

Оптические свойства новых органических проводников на основе молекулы BEDT–TSeF – сверхпроводника κ -(BETS)₄Hg_{2.84}Br₈ и металла κ -(BETS)₄Hg₃Cl₈ – при 300–15 К

© Р.М. Власова, Н.В. Дричко, Б.В. Петров, В.Н. Семкин, Е.И. Жилыева*,
Р.Н. Любовская*, I. Olejniczak**, A. Kobayashi***, H. Kobayashi****

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

** Institute of Molecular Physics, Polish Academy of Sciences,
60-179 Poznan, Poland

*** University of Tokyo, Hongo, Bankyo-ku,
Tokyo 113-0033, Japan

**** Institute of Molecular Science,
Okazaki 444, Japan

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

(Поступила в Редакцию 18 марта 2004 г.)

Представлены поляризованные спектры отражения и спектры оптической проводимости в спектральной области 700–6500 см⁻¹ при температурах 300–15 К монокристаллов двух новых изоструктурных органических проводников на основе молекулы BEDT–TSeF: сверхпроводника κ -(BETS)₄Hg_{2.84}Br₈ ($T_c = 2$ К) и металла κ -(BETS)₄Hg₃Cl₈, имеющего плавный переход в диэлектрическое состояние вблизи 35 К. При 300 К спектры обоих соединений почти одинаковы и отличаются от характерного для металлов друдевского спектра. Обсуждена природа наблюдаемого отличия и дано описание спектров на основе „кластерной“ модели, учитывающей электрон-электронные корреляции в приближении Хаббарда, в сочетании с моделью Друде. Определены параметры теории, в том числе интегралы переноса электрона между молекулами внутри кластера. Обнаружена существенная анизотропия спектров в проводящей плоскости кристаллов, которая обусловлена особенностями межмолекулярного взаимодействия в плоскости. При понижении температуры изменения в спектрах сверхпроводника и металла существенно различаются. В спектрах металла при $T < 150$ К наблюдается расщепление широкого электронного максимума в средней ИК-области на две полосы, которое сопровождается расщеплением электронно-колебательной особенности, обусловленной взаимодействием электронов с внутримолекулярными колебаниями BETS симметрии $\nu_3(A_g)$. В спектрах сверхпроводника при понижении температуры указанные расщепления не наблюдаются.

Работа поддержана программами ОФН РАН и НШ-2200.2003.2 и частично Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 04-03-32296).

1. Введение

Квазидвумерные органические проводники на основе молекулы bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene (BEDT–TTF) и ее производных вызывают большой интерес исследователей благодаря своим уникальным электронным свойствам и их связи со структурой соединений. Кристаллическая структура этих соединений (ион-радикальных солей) представляет собой чередующиеся слои катионов и анионов. В зависимости от упаковки молекул в проводящих катионных слоях (α -, β -, λ -, θ -, κ -фазы), химического состава аниона и деталей взаимодействия между молекулами внутри слоя и между слоями соединения обнаруживают большое разнообразие электронных свойств: металлическое поведение в широкой спектральной области, сверхпроводимость (с наибольшей критической температурой $T_c = 12.3$ К при нормальном давлении), переходы металл-изолятор различных типов, гигантское магнетосопротивление, антиферромагнетизм (см., например, [1–3]). Характер-

ными особенностями этих молекулярных проводников являются: 1) взаимодействие электронов с внутримолекулярными колебаниями (ВМК), приводящее к образованию связанных электронно-колебательных состояний, и сильные электрон-электронные корреляции; 2) нестабильность электронной системы к образованию волн зарядовой или спиновой плотности. Возникновение последних связано с низкой размерностью электронной структуры в этих кристаллах и препятствует появлению сверхпроводящего состояния.

Наиболее стабильное металлическое состояние среди этих соединений наблюдается в солях на основе молекул bis(ethylenedioxy)tetrathiafulvalene (BEDO–TTF) [4–6] и bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene (BETS) [7–11] (рис. 1). В солях на основе BETS это определяется следующими факторами: во-первых, более сильным перекрыванием верхних занятых молекулярных орбиталей BETS в проводящих слоях кристаллов (по сравнению с солями BEDT–TTF) вследствие большего, чем у атома S (BEDT–TTF) радиуса атома Se (BETS), во-вторых,

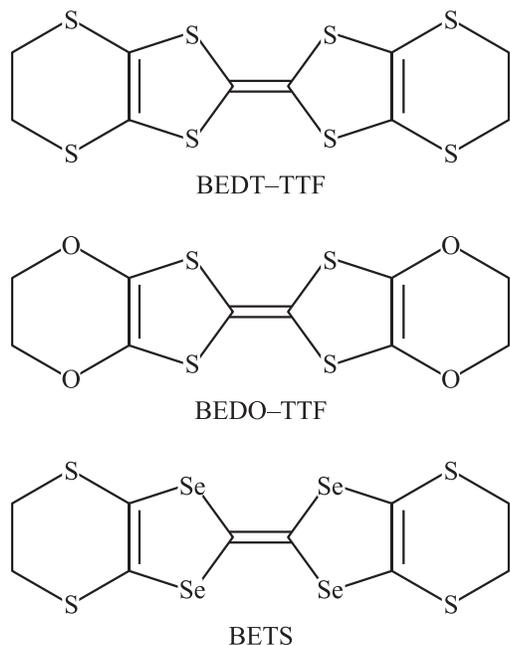


Рис. 1. Структурные формулы молекул bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene (BEDT-TTF), bis(ethylenedioxy)tetrathiafulvalene (BEDO-TTF) и bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene (BETS).

меньшим значением кулоновского отталкивания двух электронов на одной молекуле, что связано с меньшим различием между первым и вторым потенциалами ионизации у BETS (0.22 eV) по сравнению с BEDT-TTF (0.28 eV). Некоторые из солей BETS имеют сверхпроводящее основное состояние [12–15]. Соль λ -BETS₂FeCl₄ вследствие антиферромагнитного упорядочения спинов атомов железа в анионах и взаимодействия локализованных магнитных моментов с электронами проводимости в слоях BETS имеет изолирующее основное состояние [16,17]. Наблюдаемое разнообразие свойств солей на основе BETS и возможность управления ими путем изменения химической природы аниона вызывают существенный интерес к ним.

Недавно были синтезированы два новых молекулярных проводника на основе этой молекулы: κ -(BETS)₄Hg₃Cl₈ и κ -(BETS)₄Hg_{2.84}Br₈ [18,19]. Соль с Cl судя по характеру температурной зависимости сопротивления в интервале 295–32 K является металлом, при дальнейшем уменьшении T начинается небольшой плавный рост сопротивления [18]. Соль с Br — сверхпроводник с температурой перехода в сверхпроводящее состояние $T_c = 2$ K. Представляется интересным выяснить, в чем заключается различие в электронной структуре и электронных взаимодействиях у этих близких по химической и кристаллической структуре соединений.

