

Электронные и электрон-фононные эффекты в квазидвумерном молекулярном проводнике θ -(BETS)₄HgBr₄(C₆H₅Cl): оптические исследования при 300–15 К

© Р.М. Власова, Н.В. Дричко, Б.В. Петров, В.Н. Семкин, Е.И. Жилиева*, О.А. Богданова*, Р.Н. Любовская*, А. Грайа**

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

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

** Институт молекулярной физики Польской академии наук, 60-179 Познань, Польша

E-mail: Rema.Vlasova@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 11 мая 2001 г.)

Изучены поляризованные спектры отражения и спектры оптической проводимости квазидвумерного молекулярного проводника θ -(BETS)₄HgBr₄(C₆H₅Cl) в области 700–6500 см⁻¹ при температурах 300–15 К и в области 9000–40 000 см⁻¹ при 300 К для двух главных направлений в плоскости кристалла, параллельной проводящим слоям молекул BETS. При 300 К в ИК области спектры имеют близкий к друдевскому характер, причем на большом друдевском фоне наблюдаются интенсивные широкие особенности (1200–1400 см⁻¹), обусловленные электронно-колебательным взаимодействием (ЭКВ). При понижении температуры в интервале 180–80 К в спектрах появляется лоренцовский член с $\omega_l = 2900$ см⁻¹, а также три дополнительные полосы в области 800–1180 см⁻¹, обусловленные ЭКВ, которые исчезают при дальнейшем понижении температуры. Полученные результаты свидетельствуют о нестабильных структурных искажениях вдоль двух главных направлений в кристалле, сопровождающихся образованием соизмеримой волны зарядовой плотности.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (гранты № 98-02-18303, 01-03-33009).

Среди органических квазидвумерных проводников на основе молекулы BEDT-TTF¹ и ее производных наибольшая стабильность металлического состояния в широкой температурной области наблюдается у ион-радикальных солей на основе молекулы BEDT-TSeF² (сокращенно BETS) (см., например, [1–4]). Эта молекула получена путем замены четырех атомов S в средней части молекулы BEDT-TTF атомами Se. Большой радиус атома Se по сравнению с атомом S обеспечивает более сильное двумерное перекрывание молекулярных орбиталей в проводящих слоях BETS в кристаллах, что приводит к большей ширине разрешенных зон [3]. Недавно была синтезирована серия органических проводников на основе BETS с общей формулой λ -BETS₂MX₄ (M = Ga, Fe; X = Cl, Br) [5], свойства которых меняются в широких пределах в зависимости от сочетания M и X, обнаруживая ряд новых явлений: сверхпроводимость (λ -BETS₂GaBr_xCl_{4-x}), гигантское магнетосопротивление, ферромагнитную и антиферромагнитную фазы (λ -BETS₂FeCl₄), что вызывает к ним дополнительный интерес.

В данной работе представлены исследования поляризованных спектров отражения монокристаллов θ -(BETS)₄HgBr₄(C₆H₅Cl) в спектральной области 700–6500 см⁻¹ при температурах 300–15 К и в области 9000–40 000 см⁻¹ при 300 К с целью изучения

оптическим методом особенностей металлического состояния и электронно-колебательного взаимодействия в этом органическом проводнике, а также перехода металл–полупроводник–металл, наблюдаемого в нем при изучении электрических свойств в [3]. Насколько нам известно, в настоящее время имеется только одно сообщение об исследовании оптических свойств солей на основе BETS [4], где представлены оптические спектры κ -(BETS)₂FeCl₂, а также ИК и рамановские спектры молекулярного BETS (BETS⁰), которые будут использованы для интерпретации полученных нами результатов.

1. Эксперимент

Кристаллы θ -(BETS)₄HgBr₄(C₆H₅Cl) были синтезированы методом электро-химического окисления молекулы BETS [1], детально описанным в работе [3], в которой представлены также кристаллическая структура, расчеты электронной структуры, измерения электропроводности и осцилляций Шубникова–де Гааза.

Кристаллы представляют собой черные, хорошо ограниченные, прямоугольные пластинки с размерами $\sim 1 \cdot 1 \cdot 0.3$ mm с гладкими зеркальными поверхностями. Их основные кристаллографические данные: тетрагональная сингония, пр. гр. I 4₁/a, Z = 4, a = 9.9774(2) Å, c = 75.73(1) Å, V = 7190(4) Å³, M = 713.7, d = 2.64 g/cm⁻³. Формальный заряд одного катион-радикала +0.5 (BETS^{0.5+}). Кристаллы имеют слоистую

¹ BEDT-TTF — bis(ethylenedithio)tetrathiofulvalene.

² BEDT-TSeF — bis(ethylenedithio)tetraselenefulvalene.

структуру. Слои катион-радикалов $\text{BETS}^{0.5+}$, показанные на вставке рис. 1, параллельные плоскости (001), чередуются со слоями анионов $(\text{HgBr}_4)^{2-}$ вдоль оси c . В проводящем слое вдоль направления [100] катион-радикалы образуют два различных чередующихся вида стопок A и B , характерных для θ -фазы. Угол между средними плоскостями молекул, образующих стопки A и B , составляет 73.9° . Расстояние между средними плоскостями молекул в стопке A — $3.52(3) \text{ \AA}$, в стопке B — $3.82(4) \text{ \AA}$. В стопке B молекулы расположены зигзагом: соседние молекулы сдвинуты относительно друг друга вдоль длинной оси молекулы BETS на 2.5 \AA . Необходимо отметить, что вдоль стопок отсутствуют укороченные межмолекулярные расстояния, однако в слое между стопками имеются укороченные расстояния между атомами Se и S соседних молекул (3.55 – 3.52 \AA). Молекулы растворителя $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ расположены в анионном слое с большим беспорядком [1,3].

