

Влияние дейтерирования на электронные и электронно-колебательные эффекты в органическом проводнике $k\text{-(BEDT-TTF)}_2[\text{Hg}(\text{SCN})_2\text{Br}]$

© Р.М. Власова, О.О. Дроздова, В.Н. Семкин, 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 25 февраля 1998 г.)

Впервые представлены поляризованные спектры отражения и спектры оптической проводимости монокристаллов нового дейтерированного органического проводника $k\text{-(D}_8\text{-BEDT-TTF)}_2[\text{Hg}(\text{SCN})_2\text{Br}]$ при комнатной температуре. Спектральная область исследования $700\text{--}40\,000\text{ см}^{-1}$. Изучено влияние дейтерирования на электронные и электронно-колебательные переходы, наблюдаемые в спектрах. Обнаруженное смещение электронного "димерного" перехода в ИК-области в сторону низких частот при дейтерировании связывается с некоторым увеличением взаимодействия между соседними взаимно перпендикулярными димерами в структуре дейтерированного кристалла. Показано понижение симметрии молекулы BEDT-TTF в кристаллах, подобных $k\text{-(BEDT-TTF)}_2[\text{Hg}(\text{SCN})_2\text{Br}]$, относительно симметрии D_{2h} свободной молекулы. Проведено уточнение отнесения спектральных особенностей, обусловленных взаимодействием электронов с полносимметричными внутримолекулярными колебаниями C=C, C-S и C-C-H связей молекулы BEDT-TTF.

В настоящее время на основе различных донорных и акцепторных молекул синтезировано большое число высокопроводящих низкоразмерных органических соединений, проявляющих существенное разнообразие химического состава, стехиометрии, кристаллической структуры и свойств [1–3]. Среди них центральное место занимают ион-радикальные соли на основе молекулы bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene (BEDT-TTF), так как они включают в себя сверхпроводники с наибольшими для органических соединений температурами сверхпроводящего перехода ($T_c > 10\text{ K}$) [1,2] и проводники, которые переходят в диэлектрическое состояние при понижении температуры [1,3]. Соединения обоих типов часто имеют весьма близкие кристаллическую структуру, характер упаковки молекул BEDT-TTF в проводящих слоях и заполнение зон.

Недавно мы провели оптические исследования электронной структуры и электронно-колебательного взаимодействия новой группы изоструктурных органических проводников с переходом металл-диэлектрик на основе этой молекулы: $k\text{-(BEDT-TTF)}_2[\text{Hg}(\text{SCN})_2\text{Br}]$, $k\text{-(BEDT-TTF)}_2[\text{Hg}(\text{SCN})\text{Cl}_2]$ [4] и $k\text{-(BEDT-TTF)}_2[\text{Hg}(\text{SCN})_2\text{Cl}]$ [5]. Исследования показали, что имеющая место в данном ряду соединений химическая модификация аниона приводит к заметным количественным различиям в их оптических спектрах. Так, например, в указанном ряду солей наблюдаются существенное различие силы осцилляторов электронного и электронно-колебательных переходов в ИК-области спектра, соответствующее этому различие эффективной массы квазидвумерных валентных электронов и, по-видимому, различие электрон-электронного взаимодействия.

В развитие этих исследований в данной работе нами изучены оптические спектры соли с Br, в которой была модифицирована молекула BEDT-TTF

путем изотопического замещения водорода на дейтерий: $k\text{-(D}_8\text{-BEDT-TTF)}_2[\text{Hg}(\text{SCN})_2\text{Br}]$. Влияние изотопического замещения в молекуле BEDT-TTF на оптические спектры было исследовано для сверхпроводников $k\text{-(BEDT-TTF)}_2[\text{Cu}(\text{SCN})_2]$ [6–8] и $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ [9,10]. Цель этих исследований заключалась в изучении характерного для данных объектов электронно-колебательного взаимодействия (ЭКВ) и в отнесении его особенностей, проявляющихся в ИК-спектрах, к определенной форме колебаний. Исследования кристаллической структуры и электропроводности дейтерированного проводника $k\text{-(D}_8\text{-BEDT-TTF)}_2[\text{Hg}(\text{SCN})_2\text{Br}]$ представлены в работе [11]. Данные этих исследований будут отчасти использованы нами при обсуждении собственных результатов.