Как известно, существенную информацию об электронной структуре, природе основного состояния и электронных взаимодействиях в квазидвумерных молекулярных проводниках на основе молекул

BEDT-TTF и BEDO-TTF дают оптические исследования (см., например [20–22]), а также опубликованные нами работы [23–26]. Оптические свойства солей на основе BETS изучались для κ -(BETS)₂FeCl₄ [10], α -(BETS)₂I₃ [27] и θ -(BETS)₄HgBr₄(C₆H₅Cl) [28]; для последней была обнаружена неустойчивость электронного металлического состояния, вызванная нестабильными структурными искажениями вдоль стопок молекул BETS.

В данной работе представлены исследования поляризованных спектров отражения и спектров оптической проводимости монокристаллов κ -(BETS)₄Hg₃Cl₈ и κ -(BETS)₄Hg_{2.84}Br₈ в спектральной области 700–6500 cm⁻¹ при температурах 300–15 K и в области 9000–40 000 cm⁻¹ при комнатной температуре с целью получения информации об особенностях электронной системы в этих соединениях и выяснения ее различий в металле и сверхпроводнике в исследуемом интервале температур.

2. Эксперимент

Исследованные кристаллы для обоих соединений представляют собой тонкие пластинки в виде не полностью ограненных ромбов с приблизительным размером 0.5 × 0.5 × 2 mm. Основные кристаллографические данные для κ -(BETS)₄Hg₃Cl₈ (далее BETS-Cl) [18]: моноклинная сингония, $a = 38.23(4)$ Å, $b = 8.694(6)$ Å, $c = 11.37(1)$ Å, $\beta = 106.55(9)^\circ$, $V = 3623.8$ Å³, $Z = 2$. Соответствующие данные, полученные нами для кристаллов κ -(BETS)₄Hg_{2.84}Br₈ (далее BETS-Br): моноклинная сингония, $a = 39.34$ Å, $b = 8.63$ Å, $c = 11.51$ Å, $\beta = 106.2^\circ$. Проводящие слои молекул BETS в обоих кристаллах ориентированы параллельно наиболее развитой грани (100) (bc). Молекулы BETS в проводящих слоях упакованы во взаимно перпендикулярные пары (BETS)₂⁺ (димеры) характерным для κ -фазы способом (см. вставку на рис. 2, *a*) [18,19].

Поляризованные спектры отражения $R(\omega)$ при нормальном падении света на наиболее развитую грань кристалла (100) измерены в области 700–6500 cm⁻¹ в интервале температур 300–15 K и в области 9000–40 000 cm⁻¹ только при комнатной температуре. Наибольшая анизотропия спектров отражения $R(\omega)$ в области 700–6500 cm⁻¹ наблюдалась в тех поляризациях, когда электрический вектор световой волны E направлен вдоль длинной и короткой диагоналей ромба. Ориентация кристаллов в поле световой волны показала, что для обоих кристаллов наибольшее отражение $R_{\max}(\omega)$ наблюдается в поляризации $E \parallel b$, минимальное отражение $R_{\min}(\omega)$ — в поляризации $E \parallel c$.

Техника эксперимента была описана нами ранее в [26,28]. Спектры оптической проводимости $\sigma(\omega)$ были получены из соответствующих спектров отражения по соотношениям Крамерса–Кронига. Для экстраполяции в область высоких частот были использованы полученные нами в области 9000–40 000 cm⁻¹ спектры $R(\omega)$.

3. Результаты

3.1. κ -(BETS)₄Hg_{2.84}Br₈. На рис. 2, *a* и *b* представлены спектры $R(\omega)$ (*a*) и $\sigma(\omega)$ (*b*) сверхпроводника BETS-Br для наиболее развитой проводящей грани кристалла (100) в спектральной области 700–6000 cm^{-1} при поляризации $\mathbf{E} \parallel b$ в температурном интервале 300–15 К. На рис. 3, *a* и *b* приведены аналогичные данные для поляризации $\mathbf{E} \parallel c$. Из этих рисунков видно, что спектры $R(\omega)$ и $\sigma(\omega)$ для двух представленных поляризаций существенно отличаются от друдевского („металлического“) вида спектров. Это отличие, как обнаружено ранее, является типичным для всех солей BEDT-TTF κ -фазы: как для проводников, так и для сверхпроводников (см. например, [21–25]). С другой стороны, в отличие от солей BEDT-TTF κ -фазы, для которых оптическая анизотропия в проводящей плоскости мала, κ -BETS-Br обнаруживает заметную оптическую анизотропию: спектры в поляризациях $\mathbf{E} \parallel b$ и $\mathbf{E} \parallel c$ заметно различаются.

В поляризации $\mathbf{E} \parallel b$ спектры $R(\omega)$ качественно подобны спектрам солей BEDT-TTF κ -фазы. Это сходство увеличивается при понижении температуры: в области 3000–4000 cm^{-1} появляется широкий макси-

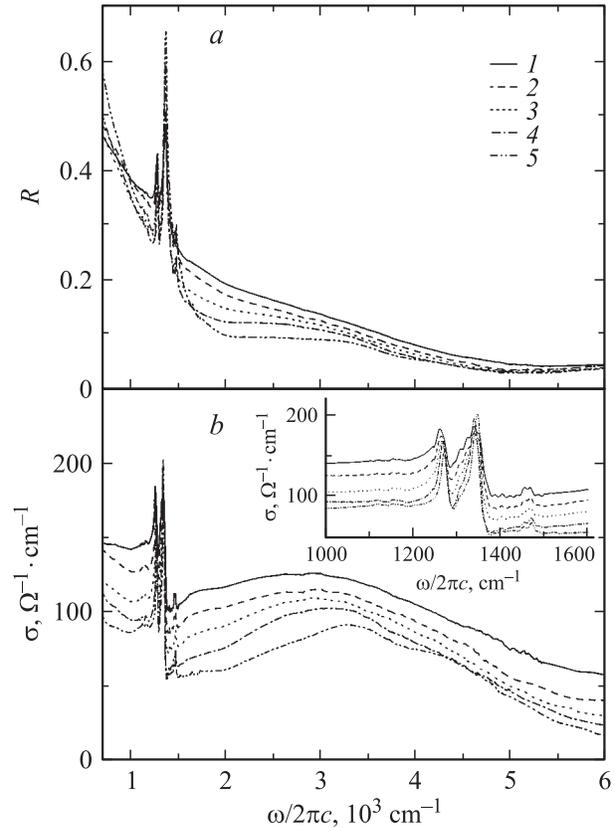


Рис. 3. Спектры отражения (*a*) и оптической проводимости (*b*) сверхпроводника κ -(BETS)₄Hg_{2.84}Br₈ в поляризации $\mathbf{E} \parallel c$ при $T = 300$ (1), 200 (2), 150 (3), 80 (4), 15 К (5). На вставке — спектры оптической проводимости в области частот ЭКВ.