Электронная энергетическая структура кристаллов θ - $(\text{BETS})_4\text{HgBr}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})$, согласно расчетам, выполненным в [3] в приближении сильной связи, характеризуется четырьмя частично перекрывающимися зонами, образованными верхними заполненными молекулярными орбиталями BETS, из которых две нижние зоны полностью заполнены, а две верхние зоны заполнены частично в соответствии с четырьмя катионами $\text{BETS}^{0.5+}$ в элементарной ячейке. Поверхность Ферми, рассчитанная для тетрагональной элементарной ячейки, состоит из двух дырочных и двух электронных "карманов".

Поляризованные спектры отражения $R(\omega)$ при нормальном падении света на наиболее развитую грань кристалла (001) измерены в области 700 – 6500 cm^{-1} в интервале температур 300 – 15 K и в области 9000 – $40\,000 \text{ cm}^{-1}$ только при комнатной температуре. Ориентация кристалла в поле световой волны показала, что максимальная анизотропия спектров $R(\omega)$ в области 700 – 6500 cm^{-1} наблюдалась в поляризациях, когда электрический вектор \mathbf{E} направлен вдоль кристаллических осей a и b .

В области 700 – 6500 cm^{-1} спектры отражения измерялись на Фурье спектрометре Perkin–Elmer 1725X, оборудованном микроскопом с МТС-детектором, охлаждаемым жидким азотом, и "golden-wire"-поляризатором. Исползованный диаметр светового пучка — $100 \mu\text{m}$, разрешение — 4 cm^{-1} . Измерения при температурах 300 – 15 K проводились в криостате фирмы Oxford с системой непрерывной подачи гелия. Спектры снимались как при охлаждении, так и при нагревании кристалла. Точность измерения температуры на образце мы оцениваем как 10 K . В области 9000 – $40\,000 \text{ cm}^{-1}$ спектры измерялись на двухлучевом микроспектрорефлектометре разработки Государственного оптического института, диаметр пучка — $25 \mu\text{m}$, разрешение — 60 cm^{-1} , поляризатор — призма Глана–Томпсона. Контроль качества и положения анализируемой поверхности относительно оси микроскопов и ориентация кристалла в поле световой волны осуществлялись путем наблюде-

ния картины в выходном зрачке приборов. Абсолютное значение коэффициента отражения (R) определялось по отношению к алюминиевому зеркалу и кристаллу SiC.

Спектры оптической проводимости $\sigma(\omega)$ были получены из соответствующих спектров отражения по соотношениям Крамерса–Кронига. При этом отражение экстраполировано в область 0 – 700 cm^{-1} по формуле Хагена–Рубенса ($R(\omega) = 1 - \alpha\omega^{1/2}$), а в область выше $40\,000 \text{ cm}^{-1}$ — по стандартному соотношению $R(\omega) \sim (\omega_0/\omega)^d$, где $d = 2$ для $\omega < 2 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$ и $d = 4$ для более высоких частот. Экстраполяция в неизмеренную область (6500 – 9000 cm^{-1}) проведена на основе изученных в этой области спектров сверхпроводника $(\text{BEDT-TTF})_4\text{Hg}_{2.89}\text{Br}_8$ [6].

2. Результаты

Спектры $R(\omega)$ кристалла θ - $(\text{BETS})_4\text{HgBr}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})$ от грани (001) в поляризациях $\mathbf{E} \parallel a$ и $\mathbf{E} \parallel b$ при комнатной температуре в спектральной области 700 – $40\,000 \text{ cm}^{-1}$ представлены на рис. 1. Из рисунка видно, что спектры в ИК области имеют металлический, близкий к друдевскому характер для обеих поляризаций и обусловлены, следовательно, квазисвободными носителями заряда в частично заполненных электронной и дырочной зонах. Наблюдается небольшая анизотропия спектров. Полагая, что наибольшее отражение соответствует поляризации $\mathbf{E} \parallel b$, поскольку, как было отмечено выше, в направлении $\parallel b$ (перпендикулярном направлению стопок молекул BETS) установлены укороченные расстояния между молекулами [3], т. е. в этом направлении имеет место наибольшее перекрывание молекулярных орбиталей. Ранее подобную анизотропию $R(\omega)$ мы наблюдали для проводника $(\text{BEDO-TTF})_5[\text{CsHg}(\text{SCN})_4]_2$ [7]. В спектрах в области 3500 – 5000 cm^{-1} наблюдается плазменный край отражения с глубоким минимумом при 5500 cm^{-1} . В обеих поляризациях в области внутримолекулярных колебаний BETS [4] на фоне сильного друдевского отражения наблюдаются интенсивные широкие колебательные особенности с максимумами при 1353 и 1270 cm^{-1} для $\mathbf{E} \parallel a$ и при 1350 и 1274 cm^{-1} для $\mathbf{E} \parallel b$.

В высокочастотной области, 9000 – $40\,000 \text{ cm}^{-1}$, спектры в обеих поляризациях практически совпадают, в районе $30\,000 \text{ cm}^{-1}$ наблюдается широкая полоса, которую мы относим к внутримолекулярному электронному переходу в молекуле BETS, поляризованному вдоль длинной оси молекулы.

Спектры отражения в области 700 – 6500 cm^{-1} были сняты в температурном интервале 300 – 15 K с шагом 20 – 15 K . Чтобы избежать наложения спектров, на рис. 2 и 3 представлены $R(\omega)$ только при температурах 300 , 250 , 200 , 100 и 15 K для $\mathbf{E} \parallel a$ и $\mathbf{E} \parallel b$ соответственно. Из рис. 2 видно, что для $\mathbf{E} \parallel a$ при понижении T от 300 до 250 K отражение квазисвободными носителями несколько (5%) увеличивается при сохранении друдевского характера спектра. При понижении T от 250 до