1. Эксперимент

Кристаллы $k\text{-(D}_8\text{-BEDT-TTF)}_2[\text{Hg}(\text{SCN})_2\text{Br}]$ (сокращенно D₈-соль) и $k\text{-(H}_8\text{-BEDT-TTF)}_2[\text{Hg}(\text{SCN})_2\text{Br}]$ (H₈-соль) изоструктурны, относятся к моноклинной сингонии, пространственная группа $B2/b$, $Z = 4$. Основные кристаллографические данные D₈-соли: $a = 37.044$, $b = 8.307$, $c = 11.721\text{ Å}$, $\beta = 89.30^\circ$, $V = 3607\text{ Å}^3$; H₈-соли: $a = 37.039$, $b = 8.321$, $c = 11.713\text{ Å}$, $\beta = 89.66^\circ$, $V = 3610\text{ Å}^3$ [11] (обозначение кристаллографических параметров соответствует обозначению, принятому в [12]).

Кристаллическая структура обеих солей состоит из параллельных плоскости (100) двумерных слоев катион-радикалов BEDT-TTF, которые чередуются вдоль оси a со слоями полимерного аниона $[\text{Hg}(\text{SCN})_2\text{Br}]^-$. Слои катион-радикалов состоят из димеров $(\text{BEDT-TTF})_2^+$, упакованных ортогонально друг другу (k -фаза). В структуре катионного слоя в димерах имеются два укороченных межмолекулярных контакта S...S и шесть

укороченных межмолекулярных контактов между димерами. Существенные различия в структуре катионного слоя наблюдаются только в межплоскостных расстояниях между молекулами, образующими димеры (3.51 Å в H_8 -соли и 3.58 Å в D_8 -соли), и в величинах углов между центральной C=C-связью молекулы BEDT-TTF и кристаллографической осью c (87.21° в H_8 -соли и 91.05° в D_8 -соли). Анионы образуют цепочки, вытянутые вдоль оси c .

Кристаллы представляют собой тонкие, черные, блестящие, не полностью оформленные ромбические пластинки с наиболее развитой гранью (100) типичного размера 0.5×0.5×0.05 mm. Кристаллографические оси c и b направлены параллельно и перпендикулярно длинной диагонали ромба соответственно. Ось a перпендикулярна наиболее развитой грани.

Поляризованные спектры отражения $R(\omega)$ при почти нормальном падении света на различные грани кристаллов были измерены при комнатной температуре на ИК Фурье-спектрометре Bruker IFS-88, оборудованном ИК-микроскопом и KRS-5 поляризатором, в спектральной области 700–5500 cm^{-1} и на двухлучевом микроспектрорефлектометре, разработанном в ГОИ, с призмой Глана–Томпсона в качестве поляризатора в области 9000–40 000 cm^{-1} . Диаметр светового зонда приборов — 75 и 25 μm соответственно. Абсолютная величина коэффициента отражения R определялась по отношению к алюминиевому зеркалу и к эталонам: SiC и кварцу. Спектры отражения в области 700–5500 cm^{-1} были получены в режиме длительного накопления интерферограмм (до 10 000 сканов), что позволило обеспечить высокое (> 20) для таких маленьких кристаллов отношение сигнала к шуму. Абсолютная погрешность измерений во второй области составляла 1.5%. Отражение измерялось от естественно выросшей грани кристаллов (100), при этом на поверхности выбирался наиболее совершенный зеркальный участок. Ориентация кристаллов в поле световой волны осуществлялась по длинной диагонали ромба c : $E \parallel c$ и $E \perp c$ ($\parallel b$).