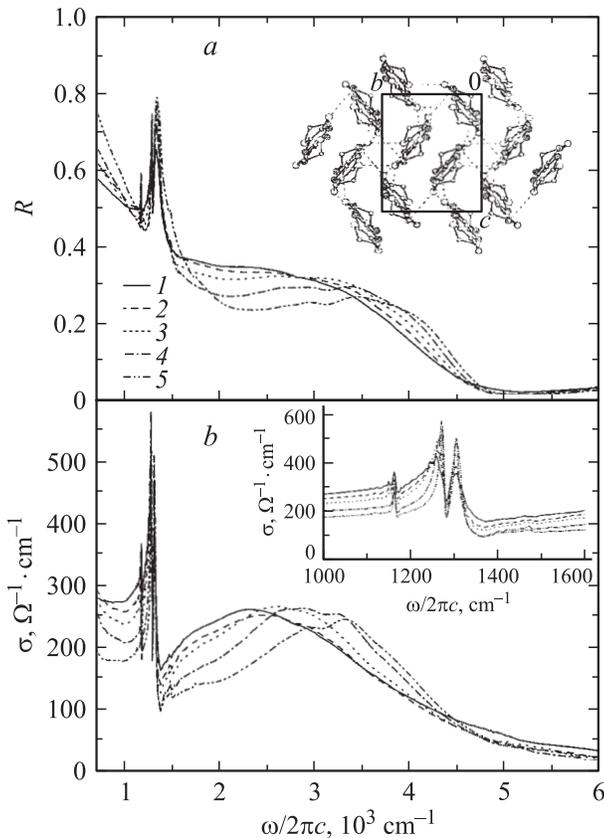


Рис. 2. Спектры отражения (*a*) и оптической проводимости (*b*) сверхпроводника κ -(BETS)₄Hg_{2.84}Br₈ в поляризации $\mathbf{E} \parallel b$ при $T = 300$ (1), 200 (2), 150 (3), 80 (4), 15 К (5). На вставках: *a* — структура проводящего слоя BETS₂⁺, *b* — спектры оптической проводимости в области частот ЭКВ.

мум, который слегка сдвигается в сторону высоких частот при понижении температуры; в области низких частот 700–1000 cm^{-1} наблюдается увеличение R с уменьшением частоты, характерное для металлов (когда $T = 15$ К, $R = 0.7$ при 700 cm^{-1}). На этом фоне электронного отражения наблюдаются интенсивные колебательные особенности на частотах 1330, 1220 и 1165 cm^{-1} , обусловленные электронно-колебательным взаимодействием (ЭКВ), присущим молекулярным проводникам, как это было отмечено нами во Введении.

В поляризации $\mathbf{E} \parallel c$ спектры $R(\omega)$ имеют несколько другой характер: слабое отражение ($R = 0.05$ – 0.13 в диапазоне 6000–3000 cm^{-1}) постепенно увеличивается с уменьшением частоты до значения $R = 0.5$ при 700 cm^{-1} . При понижении температуры R уменьшается почти во всем измеренном частотном диапазоне; в области 2000–3000 cm^{-1} образуется плато; при низких частотах (1000–700 cm^{-1}) R увеличивается при понижении температуры от 150 до 15 К, что также напоминает металлический характер. Две колебательные особенности наблюдаются на частотах 1360 и 1277 cm^{-1} .

В спектрах $\sigma(\omega)$ в обеих поляризациях имеет место очень широкий электронный максимум в области 2000–3000 cm^{-1} ($\mathbf{E} \parallel b$) и 2000–4000 cm^{-1} ($\mathbf{E} \parallel c$), ко-

торый также является характерным для спектров всех солей BEDT-TTF κ -фазы (см., например, [21,22]). Из рис. 2 и 3 видно, что при понижении температуры электронный максимум несколько сдвигается к более высоким частотам (до $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$) и при 80 и 15 К имеет дублетный характер. Интенсивность и ширина максимума в поляризациях $\mathbf{E} \parallel b$ и $\mathbf{E} \parallel c$ различаются значительно больше, чем это имеет место для солей BEDT-TTF. Подобное различие максимума в спектрах $\sigma(\omega)$ наблюдалось также для κ -(BETS) $_2$ FeCl $_4$ [10].

Интенсивные электронно-колебательные особенности в спектрах $\sigma(\omega)$ ($\mathbf{E} \parallel b$) наблюдаются на частотах 1304, 1260, 1164 cm^{-1} , а в спектрах ($\mathbf{E} \parallel c$) — на частотах 1347 и 1265 cm^{-1} . При понижении температуры колебательные полосы значительно сужаются, полоса при 1260 cm^{-1} ($\mathbf{E} \parallel b$) испытывает небольшой высокочастотный сдвиг (+15 cm^{-1}).

3.2. κ -(BETS) $_4$ Hg $_3$ Cl $_8$. На рис. 4 и 5, *a* и *b* представлены спектры $R(\omega)$ и $\sigma(\omega)$ металла BETS-Cl для тех же условий поляризации и в том же температурном интервале. Из этих рисунков видно, что спектры также отличаются от „древеского“ и проявляют заметную анизотропию. При 300 К спектры обеих солей качественно близки, в спектре $\sigma(\omega)$ для $\mathbf{E} \parallel b$ имеется широкий максимум в средней ИК-области (2000–3000 cm^{-1}).

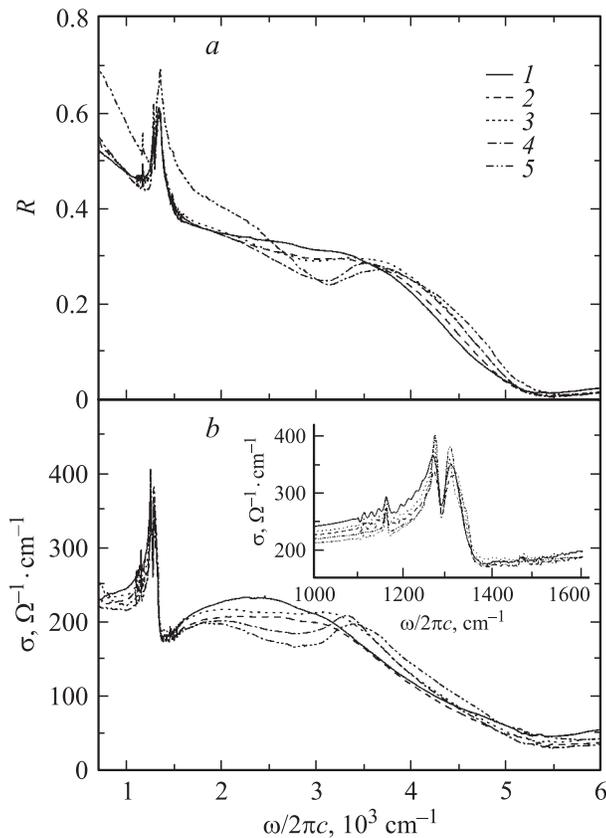


Рис. 4. Спектры отражения (*a*) и оптической проводимости (*b*) металла κ -(BETS) $_4$ Hg $_3$ Cl $_8$ в поляризации $\mathbf{E} \parallel b$ при $T = 300$ (1), 200 (2), 150 (3), 80 (4), 15 К (5). На вставке — спектры оптической проводимости в области частот ЭКВ.