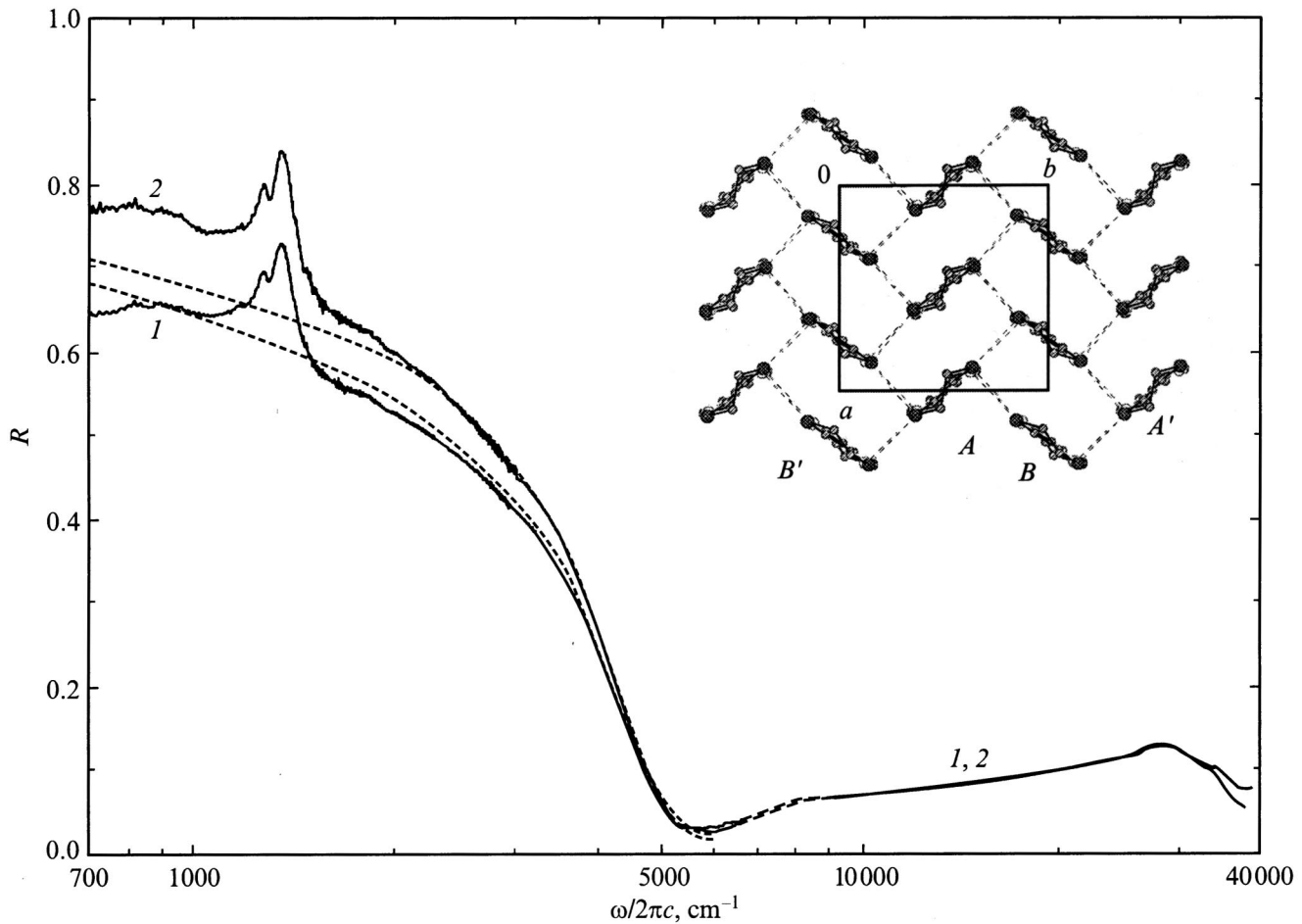


Рис. 1. Поляризованные спектры отражения кристалла θ -(BETS)₄HgBr₄(C₆H₅Cl) для $\mathbf{E} \parallel a$ (1) и $\mathbf{E} \parallel b$ (2), сплошная линия — эксперимент, пунктир — расчет по модели Друде. (R в неизмеренной области, 6500–9000 cm^{-1} , показан штрихом). На вставке — проекция структуры кристалла на плоскость (001).

200 К увеличения R почти не происходит, спектры при 250 и 200 К практически совпадают. При дальнейшем понижении T до 180 К в спектрах появляются качественные изменения, наиболее явно выраженные при 100 К: R более резко увеличивается в области 3000–4500 cm^{-1} , так что в спектре появляется плечо при 3500 cm^{-1} . Такая форма спектра сохраняется до 80 К. Ниже 80 К указанные особенности в $R(\omega)$ пропадают, так что в интервале 60–15 К $R(\omega)$ снова приобретают друдевский характер, спектр при 15 К практически совпадает со спектром при 300 К (вставка a на рис. 2 и 3, где спектры при 300, 100 и 15 К показаны без смещения вдоль оси R). Представленные температурные изменения $R(\omega)$ наблюдаются также для $\mathbf{E} \parallel b$ (рис. 3), но в несколько менее выраженной форме. Спектры при 15 и 300 К также практически совпадают.

Качественные изменения спектров в интервале 180–80 К наблюдаются в области внутримолекулярных колебаний (700–1600 cm^{-1}). Из рис. 2 и 3 видно, что в спектре $R(\omega)$ при 100 К в поляризации $\mathbf{E} \parallel a$ появляются новые полосы при 1180, 1124 cm^{-1} и слабая полоса при 820 cm^{-1} , которые при более

высоких температурах не превышают уровня шума (на вставке b новые полосы отмечены стрелками). В поляризации $\mathbf{E} \parallel b$ новые полосы появляются при 1183, 1122 cm^{-1} и слабая полоса при 960 cm^{-1} . Полоса при 1350 cm^{-1} становится дублетом с максимумами при 1379 и 1350 cm^{-1} . Расщепление этой особенности для $\mathbf{E} \parallel a$ не наблюдается. Это различие может быть связано с разной упаковкой молекул BETS вдоль осей a и b (вставка на рис. 1). Все указанные новые особенности в спектрах $R(\omega)$, наблюдаемые в интервале 180–80 К, пропадают ниже 80 К.