Спектры оптической проводимости $\sigma(\omega)$ были получены из спектров отражения по соотношениям Крамерса–Кронига. Экстраполяция спектров отражения в низко- и высокочастотную области, а также в область 5500–9000 cm^{-1} , использованная при расчетах, описана нами ранее в работах [4,5].

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 и 2 представлены спектры отражения кристалла $k-(D_8-BEDT-TTF)_2[Hg(SCN)_2Br]$ в области 700–40 000 cm^{-1} от грани (100) в поляризациях, когда электрический вектор световой волны E параллелен кристаллографическим осям b и c соответственно. Для сравнения на тех же рисунках приведены опубликованные нами ранее [4] соответствующие спектры отражения кристалла $k-(H_8-BEDT-TTF)_2[Hg(SCN)_2Br]$.

Спектры оптической проводимости $\sigma(\omega)$ D_8 - и H_8 -солей в области 800–5500 cm^{-1} , полученные из спектров отражения для $E \parallel b$ и $E \parallel c$, приведены на рис. 3 и 4 соответственно. Общий вид полученных спектров и их анизотропия являются типичными для проводящих солей BEDT-TTF k -фазы. В спектрах $\sigma(\omega)$ наблюдается широкий максимум при 2100–2400 cm^{-1} для $E \parallel b$ и при 2600–2800 cm^{-1} для $E \parallel c$, который, по данным [5], определяется главным образом переносом заряда между молекулами BEDT-TTF в димере. На низкочастотном склоне этого электронного максимума имеется характерная колебательная структура, обусловленная, как известно, взаимодействием электронов с полносимметричными внутримолекулярными колебаниями (A_g) молекулы BEDT-TTF. Из рис. 3 и 4 видно, что при дейтерировании максимум испытывает слабое (приблизительно на 200 cm^{-1}) смещение в сторону низких частот. Расчет спектров $\sigma(\omega)$, выполненный на основе кластерной (“тетрамерной”) теории оптических свойств, развитой для солей k -фазы в [13], показал, что сдвиг электронного максимума в сторону низких частот происходит при учете взаимодействия между соседними взаимно перпендикулярными димерами. Поэтому наблюдаемый нами сдвиг электронного максимума в спектрах указывает, по-видимому, на увеличение этого взаимодействия при дейтерировании. Можно полагать, что усиление роли

