после дейтерирования испытывает слабый положительный сдвиг ($+4 \text{ cm}^{-1}$) [19,21]. Расчет в предположении симметрии D_2 дает вблизи 880 cm^{-1} колебание валентных C–S-связей $\nu_{10}(a_g)$, которое не содержит деформаций H–C–H- или C–C–H-связей и поэтому не должно сдвигаться при изотопном замещении $\text{H} \rightarrow \text{D}$.

Как показано выше, наблюдаемый в спектрах $\sigma(\omega)$ широкий электронный максимум при 2580 cm^{-1} (для соли с Cl, **E** || **b**) определяется преимущественно переходом электрона между молекулами ET димера, которые расположены почти параллельно друг другу [3]. Мы полагаем, что подобный электронный переход не должен вызывать изменений формы молекулы и поэтому может взаимодействовать только с a_g -колебаниями; $\nu_{60}(b_{3g})$ -колебания приводят к деформационным искажениям молекулы [19] и поэтому не могут, по нашему мнению, взаимодействовать с внутридимерным электронным переходом и вносить главный вклад в электронно-колебательную особенность при 882 cm^{-1} . Кроме того, как видно из рис. 2,3, увеличение интенсивности димерного электронного перехода вызывает увеличение интенсивности электронно-колебательных особенностей

при 1171 и 882 cm^{-1} , что подтверждает отнесение их к взаимодействию электронного перехода с $\nu_7(a_g)$ - и $\nu_{10}(a_g)$ -ВМК катион-радикалов ET в кристалле.

На рис. 2 следует отметить заметное различие формы широкой интенсивной электронно-колебательной особенности вблизи 1230 cm^{-1} ($\nu_4, \nu_5(a_g)$) в спектрах солей с Cl и с Br. Этот экспериментальный факт может быть следствием двух причин: 1) в солях с Cl имеются две кристаллографически независимые молекулы ET; 2) возможно взаимодействие электронно-колебательной системы в проводящих слоях $(\text{ET})_2^+$ со слоями соответствующих полимерных анионов.

Как было указано в экспериментальной части, узкая полоса, которая наблюдается в спектрах $\sigma(\omega)$, **E** || **c**, при 2108 cm^{-1} для соли с Cl (рис. 3), обусловлена [12,14,16,17] оптически активными валентными колебаниями CN-групп полимерных анионов. Из рис. 3 видно, что интенсивность этой полосы увеличивается в ряду солей: Cl₂, Cl и Br, т. е. при увеличении интенсивности электронного максимума. Этот факт указывает, по-видимому, на заимствование этими колебаниями силы осциллятора у электронного димерного перехода в слоях $(\text{ET})_2^+$, что также указывает на электронное взаимодействие между катионными и анионными слоями.

Таким образом, в настоящей работе изучены спектры отражения и спектры оптической проводимости нового органического проводника с переходом металл–

диэлектрик κ -(ET)₂[Hg(SCN)₂Cl] в спектральных областях 700–5500 и 9000–40 000 см⁻¹ в поляризованном свете при 300 К. Сравнение полученных спектров с соответствующими спектрами родственных изоструктурных проводников на основе молекулы ET и их кристаллической структурой позволило идентифицировать в спектрах электронный переход между молекулами ET в димере (ET)₂⁺ и сделать отнесение особенностей колебательной структуры в спектрах к взаимодействию этого перехода с полносимметричными внутримолекулярными колебаниями связей молекулы ET. Обнаружено, что проводник с более сильным димерным взаимодействием имеет более высокую температуру перехода в диэлектрическое состояние.

Авторы выражают благодарность С.В. Коновалихину за полезные консультации по кристаллической структуре исследованных проводников.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской научно-технической программы "Актуальные проблемы физики конденсированных сред" (подпрограмма "Сверхпроводимость" в рамках проектов № 94 055 и 93 030).