Спектры оптической проводимости $\sigma(\omega)$ для температур 300, 250, 200, 100 и 15 К представлены на рис. 4, a и b для $\mathbf{E} \parallel a$ и $\mathbf{E} \parallel b$ соответственно. При 300 К в согласии с металлическим типом $R(\omega)$ наибольшие значения σ для обеих поляризаций наблюдаются при низких частотах 700–1200 cm^{-1} . В области 1600–6500 cm^{-1} происходит плавное уменьшение σ с ростом частоты. На этом металлическом фоне в спектрах $\sigma(\omega)$ вблизи частот внутримолекулярных колебаний BETS наблюдаются глубокие провалы: при 1388 и 1283 cm^{-1} для $\mathbf{E} \parallel a$ и при 1374 и 1276 cm^{-1} для $\mathbf{E} \parallel b$; их частоты несколько

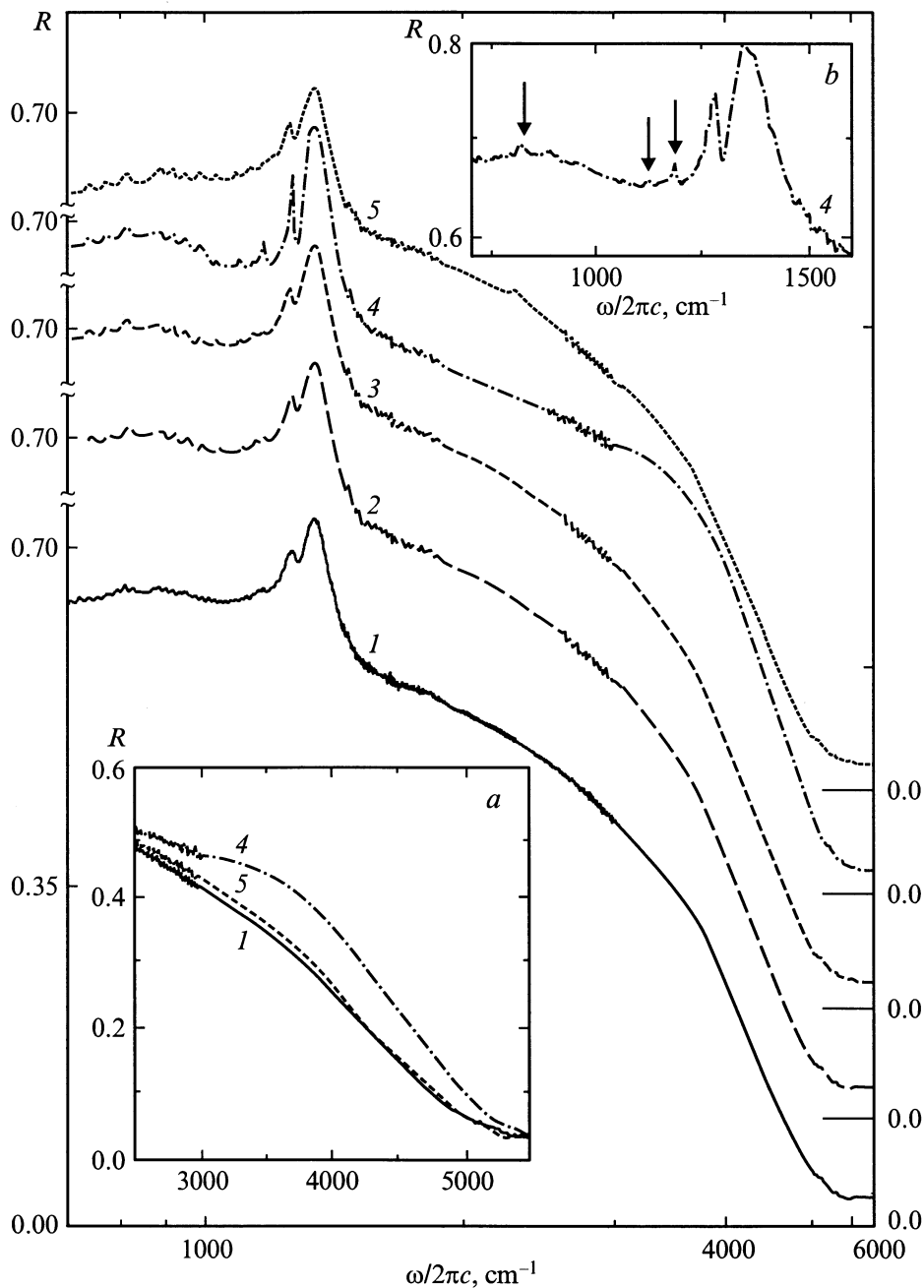


Рис. 2. Спектры отражения кристалла θ -(BETS)₄HgBr₄(C₆H₅Cl) для $\mathbf{E} \parallel a$ при $T = 300$ (1), 250 (2), 200 (3), 100 (4), 15 К (5). На вставке: *a* — спектры отражения (2500–5500 cm^{-1}) без смещения нуля при $T = 300$ (1), 100 (4) и 15 К (5); *b* — спектр отражения (700–1600 cm^{-1}) при $T = 100$ К (4).

сдвинуты относительно максимумов соответствующих колебательных особенностей в спектре отражения. Как видно из рис. 4, для $\mathbf{E} \parallel a$ спектры при 300, 250, 200 и 15 К очень близки, при 100 К появляется заметная выпуклость в интервале 2000–3500 cm^{-1} , соответствующая плечу в спектре $R(\omega)$. Для $\mathbf{E} \parallel b$ $\sigma(\omega)$ при 300 и 15 К также практически совпадают. При 100 К σ заметно уменьшается в области низких частот (700–1200 cm^{-1}) по сравнению с ее значениями при 300, 250, 200 и 15 К. Изменения колебательных

особенностей, которые наблюдаются в спектрах $R(\omega)$ при 180–80 К проявляются также в спектрах оптической проводимости.