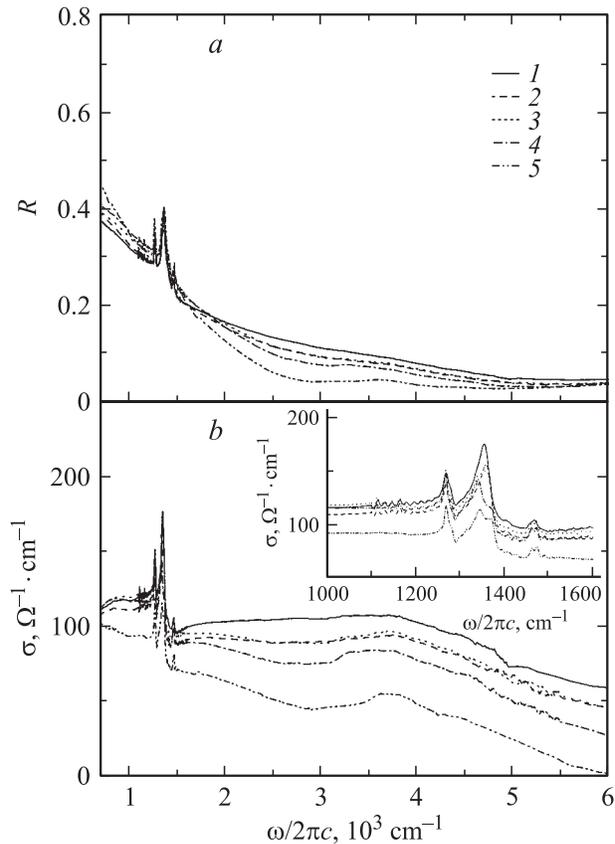


Рис. 5. Спектры отражения (*a*) и оптической проводимости (*b*) металла κ -(BETS) $_4$ Hg $_3$ Cl $_8$ в поляризации $\mathbf{E} \parallel c$ при $T = 300$ (1), 200 (2), 150 (3), 80 (4), 15 К (5). На вставке — спектры оптической проводимости в области частот ЭКВ.

Однако при понижении температуры изменения, наблюдаемые в спектрах BETS-Cl, существенно отличаются от соответствующих изменений в спектрах BETS-Br: при $T < 150$ К широкий максимум при 2000–3000 cm^{-1} в спектрах $\sigma(\omega)$ для $\mathbf{E} \parallel b$ расщепляется на две широкие полосы при 1900 и 3500 cm^{-1} . Для $\mathbf{E} \parallel c$ интенсивность широкого ИК-максимума при низких температурах значительно уменьшается, при этом также становится заметным его расщепление. На низких частотах 1000–700 cm^{-1} при 15 К намечается некоторое увеличение σ при уменьшении частоты в соответствии с древевским увеличением R .

Электронно-колебательные особенности в спектрах $R(\omega)$ для $\mathbf{E} \parallel b$ наблюдаются при 1340, 1280, 1165 cm^{-1} ; для $\mathbf{E} \parallel c$ — при 1340 и 1280 cm^{-1} .

В спектрах $\sigma(\omega)$ для $\mathbf{E} \parallel b$ данные особенности наблюдаются при 1308, 1268 и 1165 cm^{-1} , для $\mathbf{E} \parallel c$ — при 1357 и 1272 cm^{-1} . При $T < 150$ К происходит расщепление электронно-колебательных особенностей при 1308 cm^{-1} ($\mathbf{E} \parallel b$) и 1357 cm^{-1} ($\mathbf{E} \parallel c$) на две компоненты (1306 и 1321 cm^{-1} ($\mathbf{E} \parallel b$); 1346 и 1374 cm^{-1} ($\mathbf{E} \parallel c$)) наряду с расщеплением электронного максимума при 2000–3000 cm^{-1} .

4. Обсуждение результатов

4.1. Электронные явления. Наличие широкого максимума в средней ИК-области (вблизи 2200 и 3500 cm^{-1} в зависимости от поляризации) и возрастание проводимости с уменьшением частоты при низких частотах ($< 800 \text{cm}^{-1}$) и низкой температуре ($< 50 \text{K}$) являются характерными особенностями спектров оптической проводимости молекулярных проводников κ -фазы на основе молекулы BEDT-TTF [21,22,29]. Представленные нами на рис. 2 и 3 спектры, а также данные [10] свидетельствуют о том, что аналогичный максимум в средней ИК-области наблюдается и в спектрах проводников κ -фазы на основе молекулы BETS. Однако спектры последних сильно анизотропны, так что указанный максимум существенно различается по интенсивности и ширине для двух главных направлений в проводящей плоскости кристаллов.

Как отмечалось в [18], главное различие в структуре проводящих слоев в солях κ -фазы на основе молекулы BEDT-TTF и BETS заключается в том, что внутри димера (BEDT-TTF) $_2^+$ отсутствуют укороченные S...S-контакты, в то время как внутри димера (BETS) $_2^+$ имеются укороченные Se...Se-контакты (по сравнению с ван-дер-ваальсовыми). Указанное различие, вероятно, и является причиной большей анизотропии спектров в ИК-области у этих солей. С этой же причиной можно связать, по-видимому, и более высокую оптическую проводимость при низких частотах (ниже 1000 cm^{-1}) вблизи комнатной температуры у исследованных нами солей BETS (по сравнению с оптической проводимостью их структурных аналогов на основе BEDT-TTF [22]).

В литературе рассматриваются следующие возможные причины происхождения максимума в средней ИК-области спектра (для сверхпроводника κ -(BEDT-TTF) $_2\text{Cu}(\text{SCN})_2$).

1) Максимум возникает вследствие электронных переходов между нижними заполненными зонами ниже уровня Ферми и верхней незаполненной зоной в электронной структуре этих соединений (на которые накладываются внутризонные электронные переходы в верхней зоне, определяющие низкочастотную часть спектров [21]).

2) С молекулярной точки зрения предполагается, что максимум обусловлен переносом заряда между димерами [22].