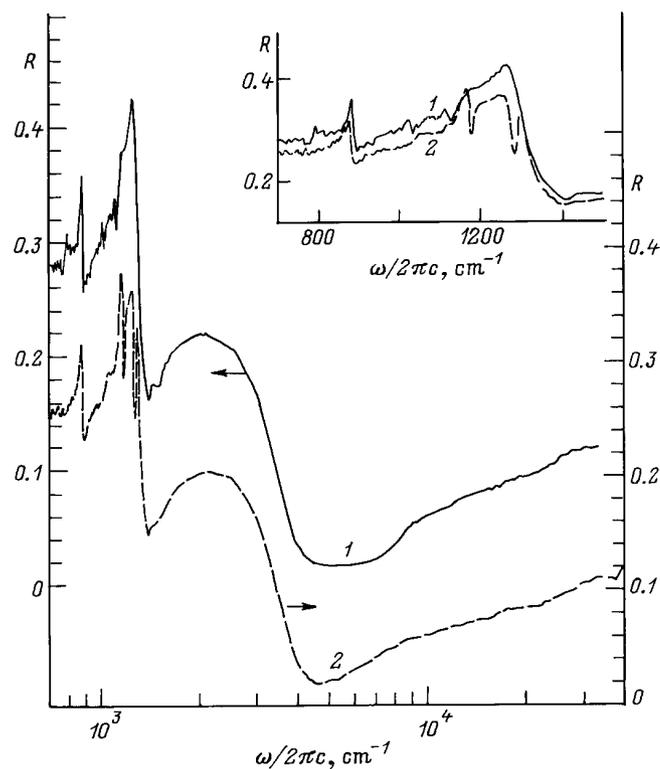


Рис. 1. Спектры отражения монокристаллов $k-(D_8-BEDT-TTF)_2[Hg(SCN)_2Br]$ (1) и $k-(H_8-BEDT-TTF)_2[Hg(SCN)_2Br]$ (2) от грани (100) в поляризации $E \parallel b$. На вставке представлена низкочастотная (700–1500 cm^{-1}) часть спектра, в которой расположены особенности структуры электронно-колебательного взаимодействия.

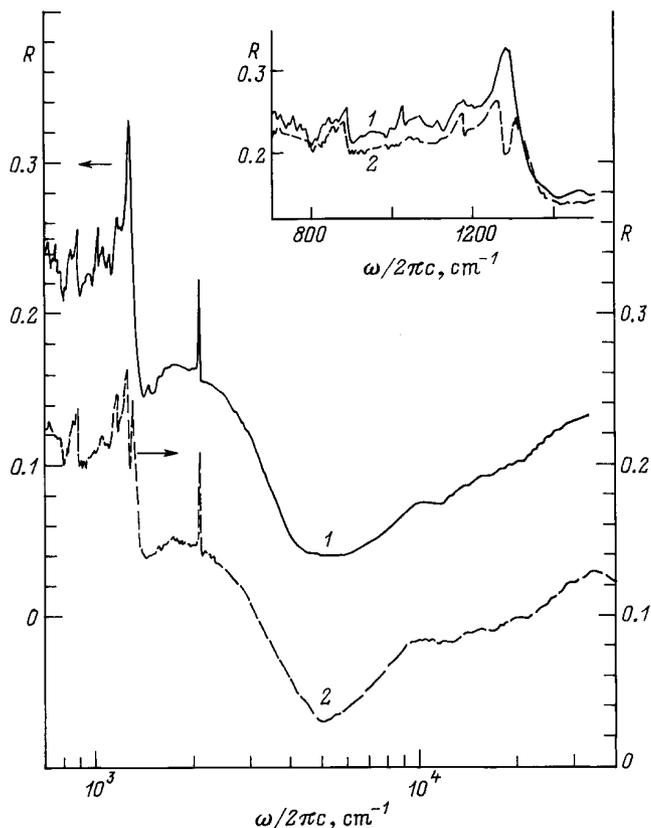


Рис. 2. Спектры отражения монокристаллов k -(D_8 -BEDT-TTF) $_2$ [Hg(SCN) $_2$ Br] (1) и k -(H_8 -BEDT-TTF) $_2$ [Hg(SCN) $_2$ Br] (2) от грани (100) в поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$. На вставке представлена низкочастотная (700–1500 cm^{-1}) часть спектра, в которой расположены особенности структуры электронно-колебательного взаимодействия.

взаимодействия между соседними димерами в переносе заряда связано с указанным выше увеличением расстояния между молекулами BEDT-TTF в димере при дейтерировании (без изменения соответствующих расстояний между димерами).

Рис. 3 и 4 показывают, что наибольшее изменение спектров $\sigma(\omega)$ при дейтерировании наблюдается в области особенностей электронно-колебательной структуры (~ 850 – 1350 cm^{-1}). Видно, что интенсивные электронно-колебательные полосы, которые наблюдаются в спектрах H_8 -соли при 1295 и 1164 cm^{-1} для $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ и при 1305 и 1174 cm^{-1} для $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ в спектрах D_8 -соли отсутствуют. Вместо них появляются новые более слабые полосы при более низких частотах: 1114 и 1024 cm^{-1} ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$), 1115 и 1024 cm^{-1} ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$). Отнесение наблюдаемых в спектрах электронно-колебательных особенностей может быть сделано в предположении симметрии молекулы $ET D_{2h}$ [14] или D_2 [15]. В первом случае имеются 12 полносимметричных внутримолекулярных колебаний, в то время как во втором случае имеются 19 полносимметричных колебаний. Для D_2 -симметрии в указанной области имеются два колебания изолированной молекулы BEDT-TTF, которые включают в