3. Обсуждение результатов

3.1. Электронные явления. Представленные на рис. 1–4 спектры $R(\omega)$ и $\sigma(\omega)$ в области 1600–6500 cm^{-1} при указанных выше температурах были описаны нами

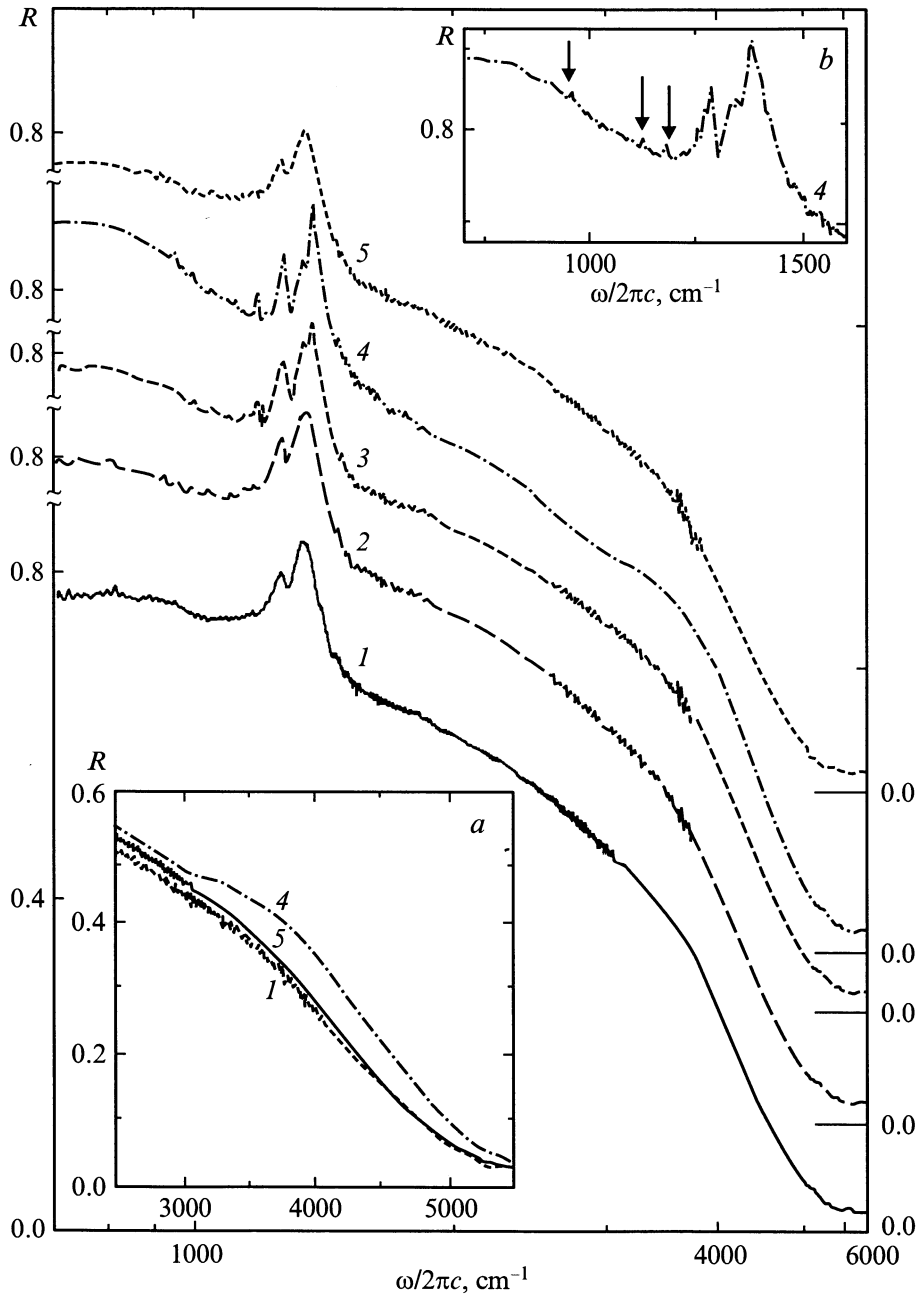


Рис. 3. Спектры отражения кристалла θ -(BETS)₄HgBr₄(C₆H₅Cl) для $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ при $T = 300$ (1), 250 (2), 200 (3), 100 (4), 15 K (5). На вставке: *a* — спектры отражения (2500–5500 cm^{-1}) без смещения нуля при $T = 300$ (1), 100 (4) и 15 K (5); *b* — спектр отражения (700–1600 cm^{-1}) при $T = 100$ K (4).

в рамках феноменологической модели Друде–Лоренца с использованием для главных компонент тензора комплексной диэлектрической проницаемости следующего выражения:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\Gamma)} + \frac{\omega_L^2}{\omega_i^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}, \quad (1)$$

где ϵ_∞ — диэлектрическая проницаемость остова решетки на высоких частотах, ω_p и Γ — плазменная частота и параметр оптической релаксации квазисвобод-

ных носителей заряда, ω_L , ω_i и γ — соответственно продольная и поперечная частоты и параметр релаксации лоренцевского осциллятора, описывающего связанные электроны.

Расчетные зависимости $R(\omega)$ и $\sigma(\omega)$ находились по формулам

$$R = \left[\frac{\sqrt{\epsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\epsilon(\omega)} + 1} \right]^2, \quad (2)$$