3) В [30] максимум объясняют поглощением локализованными поляронами малого радиуса, которые образуются вследствие сильного взаимодействия электронов с внутримолекулярными колебаниями (металлическое поведение при низкой температуре объясняется в рамках модели когерентного движения поляронов большого радиуса).

Хотя эти случаи имеют реальное физическое обоснование, они не учитывают сильные электронные корреляции, свойственные низкоразмерным молекулярным проводникам (см., например, [31]), и не позволяют

описать спектры $R(\omega)$ и $\sigma(\omega)$ с учетом электронно-колебательных особенностей.

Для описания оптических спектров низкоразмерных молекулярных проводников, учитывающих ЭКВ, главным образом использовались два альтернативных приближения: теория „фазовых фононов“ [32] и „кластерные“ модели [31]. Первая теория предполагает, что электроны делокализованы, а электронные корреляции могут быть приняты во внимание только в приближении среднего поля. В кластерном приближении, предложенном для молекулярных проводников κ -фазы в [24], наиболее простая модель проводящего слоя представляет собой два ортогональных димера (BETS) $_2^+$ с двумя дырками на внешних молекулярных орбиталях BETS (см., вставку на рис. 6, b). Модель рассматривает электронные корреляции в приближении Хаббарда и учитывает взаимодействие электронов с внутримолекулярными колебаниями.

Для количественного описания полученных нами спектров $R(\omega)$ и $\sigma(\omega)$ BETS-Br в исследованной спектральной области (700–6500 cm^{-1}) мы использовали комбинацию этих теорий, подобно тому как это было сделано нами ранее для описания оптических свойств молекулярного сверхпроводника κ -(BEDT-TTF) $_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ [33]. Однако делокализованные электроны были описаны нами простой моделью Друде: $\varepsilon = \varepsilon_\infty - \omega_p^2/(\omega^2 + i\Gamma_D\omega)$, поскольку применение теории „фазовых фононов“ для этой цели не дало удовлетворительного описания экспериментального спектра.

В кластерном приближении модель учитывает кулоновское отталкивание U двух электронов (дырок) на одной молекуле и интегралы переноса между молекулами BETS внутри димера t и между молекулами на соседних димерах t' (вставка на рис. 6, b). Модель допускает также предельный случай $U \rightarrow \infty$ (два электрона (дырки) не могут занимать одну и ту же молекулу) [25] и описывается уравнениями (1)–(6) [24]:

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

где первые два члена относятся соответственно к электронам (дыркам) и внутримолекулярным колебаниям каждой молекулы в отсутствие ЭКВ, третий член описывает ЭКВ в линейном приближении, где $g_{\alpha,i}$ — константы ЭКВ электронной плотности дырок n_i на молекуле i и моды α колебаний (A_g) этой молекулы с безразмерной координатой $Q_{\alpha,i}$. Последний член представляет энергию взаимодействия электрического дипольного момента \mathbf{p} тетрамера, наведенного смещением электронной плотности дырок во внешнем электрическом поле \mathbf{E} . В предельном случае $U \rightarrow \infty$ две частицы не могут занимать одну и ту же молекулярную орбиталь и электронный гамильтониан тетрамера упрощается

$$H_e = -t(c_1^+ c_2 + c_3^+ c_4 + \text{h.c.}) - t'(c_2^+ c_3 + c_2^+ c_4 + \text{h.c.}) \quad (2)$$

(где $c_i^+(c_i)$ — оператор рождения (уничтожения) дырки на молекуле i) и допускает аналитическое решение.