себя движения водородных атомов — деформационные колебания C–C–H-групп $A_g \nu_6$ и $A_g \nu_7$ (наблюдаемые величины 1281 и 1147 cm^{-1} , рассчитанные величины 1289 и 1195 cm^{-1} соответственно [15]). Для D_{2h} -симметрии в этой области имеется только одно такое колебание при 1290 cm^{-1} [14]. Наблюдаемое при дейтерировании смещение двух колебательных особенностей к более низким частотам указывает на понижение симметрии молекулы BEDT-TTF в кристаллах по отношению к D_{2h} -симметрии изолированной молекулы и подтверждает сделанное нами ранее [4,5] отнесение их к колебаниям $A_g \nu_6$ и $A_g \nu_7$. Авторы [9], исходя из симметрии молекулы D_{2h} , приписывают особенность при 1174 cm^{-1} к колебаниям симметрии B_{3u} или B_{2g} .

Из рис. 3,4 видно, что интенсивная, широкая особенность при 1204 cm^{-1} ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$) и 1257 cm^{-1} ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$) в спектре H_8 -соли, которая, как было представлено нами ранее [4], обусловлена взаимодействием электронов с валентными колебаниями центральной C=C-связи, $A_g \nu_4$ (наблюдаемая величина 1494 cm^{-1} , рассчитанная величина 1549 cm^{-1} [15]), при дейтерировании, как и следовало ожидать, сдвигается незначительно. Вставка на рис. 1 показывает, что особенности, обусловленные

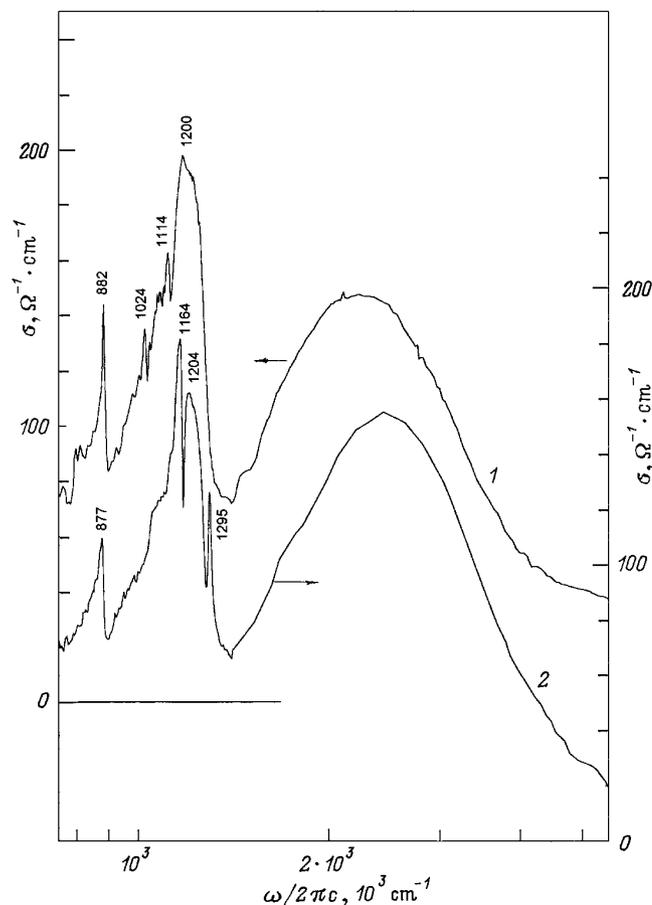


Рис. 3. Спектры оптической проводимости кристаллов k -(D_8 -BEDT-TTF) $_2$ [Hg(SCN) $_2$ Br] (1) и k -(H_8 -BEDT-TTF) $_2$ [Hg(SCN) $_2$ Br] (2) для $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$. Цифры указывают положение максимумов (в cm^{-1}) основных особенностей электронно-колебательного взаимодействия.