$$4\pi\sigma(\omega) = \omega \text{Im} \epsilon(\omega). \quad (3)$$

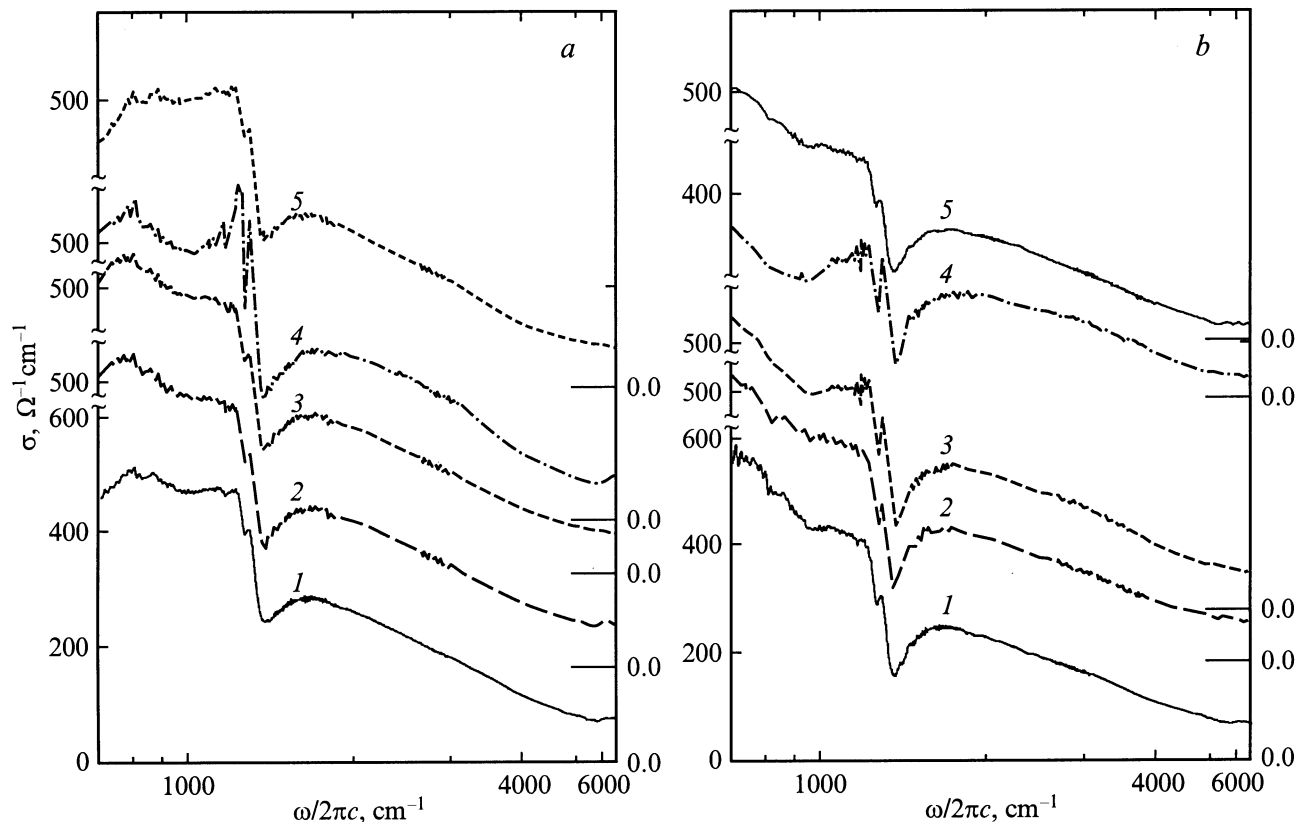


Рис. 4. Спектры оптической проводимости кристалла θ -(BETS) $_4$ HgBr $_4$ (C $_6$ H $_5$ Cl) при $T = 300$ (1), 250 (2), 200 (3), 100 (4), 15 K (5): $\mathbf{E} \parallel a$ (a), $\mathbf{E} \parallel b$ (b).

Подгонка этих зависимостей к экспериментальным спектрам показала, что спектры при 300, 250, 200 и 15 K в области 1600–6500 cm^{-1} хорошо описываются с использованием первых двух членов выражения (1), т.е. формулы Друде, и определяются, следовательно, в этой области квазисвободными носителями заряда. Для сравнения расчетные зависимости $R(\omega)$ приведены на рис. 1 для $\mathbf{E} \parallel a$ и $\mathbf{E} \parallel b$. Соответствующие подгоночные параметры при исследованных температурах приведены

Параметры моделей Друде и Друде–Лоренца, полученные путем подгонки расчетных спектров $R(\omega)$ и $\sigma(\omega)$ к экспериментальным

T, K	ϵ_∞	ω_p, cm^{-1}	Γ, cm^{-1}	ω_L, cm^{-1}	ω_r, cm^{-1}	γ, cm^{-1}
$\mathbf{E} \parallel a$						
300	2.9	4820	2170			
200	2.9	4870	1970			
100	2.9	4800	1880	1400	2900	1500
15	2.9	4850	2200			
$\mathbf{E} \parallel b$						
300	2.9	4850	1900			
200	2.9	4850	1700			
100	2.9	4810	1780	800	2900	1600
15	2.9	4860	2050			

в таблице. Из таблицы видно, что ϵ_∞ и ω_p не зависят от температуры. Параметр релаксации Γ несколько уменьшается при охлаждении до 200 K, что соответствует небольшому увеличению R . При дальнейшем охлаждении до 15 K Γ практически не изменяется. Такое поведение Γ указывает на то, что оптическая релаксация происходит не на тепловых колебаниях, а, по-видимому, на каких-либо дефектах структуры. Это может быть, в частности, хаотический потенциал в кристаллической структуре, который создается молекулами растворителя C $_6$ H $_5$ Cl, расположенными в анионном слое, как было отмечено выше, с большим беспорядком.

Следует отметить также, что междузонные переходы, возможные для рассчитанной в [3] зонной структуры при 300 K, которые обычно наблюдаются в молекулярных проводниках κ -фазы на основе BEDT–TTF [8,9], в оптических спектрах θ -(BETS) $_4$ HgBr $_4$ (C $_6$ H $_5$ Cl) не наблюдаются. Друдевский характер спектра при температурах 300–180 и 60–15 K указывает только на внутризонные переходы в верхних электронной и дырочной зонах.

В работе [3] для кристаллов θ -(BETS) $_4$ HgBr $_4$ (C $_6$ H $_5$ Cl), полученных в том же синтезе, что и исследуемый нами кристалл, в интервале 245–240 K наблюдались изменения характера температурных зависимостей сопротивления на постоянном токе ($\rho_{dc}(T)$) при понижении T с металлического на полупроводниковый и снова на ме-

таллический, которые повторялись при повторных циклах нагревания и охлаждения с заметным гистерезисом и были интерпретированы авторами как фазовый переход металл–полупроводник–металл. В наших оптических измерениях в этом интервале прекращается увеличение отражения с понижением температуры, так что спектры $R(\omega)$ при 250, 245, 240 и 200 К практически совпадают.