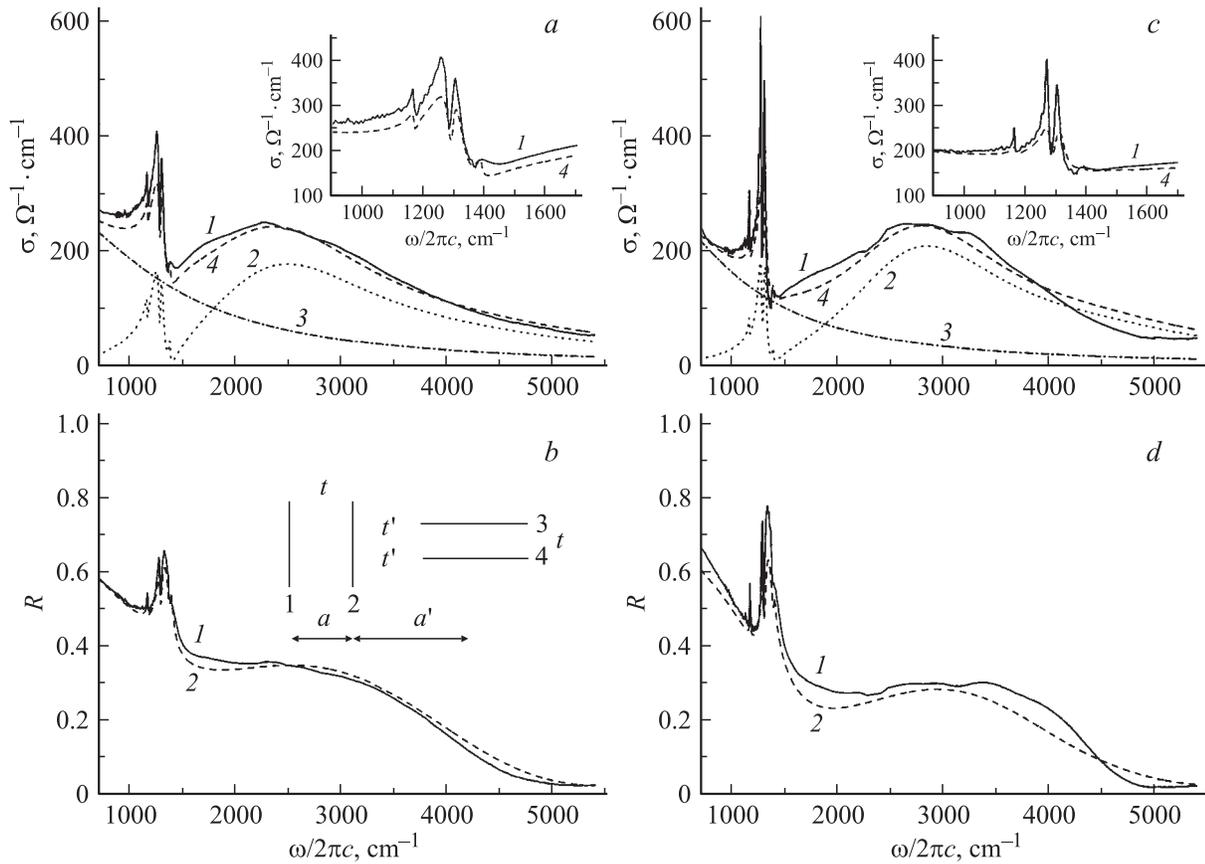


Рис. 6. Теоретические и экспериментальные спектры $\sigma(\omega)$ и $R(\omega)$ сверхпроводника κ -(BETS) $_4$ Hg $_{2.84}$ Br $_8$ для $\mathbf{E} \parallel b$ при 300 и 80 К. *a)* Экспериментальный спектр $\sigma(\omega)$ при 300 К (1) и расчетная зависимость $\sigma(\omega)$, построенная на основании „кластерной“ модели с параметрами $t = 1570 \text{ cm}^{-1}$ (0.195 eV), $t'/t = 0.45$, $\Gamma_{21} = \Gamma_{51} = 2280 \text{ cm}^{-1}$, $g_3 = 550 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_3(A_g)$), $g_5 = 100 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_5(A_g)$), $g_7 = 60 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_7(A_g)$), $\gamma_{3,5,7} = 10 \text{ cm}^{-1}$, $a = 3.52 \text{ \AA}$, $a'/a = 1.17$, $N = 5.5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (2). Частоты ν_3, ν_5, ν_7 приведены в таблице. 3 — расчетная зависимость, полученная по формуле Друде при $\epsilon_\infty = 3$, $\omega_p = 4832 \text{ cm}^{-1}$, $\Gamma_D = 1260 \text{ cm}^{-1}$. 4 — суммарный расчетный спектр. На вставке — $\sigma(\omega)$ в области частот ЭКВ. *b)* Экспериментальный спектр $R(\omega)$ при 300 К (1) и расчетный спектр $R(\omega)$, полученный по приведенным в подписи к части *a* параметрам (2). На вставке — модель тетрамера, используемая в расчетах. *c)* Экспериментальный спектр $\sigma(\omega)$ при 80 К (1) и расчетная зависимость $\sigma(\omega)$, построенная на основании „кластерной“ модели с параметрами $t = 1740 \text{ cm}^{-1}$ (0.216 eV), $t'/t = 0.36$, $\Gamma_{21} = \Gamma_{51} = 1980 \text{ cm}^{-1}$, остальные параметры аналогичны приведенным в подписи к части *a* (2). 3 — расчетная зависимость, полученная по формуле Друде при $\epsilon_\infty = 3$, $\omega_p = 4416 \text{ cm}^{-1}$, $\Gamma_D = 990 \text{ cm}^{-1}$. 4 — суммарный расчетный спектр. На вставке — $\sigma(\omega)$ в области частот ЭКВ. *d)* Экспериментальный спектр $R(\omega)$ при 80 К (1) и расчетный спектр $R(\omega)$, полученный по приведенным в подписи к части *c* параметрам (2). Для $\mathbf{E} \parallel c$ при 300 К получены следующие параметры: $t = 1720 \text{ cm}^{-1}$, $t'/t = 0.26$, $\Gamma_{21} = \Gamma_{51} = 3859 \text{ cm}^{-1}$, $\epsilon_\infty = 3$, $\omega_p = 3550 \text{ cm}^{-1}$, $\Gamma_D = 1200 \text{ cm}^{-1}$.

Комплексная проводимость кристалла κ -фазы определяется выражением

$$\sigma_{\text{tetra}}(\omega) = -i\omega N(\mathbf{p}, [\mathbf{I} - \mathbf{X} \cdot \text{diag} \mathbf{D}]^{-1} \cdot \mathbf{X} \cdot \mathbf{p}), \quad (3)$$

$$\mathbf{p} = \begin{pmatrix} 2(a + a') \\ ea \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (4)$$

N — концентрация тетрамеров, a и a' — расстояния между молекулами BETS внутри димера и между димерами, \mathbf{I} — унитарная матрица, $\text{diag} \mathbf{D}$ — диагональная матрица с компонентами

$$D_i(\omega) = \sum_a \frac{2g_{a,i}^2 \omega_{a,i}}{\omega_{a,i}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_{a,i}}, \quad (5)$$

χ — матрица электронных поляризуемостей с элементами

$$\chi_{ij} = \sum_\beta \frac{\langle 1|n_i|\beta\rangle \langle \beta|n_j|1\rangle 2\omega_{\beta 1}}{\omega_{\beta 1}^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_\beta}. \quad (6)$$

В равенстве (5) $\omega_{a,i}$ и $\gamma_{a,i}$ — частота и коэффициент затухания α -моды A_g -ВМК, в равенстве (6) Γ_β — феноменологический коэффициент затухания электронного возбуждения с переносом заряда с энергией $\omega_{\beta 1} = E_\beta - E_1$; E_β и $|\beta\rangle$ — собственные величины и собственные функции электронного гамильтониана H_e в равенстве (1); $\beta = 1$ обозначает основное состояние.

Согласно [25], вклад в $\sigma(\omega)$ вносят два разрешенных перехода: ω_{21} и ω_{51} .

Особенности электронно-колебательного взаимодействия и их отнесение

Частоты особенностей ЭКВ в $\sigma(\omega)$, cm^{-1}				Частоты колебаний (cm^{-1}) BETS ⁰ и BEDT-TTF ⁰ и их отнесение [10]		
κ -(BETS) ₄ Hg _{2.84} Br ₈		κ -(BETS) ₄ Hg ₃ Cl ₈				
$\mathbf{E} \parallel b$	$\mathbf{E} \parallel c$	$\mathbf{E} \parallel b$	$\mathbf{E} \parallel c$			
1304	1341	1308	1356	1493	$\nu_3(A_g)$	$\nu(\text{C}=\text{C})^*$
1260	1263	1268	1272	1282	$\nu_5(A_g)$	$\nu(\text{C}-\text{C})^{**}$
1164	—	1165	—	1195	$\nu_7(A_g)$	$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{H})^{***}$

* Валентные колебания центральной и кольцевых С=С-связей.

** Валентные колебания С-С-связей в этиленовых группах.

*** Изгибные колебания С-С-Н-связей BEDT-TTF⁰ (для симметрии D_2) [37].

Полная проводимость кристалла определялась по формуле

$$\sigma(\omega) = \sigma_{\text{tetra}} + \sigma_{\text{Drude}} \quad (7)$$

На рис. 6 представлены расчетные и экспериментальные спектры $\sigma(\omega)$ и $R(\omega)$ сверхпроводника BETS-Br для $\mathbf{E} \parallel b$ при 300 и 80 К; полученные подгоночные параметры приведены в подписи к рисунку. Видно, что предложенная комбинированная модель удовлетворительно описывает экспериментальные спектры, включая область ЭКВ, и указывает на наличие двух групп электронов в исследованных молекулярных проводниках: делокализованных в проводящей плоскости и локализованных на двух ортогональных димерах (аналогично [33]). При понижении температуры сверхпроводника увеличивается интеграл переноса между молекулами BETS внутри димера (t), в то время как отношение t'/t несколько уменьшается. На этом основании мы предполагаем, что сдвиг максимума в экспериментальных спектрах $\sigma(\omega)$ в средней ИК-области в сторону высоких частот (рис. 2, b), наблюдаемый также и для солей BEDT-TTF κ -фазы при понижении температуры, указывает на то, что основной причиной происхождения этого максимума в спектрах является перенос заряда между молекулами внутри димера.