Список литературы

- [1] М.З. Алдошина, Р.Н. Любовская, С.В. Коновалихин, О.А. Дьяченко, М.К. Макова, Р.Б. Любровский, В.Н. Лаухин. Изв. АН СССР. Сер. хим., **9**, 2163 (1991).
- [2] С.В. Коновалихин, Г.В. Шилов, О.А. Дьяченко, М.З. Алдошина, Р.Н. Любовская, Р.Б. Любровский. Изв. АН СССР. Сер. хим., **10**, 2323 (1992).
- [3] С.В. Коновалихин, Г.В. Шилов, О.А. Дьяченко, Р.Н. Любовская, М.З. Алдошина, Р.Б. Любровский. Изв. АН СССР. Сер. хим., **4**, 903 (1992).
- [4] M.Z. Aldoshina, R.N. Lyubovskaya, S.V. Konovalikhin, O.A. Dyachenko, G.V. Shilov, M.K. Makova, R.B. Lyubovskii. Synth. Met. **55–57**, 1905 (1993).
- [5] A.M. Kini, U. Geiser, H.H. Wang, K.D. Carlson, J.M. Williams, W.K. Kwok, K.G. Vandervoort, J.E. Thompson, D. Stupka, D. Jung, M.-H. Whangbo. Inorg. Chem. **29**, 2555 (1990).
- [6] H.H. Wang, A.M. Kini, L.K. Montgomery, U. Geiser, K.D. Carlson, J.M. Williams, J.E. Thompson, D.M. Watkins, W.K. Kwok. Chem. Mater. **2**, 482 (1990).
- [7] J.M. Williams, A.M. Kini, H.H. Wang, K.D. Carlson, U. Geiser, L.K. Montgomery, G.J. Pyrka, D.M. Watkins, J.M. Komers, S.J. Boryschuk, A.V. Strieby Crouch, W.K. Kwok, J.E. Schirber, D.L. Overmyer, D. Jung, M.-H. Whangbo. Inorg. Chem. **29**, 3272 (1990).
- [8] U. Geiser, A.J. Schultz, H.H. Wang, D.M. Watkins, D.L. Stupka, J.M. Williams, J.E. Schirber, D.L. Overmyer, D. Jung, J.J. Novoa, M.-H. Whangbo. Physica **C174**, 475 (1991).
- [9] N.D. Kushch, L.I. Buravov, A.G. Khomenko, E.B. Yagubskii, L.P. Rozenberg, R.P. Shibaeva. Synth. Met. **53**, 155 (1993).
- [10] H. Urayama, H. Yamochi, G. Saito, K. Nosava, T. Sugano, M. Kinoshita, S. Sato, K. Oshima, A. Kawamoto, J. Tanaka. Chem. Lett., **55** (1988).
- [11] Р.Н. Любовская, Е.И. Жилиева, А.В. Зварькина, В.Н. Лаухин, Р.Б. Любровский, С.И. Песоцкий. Письма в ЖЭТФ **45**, 416 (1987).
- [12] Р.М. Власова, О.О. Дроздова, Р.Н. Любовская, В.Н. Семкин. ФТТ **37**, **3**, 703 (1995).
- [13] R.M. Vlasova, S.Ya. Prieve, V.N. Semkin, R.N. Lyubovskaya, E.I. Zhilyaeva, E.B. Yagubskii, V.M. Yartsev. Synth. Met. **48**, 129 (1992).
- [14] O.O. Drozdova, V.N. Semkin, R.M. Vlasova, N.D. Kushch, E.B. Yagubskii. Synth. Met. **64**, 17 (1994).
- [15] Р.М. Власова, О.О. Дроздова, В.Н. Семкин, Н.Д. Куц, Э.Б. Ягубский. ФТТ **38**, **3**, 869 (1996).
- [16] K. Kornelsen, J.E. Eldridge, H.H. Wang, H.A. Charlier, J.M. Williams. Solid State Commun. **81**, 343 (1992).
- [17] J.E. Eldridge, K. Kornelsen, H.H. Wang, J.M. Williams, A.V. Strieby Crouch, D.M. Watkins. Solid State Commun. **79**, 583 (1991).
- [18] V.M. Yartsev, O.O. Drozdova, V.N. Semkin, R.M. Vlasova. J. de Phys. **1, 6**, **12**, 1673 (1996).
- [19] J.E. Eldridge, Y. Xie, H.H. Wang, J.M. Williams, A.M. Kini, J.A. Schlueter. Spectrochim. Acta **A52**, 45 (1996).
- [20] M. Meneghetti, R. Bozio, C. Pecile. J. Phys. (Paris) **47**, 1377 (1986).
- [21] J.E. Eldridge, Y. Xie, H.H. Wang, J.M. Williams, A.M. Kini, J.A. Schlueter. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **284**, 97 (1996).
- [22] R.P. Shibaeva, V.F. Kaminskii, E.B. Yagubskii. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **119**, 361 (1985).
- [23] H. Urayama, H. Yamochi, G. Saito, S. Sato, A. Kawamoto, J. Tanaka, T. Mori, Y. Maruyama, H. Inokuchi. Chem. Lett., **463** (1988).
- [24] E. Demiralp, S. Dasgupta, W.A. Goddard III. J. Am. Chem. Soc. **117**, 8154 (1995).
- [25] M.E. Kozlov, K.I. Pokhodnia, A.A. Yurchenko. Spectrochim. Acta **A45**, 437 (1989).