взаимодействием электронов с колебаниями $A_g\nu_6$ и $A_g\nu_7$, проявляются в спектре отражения для $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ в виде провалов в этой широкой полосе. Такой вид свидетельствует об интерференции трех указанных электронно-колебательных состояний. В поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ этот факт заметен не столь ясно. Необходимо отметить, что участие в ЭКВ деформационных колебаний Н–С–Н-связей ($A_g\nu_5$, 1421 cm^{-1}) остается невыясненным.

Резкий пик при 877 cm^{-1} ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$) и 881 cm^{-1} ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$) мы относим к валентным колебаниям С–S-групп ($A_g\nu_{10}$, 876 cm^{-1}). Видно, что эта полоса испытывает слабый положительный сдвиг ($+5 \text{ cm}^{-1}$ для $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ и $+7 \text{ cm}^{-1}$ для $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$) при дейтерировании. Теоретический расчет фундаментальных колебаний, включающих С–S-связи, для изолированных молекул H_8 - и D_8 -BEDT–TTF [14] указывает также на их небольшой положительный сдвиг ($+15 \text{ cm}^{-1}$) при дейтерировании.

Следует подчеркнуть, что в рамановских спектрах родственной соли k -(BEDT–TTF) $_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ [9] наблюдаются сильные полосы при 1486, 1276, 1174 и 912 cm^{-1} . Этот факт подтверждает сделанное нами

отнесение интенсивных особенностей ЭКВ в ИК-спектрах исследуемых соединений.

Кроме рассмотренных особенностей ЭКВ в спектре $\sigma(\omega)$ обеих солей для $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ (рис. 4) наблюдается очень узкая полоса при 2109 cm^{-1} , которую мы относили в [4] к оптически активным валентным колебаниям CN-групп полимерного аниона. Видно, что эта полоса по форме и положению у двух солей одинакова, т. е. она оказывается нечувствительной к наблюдаемым в [11] изменениям в конфигурации групп SCN при дейтерировании.

В заключение авторы выражают благодарность Б.З. Волчку за полезные методические консультации и помощь при измерении спектров отражения в ИК-области.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной научно-технической программы "Сверхпроводимость" в рамках проекта № 94055 и частично Российского фонда фундаментальных исследований (98-02-18303).