Как отмечалось выше, изменения, наблюдаемые при понижении температуры в спектрах металла BETS-Cl, существенно отличаются от изменений в спектрах сверхпроводника. Ращепление электронного максимума в спектрах $\sigma(\omega)$ при 2000–3000 cm^{-1} на две широкие полосы (1900 и 3500 cm^{-1}), сопровождаемое расщеплением электронно-колебательных особенностей при 1308 cm^{-1} ($\mathbf{E} \parallel b$) и 1356 cm^{-1} ($\mathbf{E} \parallel c$) ($\nu_3(A_g)$, см. далее) при $T < 150$ К на две компоненты, указывает на изменение электронной структуры и ее симметрии при низких T , которое и препятствует, по-видимому, возникновению сверхпроводимости в этом молекулярном металле.

Изменение электронной структуры может быть связано с изменениями в кристаллической решетке. Например, в близком по структуре органическом сверхпроводнике (BEDT-TTF)₄Hg_{2.84}Br₈ при низкой температуре подрешетка Hg обнаруживает переход, при котором колонки Hg постепенно сдвигаются в направлении, парал-

лельном оси колонки [34], однако этот переход не препятствует появлению сверхпроводимости. Другой причиной изменения электронной структуры BETS-Cl при понижении T может быть перераспределение зарядов, локализованных на димерах (BETS)₂⁺ или тетрамерах (BETS)₄⁺², вследствие взаимодействия их на соседних молекулах, которое не учитывается в работах [24,25]. Кулоновское взаимодействие зарядов, локализованных на ближайших соседях, приводящее к их определенному упорядочению в решетке, рассматривается, в частности, в работе [35].

4.2. Колебательные особенности. Отнесение электронно-колебательных особенностей в спектрах было проведено нами аналогично [28] на основании спектров комбинационного рассеяния (КР) нейтральной молекулы BETS⁰ [10], а также соответствующих данных для солей BEDT-TTF [36,37] (см. таблицу).

Интенсивные полосы в спектрах $\sigma(\omega)$ BETS-Br при 1304 cm^{-1} ($\mathbf{E} \parallel b$) и 1341 cm^{-1} ($\mathbf{E} \parallel c$) и в спектрах $\sigma(\omega)$ BETS-Cl при 1308 cm^{-1} ($\mathbf{E} \parallel b$) и 1356 cm^{-1} ($\mathbf{E} \parallel c$) обусловлены взаимодействием электронов с валентными колебаниями центральной и кольцевых С=С-связей, мода $\nu_3(A_g)$ BETS⁰ (1493 cm^{-1}). Низкочастотный сдвиг этой особенности объясняется сдвигом частоты $\nu_3(A_g)$ при ионизации молекулы, а также соответствующим сдвигом, вызванным электронно-колебательным взаимодействием, как это наблюдалось ранее для солей BEDT-TTF [36]. (Следует отметить, что оптически активные колебания у молекулы BETS в области 1350–1390 cm^{-1} отсутствуют). Полосы при 1260 cm^{-1} ($\mathbf{E} \parallel b$) и 1263 cm^{-1} ($\mathbf{E} \parallel c$) для BETS-Br и при 1268 и 1272 cm^{-1} для BETS-Cl обусловлены взаимодействием электронов с валентными колебаниями С-С-связей в этиленовых группах, мода $\nu_5(A_g)$ BETS⁰ (1282 cm^{-1}). Более слабую полосу при 1165 cm^{-1} , имеющуюся в спектрах обеих солей только в поляризации $\mathbf{E} \parallel b$, мы относим к моде $\nu_7(A_g)$ (1195 cm^{-1} , изгибные колебания С-С-Н-связей), которая наблюдалась в КР-спектрах солей BEDT-TTF, а также получена на основании расчета для D_2 -симметрии этой молекулы. Менее вероятно, что эта полоса относится к колебанию симметрии B_{2g} , проявляющемуся в КР-спектрах BETS⁰ при 1173 cm^{-1} [10], поскольку B_g -колебания обычно не взаимодействуют с электронной системой.

Необходимо отметить большое расхождение для частоты колебательной особенности, связанной с модой $\nu_3(A_g)$, для поляризации $\mathbf{E} \parallel b$ и $\mathbf{E} \parallel c$: 37 и 48 cm^{-1} для BETS-Br и BETS-Cl соответственно. Мы полагаем, что это различие связано с большой анизотропией электронной полосы (максимумы в ИК-области) и указывает на сильное ЭКВ с модой $\nu_3(A_g)$. Это различие значительно больше наблюдаемого в спектрах θ -(BETS) $_4$ HgBr $_4$ (C $_6$ H $_5$ Cl) (3 cm^{-1} в спектрах $R(\omega)$), где анизотропия электронной системы очень мала [28]. Вид особенностей ЭКВ в спектрах $\sigma(\omega)$ κ -BETS-Br, κ -BETS-Cl и θ -(BETS) $_4$ HgBr $_4$ (C $_4$ H $_5$ Cl) также различен: интенсивные полосы на низкочастотном краю электронной полосы для солей κ -фазы и провалы в электронном спектре для θ -фазы. Это различие определяется существенным расхождением электронных спектров солей κ - и θ -фаз, а также тем, что у θ -фазы особенности ЭКВ находятся практически в центре электронной полосы, а у солей κ -фазы — на ее низкочастотном краю.

Как указывалось выше, у металла BETS-Cl при $T < 150 \text{ K}$ наблюдается расщепление электронно-колебательных особенностей $\nu_3(A_g)$ (при 1308 cm^{-1} ($\mathbf{E} \parallel b$) и 1357 cm^{-1} ($\mathbf{E} \parallel c$)) на две компоненты наряду с расщеплением электронного максимума при $2000\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$.