При температурах 180–80 К, когда в спектрах наблюдаются качественные изменения, они не описываются формулой Друде, и для подгонки необходимо учитывать третий, лоренцевский, член выражения (1), подгоночные параметры которого при 100 К приведены в таблице. Появление лоренцевского члена в подгоночных расчетах зависимости $R(\omega)$ и $\sigma(\omega)$ можно рассматривать как дальнейшее развитие наблюдаемого в [3] фазового перехода металл–полупроводник–металл, в результате которого проявляются междузонные оптические переходы, однако при этом каких-либо заметных изменений вблизи уровня Ферми не происходит.

Наблюдаемое нами появление новых полос в колебательном спектре в этом же температурном интервале (180–80 К) является указанием на начало периодического структурного искажения вдоль стопок молекул BETS при понижении температуры, как это было показано ранее в работах [10,11] для квазиодномерных соединений на основе молекул TTF и TMTSF (наиболее вероятно димеризация молекул). Нестабильная димеризация молекул BETS в интервале 180–80 К является причиной появления междузонных переходов в спектрах $R(\omega)$ и $\sigma(\omega)$. Периодические структурные искажения вдоль стопок молекул BETS при понижении температуры указывают также на образование соизмеримой волны зарядовой плотности в кристаллах [10,11]. Данные измерения в спектрах можно рассматривать также как проявление двух групп носителей заряда: квазисвободных и частично локализованных на образовавшихся димерах $(\text{BETS})_2^{1+}$ носителей. Необходимо отметить, что независимость параметра Γ от температуры ниже 200 К может быть также следствием того, что релаксация происходит на возникающих структурных искажениях решетки.

По приведенным в таблице значениям ω_p при 300 К была сделана оценка полной ширины зоны по соотношению, полученному для одномерного случая в приближении сильной связи [12,13],

$$\omega_p^2 = \frac{16\pi t d^2 e^2 \sin\left(\frac{\pi\rho}{2}\right)}{\epsilon_0 h^2 V_m} \quad (4)$$

в предположении, что оно справедливо для каждого из выбранных главных направлений. Здесь t — интеграл переноса, V_m — объем, приходящийся на одну молекулу, ρ — число носителей заряда на молекуле. Определяя входящие в (4) параметры по приведенным в разделе 1 кристаллографическим данным, мы получили для ширины зоны $4t$ следующие значения: $4t(\parallel a) = 0.85 \text{ eV}$, $4t(\parallel b) = 0.92 \text{ eV}$. Полученные значения ширины зоны близки к тем, которые приводятся для органического сверхпроводника

$(\text{BEDO-TTF})_2\text{ReO}_4(\text{H}_2\text{O})$ ($0.77 \text{ eV} (\parallel c)$, $0.80 \text{ eV} (\perp c)$) в [13].

3.2. Колебательные особенности. Описанные выше широкие интенсивные колебательные особенности — максимумы в спектрах $R(\omega)$ и провалы в спектрах $\sigma(\omega)$ — указывают на резонансное взаимодействие электронно-дырочной системы с внутримолекулярными колебаниями (ВМК) BETS, которое является характерным свойством большинства молекулярных проводников, в том числе на основе молекулы BEDT-TTF и ее производных (см., например, [6,8,9,14–18]). Ранее это взаимодействие было обнаружено на солях TCNQ и идентифицировано как резонанс Фано [19,20]. В результате электронно-колебательного взаимодействия (ЭКВ) оптически неактивные полносимметричные (A_g) ВМК проявляются в оптических спектрах. Предположительная идентификация колебательных особенностей в представленных на рис. 1–4 спектрах была сделана нами на основе работы [4], а также данных [9,17,21]. Широкие интенсивные полосы в $R(\omega)$ при $1353 (\parallel a)$ и $1350 \text{ cm}^{-1} (\parallel b)$ и соответствующие провалы в спектрах $\sigma(\omega)$ на частотах $1388 (\parallel a)$ и $1374 \text{ cm}^{-1} (\parallel b)$ появляются в результате взаимодействия носителей с валентными колебаниями центральной и кольцевых $\text{C}=\text{C}$ связей $\nu_3(A_g)$ BETS^0 (1493 cm^{-1}). Для солей BEDT-TTF известно, что низкочастотный сдвиг данной особенности определяется сдвигом этой частоты при ионизации молекулы и сдвигом, вызванным ЭКВ (см., например, [9,17]). Правильность этого отнесения подтверждает и то, что в области $1350\text{--}1390 \text{ cm}^{-1}$ оптически активных колебаний у молекулы BETS нет. Максимумы в $R(\omega)$ при $1270 (\parallel a)$ и $1274 \text{ cm}^{-1} (\parallel b)$ и соответствующие провалы в $\sigma(\omega)$ обусловлены взаимодействием носителей заряда с валентными колебаниями $\text{C}-\text{C}$ связей в этиленовых группах $\nu_5(A_g)$ BETS^0 (1282 cm^{-1}).