Список литературы

- [1] J.M. Williams, J.R. Ferraro, R.J. Thorn, K.D. Carlson, U. Geiser, H.H. Wang, A.M. Kini, M.-H. Whangbo. *Organic Superconductors (Including Fullerenes): synthesis, structure, properties, and theory*. Prentice Hall: Englewood Cliffs, NJ (1992). 367 p.
- [2] G. Saito, A. Otsuka, A.A. Zakhidov. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **284**, 3 (1996).
- [3] 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).
- [4] Р.М. Власова, О.О. Дроздова, Р.Н. Любовская, В.Н. Семкин. *ФТТ* **37**, 3, 703 (1995).
- [5] Р.М. Власова, Н.В. Дричко, О.О. Дроздова, Р.Н. Любовская. *ФТТ* **39**, 8, 1313 (1997).
- [6] M. Tokumoto, H. Anzai, K. Takahashi, K. Murata, N. Kinoshita, T. Ishiguro, Y. Tanaka, Y. Hayakawa, H. Nagamori, K. Nagasaka. *Synth. Met.* **27**, A171 (1988).
- [7] T. Sugano, H. Hayashi, M. Kinoshita, K. Nishikida. *Phys. Rev.* **B 39**, 11387 (1989).
- [8] K. Kornelsen, J.E. Eldridge, H.H. Wang, J.M. Williams. *Phys. Rev.* **B 44**, 5235 (1991).
- [9] J.E. Eldridge, Y. Xie, H.H. Wang, J.M. Williams, A.M. Kini, J.A. Schlueter. *Spectrochim. Acta* **A 52**, 45 (1996).
- [10] J.E. Eldridge, Y. Xie, H.H. Wang, J.M. Kini, J.A. Schlueter. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **284**, 97 (1996).
- [11] E.I. Yudanov, S.K. Hoffmann, A. Graja, S.V. Konovalikhin, O.A. Dyachenko, R.B. Lyubovskii, R.N. Lyubovskaya. *Synth. Met.* **73**, 227 (1995).
- [12] С.В. Коновалихин, Г.В. Шилов, О.А. Дьяченко, М.З. Алдошина, Р.Н. Любовская, Р.Б. Любовский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **10**, 2323 (1992).
- [13] V.M. Yartsev, O.O. Drozdova, V.N. Semkin, R.M. Vlasova. *J. Phys. I France* **6**, 1673 (1996).
- [14] M.E. Kozlov, K.I. Pokhodnia, A.A. Yurchenko. *Spectrochim. Acta* **A 43**, 323 (1987).
- [15] M. Meneghetti, R. Bozio, C. Pecile. *J. Physique* **47**, 1377 (1986).

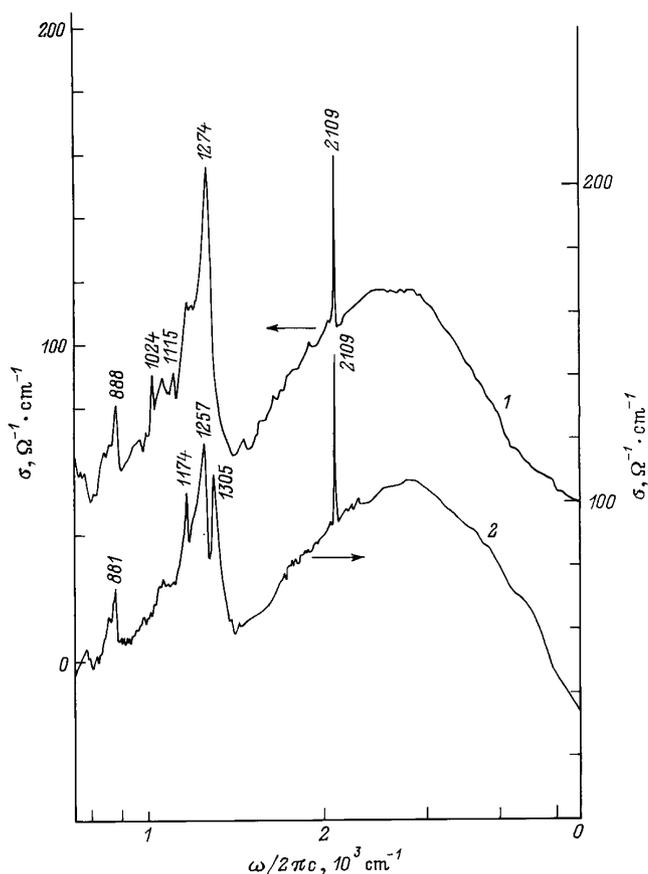


Рис. 4. Спектры оптической проводимости кристаллов k -(D_8 -BEDT–TTF) $_2[\text{Hg}(\text{SCN})_2\text{Br}]$ (1) и k -(H_8 -BEDT–TTF) $_2[\text{Hg}(\text{SCN})_2\text{Br}]$ (2) для $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$. Цифры указывают положение максимумов (в cm^{-1}) основных особенностей электронно-колебательного взаимодействия.