В работах [10,11] показано, что дополнительные полосы, появляющиеся при периодических искажениях структуры в проводящих стопках в солях TTF и TMTSF при низких температурах, также обусловлены взаимодействием носителей с некоторыми из A_g колебаний этих молекул. Наблюдаемые нами новые полосы при 1180 и $1124 \text{ cm}^{-1} (\parallel a)$ и 1183 и $1122 \text{ cm}^{-1} (\parallel b)$, которые появляются в спектрах при 180–80 К, расположены вблизи полос, имеющих в КР спектрах BETS^0 ($1173 \text{ cm}^{-1}(B_{2g})$ и $1124 \text{ cm}^{-1}(B_{1g})$) [4]. Однако мы не можем отнести их к B_g симметрии, поскольку такие колебания обычно не взаимодействуют с электронной системой. Наиболее вероятно, что новая полоса при $1180/1183 \text{ cm}^{-1}$ относится к колебанию $\nu_7(A_g)$ (1195 cm^{-1} , изгибные колебания $\text{C}-\text{C}-\text{H}$ связей), которое наблюдается в КР спектрах солей BEDT-TTF, а также получено расчетом для D_2 симметрии этой молекулы [21]. Полосу при $1124/1122 \text{ cm}^{-1}$ следует отнести, по нашему мнению, к колебанию $\nu_{67}(B_{3u})$ (1152 cm^{-1} , внеплоскостные колебания $\text{C}-\text{H}$ связей, расчет [22]), которое по аналогии с данными [23] может взаимодействовать с электронами. Слабые полосы при

960 ($\parallel b$) и 820 cm^{-1} ($\parallel a$) могут быть отнесены к $\nu_9(A_g)$ (917 cm^{-1} , валентные колебания C–C связей) и $\nu_{10}(A_g)$ (валентные колебания C–Se связей). Полоса 820 cm^{-1} сдвинута к низким частотам относительно валентных колебаний C–S связей (876 cm^{-1} [21]).

Таким образом, появление лоренцевского члена в металлических спектрах $R(\omega)$ и $\sigma(\omega)$ ($1600\text{--}6500\text{ cm}^{-1}$) квазидвумерного проводника θ -(BETS) $_4$ HgBr $_4$ (C $_6$ H $_5$ Cl) при понижении температуры в интервале 180–80 К, сопровождающееся появлением новых полос в колебательном спектре ($700\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$), свидетельствует о периодических структурных искажениях вдоль стопок молекул BETS и образовании соизмеримой волны зарядовой плотности.

Авторы выражают благодарность Н.Ф. Картенко и А.С. Колосовой за помощь в ориентации кристалла и рентгеноструктурную оценку его качества.

Список литературы

- [1] T. Naito, A. Miyamoto, H. Kobayashi, R. Kato, A. Kobayashi. Chemistry letters 1945 (1991).
- [2] A. Kobayashi, R. Kato, T. Naito, H. Kobayashi. Synth. Metals **55–57**, 2078 (1993).
- [3] R.B. Lyubovskii, S.I. Pesotskii, S.V. Konovalikhin, G.V. Shylov, A. Kobayashi, H. Kobayashi, V.I. Nizhankovskii, J.A.A.J. Perrenboom, O.A. Bogdanova, E.I. Zhilyaeva, R.N. Lyubovskaya. Synth. Metals (2001), in press.
- [4] I. Olejniczak, A. Graja, N.D. Kushch, P. Cassoux, H. Kobayashi. J. Phys. I France **6**, 1631 (1996).
- [5] H. Kobayashi, H. Akutsu, H. Tanaka, A. Kobayashi, M. Tokumoto, L. Brossard, P. Cassoux. Synth. Metals **102**, 1654 (1999).
- [6] R.M. Vlasova, S.Ya. Prieв, V.N. Semkin, R.N. Lyubovskaya, E.I. Zhilyaeva, E.B. Yagubskii, V.M. Yartsev. Synth. Metals **48**, 129 (1992).
- [7] N. Driчко, R.M. Vlasova, V.N. Semkin, O. Bogdanova, E.I. Zhilyaeva, R.N. Lyubovskaya, A. Graja. Synth. Metals **120**, 1–3, 879 (2001).
- [8] J.E. Eldridge, K. Kornelsen, H.H. Wang, J.M. Williams, A.V. Strieby–Crouch, D.M. Watkins. Solid State Commun. **79**, 7, 583 (1991).
- [9] O.O. Drozdova, V.N. Semkin, R.M. Vlasova, N.D. Kushch, E.B. Yagubskii. Synthetic Metals **64**, 17 (1994).
- [10] R. Bozio, C. Pecile, J. Phys. **C13**, 33–34, 6205 (1980).
- [11] R. Bozio, C. Pecile, K. Bechgard, F. Wudl, D. Nalewajek. Solid State Commun. **41**, 12, 905 (1982).
- [12] C.S. Jacobsen. J. Phys. **C19**, 5643 (1986).
- [13] W. Sommer, J. Moldenhauer, D. Schweizer, I. Heinen, H.J. Keller. Synth. Metals **68**, 133 (1995).
- [14] M.G. Kaplunov, E.B. Yagubskii, L.P. Rosenberg, Yu.G. Borodko. Phys. Stat. Sol. (a) **89**, 509 (1985).
- [15] C.S. Jacobsen, D.B. Tanner, J.M. Williams, U. Geiser, H.H. Wang. Phys. Rev. **B35**, 18, 9605 (1987).
- [16] K. Kornelsen, J.E. Eldridge, C.C. Homes, H.H. Wang, J.M. Williams. Solid State Commun. **72**, 5, 475 (1989).
- [17] J.E. Eldridge, Y. Xie, H.H. Wang, J.M. Williams, A.M. Kini, J.A. Schlueter. Spectrochimica Acta **A52**, 45 (1996).

- [18] Р.М. Власова, О.О. Дроздова, В.Н. Семкин, Н.Д. Куш, Е.И. Жилияева, Р.Н. Любовская, Э.Б. Ягубский. ФТТ **41**, 5, 897 (1999).
- [19] М.В. Белоусов, А.М. Вайнруб, Р.М. Власова. ФТТ **18**, 9, 2637 (1976).
- [20] M.J. Rice. Phys. Rev. Lett. **37**, 1, 36 (1976).
- [21] M. Meneghetti, R. Bozio, C. Pecile. J. Pysique **47**, 1377 (1986).
- [22] M.E. Kozlov, K.I. Pokhodnia, A.A. Yurchenko. Spectrochimica Acta **45A**, 4, 437 (1989).
- [23] V.M. Yartsev, C.S. Jacobsen. Phys. Stat. Sol. (b) **145**, K149 (1988).