5. Заключение

Таким образом, в настоящей работе проведены сравнительные оптические исследования в спектральной области $700\text{--}6500 \text{ cm}^{-1}$ при температурах $300\text{--}15 \text{ K}$ в поляризованном свете двух новых изоструктурных органических проводников на основе молекулы BETS, различающихся природой основного состояния: сверхпроводника κ -BETS $_4$ Hg $_{2.84}$ Br $_8$ ($T_c = 2 \text{ K}$) и металла κ -BETS $_4$ Hg $_3$ Cl $_8$, переходящего в диэлектрическое состояние при 35 K . Показано, что спектры отражения $R(\omega)$ и оптической проводимости $\sigma(\omega)$ при комнатной температуре почти одинаковы для обоих соединений и отличаются от характерного для металлов друдевского спектра. Обсуждена природа наблюдаемого отличия и дано количественное описание спектров $\sigma(\omega)$ на основе комбинирования „кластерной“ модели, учитывающей электрон-электронные корреляции в приближении Хаббарда, и модели Друде, которое указывает на наличие двух групп электронов в исследованных молекулярных проводниках: делокализованных в проводящей плоскости кристалла (bc) и локализованных на двух ортогональных димерах. Для κ -BETS $_4$ Hg $_{2.84}$ Br $_8$ определены параметры теории, в том числе интегралы переноса электрона между молекулами внутри димера и между димерами: для $T = 300 \text{ K}$ $t = 0.195 \text{ eV}$, $t'/t = 0.45$ ($\mathbf{E} \parallel b$), $t = 0.21 \text{ eV}$, $t'/t = 0.26$ ($\mathbf{E} \parallel c$); для 80 K $t = 0.216 \text{ eV}$, $t'/t = 0.36$ ($\mathbf{E} \parallel b$). Сделан вывод, что широкий электронный максимум, наблюдаемый в спектрах исследованных кристаллов в области $2000\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$, обусловлен главным образом переносом заряда между молекулами внутри

димера. По-видимому, тот вывод можно отнести и к другим солям κ -фазы. Впервые обнаружена более существенная анизотропия спектров в проводящей плоскости кристаллов (чем у родственных солей κ -фазы на основе молекулы BEDT-TTF), которая обусловлена, по-видимому, различием межмолекулярных расстояний в димерах соответствующих молекул в кристаллической структуре.

Обнаружено фундаментальное различие в изменении спектров $R(\omega)$ и $\sigma(\omega)$ при понижении температуры у сверхпроводника и металла, имеющего переход в диэлектрическое состояние. В спектрах металла (κ -BETS $_4$ Hg $_3$ Cl $_8$) при понижении температуры до 150 K наблюдается расщепление широкого электронного максимума в области $2000\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$ на две полосы, которое сопровождается расщеплением электронно-колебательной особенности, обусловленной взаимодействием электронов с внутримолекулярными колебаниями BETS $_0$ $\nu_3(A_g)$. Наблюдаемые изменения указывают на существенную перестройку электронной структуры, приводящую к переходу в диэлектрическое состояние при дальнейшем понижении температуры (до 35 K) и препятствующую появлению сверхпроводимости.

Авторы выражают глубокую благодарность Н.Ф. Картенко и А.С. Колосовой за определение параметров элементарной ячейки сверхпроводника κ -BETS $_4$ Hg $_{2.84}$ Br $_8$ и помощь в ориентации кристаллов в поле световой волны, В.М. Ярцеву за ценные замечания и полезные обсуждения результатов работы.

Список литературы

- [1] T. Ishiguro, K. Yamaji, G. Saito. Organic Superconductors. 2nd ed. Springer-Verlag, Berlin (1998).
- [2] G. Saito, A. Otsuka, A.A. Zakhidov. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **284**, 3 (1996).
- [3] H. Kobayashi, H. Akutsu, H. Tanaka, A. Kobayashi, M. Tokumoto, L. Borssard, P. Cassoux. Synth. Met. **102**, 1654 (1999).
- [4] F. Wudl, H. Yamochi, T. Suzuki, H. Isotalo, C. Fite, H. Kasmai, K. Liou, G. Srdanov, P. Coppens, K. Maly, A. Frost-Jensen. J. Am. Chem. Soc. **118**, 2461 (1990).
- [5] H. Yamochi, T. Nakamura, G. Saito, T. Kikuchi, S. Sato, K. Nozava, M. Kinoshita, T. Sugano, F. Wudl. Synth. Met. **41–43**, 1741 (1991).
- [6] S. Horiuchi, H. Yamochi, G. Saito, K. Sakaguchi, M. Kusunoki. J. Am. Chem. Soc. **118**, 8604 (1996).
- [7] T. Naito, A. Miyamoto, H. Kobayashi, R. Kato, A. Kobayashi. Chem. Lett. 1945 (1991).
- [8] A. Kobayashi, R. Kato, T. Naito, H. Kobayashi. Synth. Met. **55–57**, 2078 (1993).
- [9] 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. Met. **123**, 149 (2001).
- [10] I. Olejniczak, A. Graja, N.D. Kushch, P. Cassoux, H. Kobayashi. J. Phys. I (France) **6**, 1631 (1996).
- [11] B.Zn. Narymbetov, N.D. Kushch, L.V. Zorina, S.S. Khasanov, R.P. Shibaeva, T.G. Togonidze, A.E. Kovalev, M.V. Kartsovnik, L.I. Buravov, E.B. Yagubskii, E. Canadell, A. Kobayashi, H. Kobayashi. Eur. Phys. J. B **5**, 179 (1998).

- [12] H. Kobayashi, T. Udagawa, H. Tomita, K. Bun, T. Naito, A. Kobayashi. *Chem. Lett.* 1559 (1993).
- [13] L.K. Montgomery, T. Burgin, J.C. Huffman, J. Ren, M.-H. Whangbo. *Physica C* **219**, 490 (1994).
- [14] H. Kobayashi, H. Tomita, T. Naito, H. Tanaka, A. Kobayashi, T. Saito. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1225 (1995).
- [15] H. Kobayashi, H. Tomita, T. Naito, A. Kobayashi, F. Sakai, T. Watanabe, P. Cassoux. *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 368 (1996).
- [16] Chisa Hotta, Hidetoshi Fukuyama. *Synth. Met.* **120**, 895 (2001).
- [17] H. Tanaka, T. Adachi, E. Ojima, H. Fujiwara, K. Kato, H. Kobayashi, A. Kobayashi, P. Cassoux. *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 11 243 (1999).
- [18] E.I. Zhilyaeva, O.A. Bogdanova, V.V. Gritsenko, O.A. Dyachenko, R.B. Lyubovskii, K.V. Van, A. Kobayashi, H. Kobayashi, R.N. Lyubovskaya. *Synth. Met.* **139**, 2, 535 (2003).
- [19] E. Zhilyaeva, O. Bogdanova, R. Lyubovskaya, R. Lyubovskii, J. Perenboom, S. Konovalikhin, G. Shilov, A. Kobayashi, H. Kobayashi. *Synth. Met.* **120**, 1089 (2001).
- [20] C.S. Jacobsen, D.B. Tanner, J.M. Williams, U. Geiser, H.H. Wang. *Phys. Rev. B* **35**, 9605 (1987).
- [21] K. Kornelsen, J.E. Eldridge, H.H. Wang, J.M. Williams. *Phys. Rev. B* **44**, 5235 (1991).
- [22] K. Kornelsen, J.E. Eldridge, C.C. Homes, H.H. Wang, J.M. Williams. *Solid State Commun.* **72**, 475 (1989).
- [23] R.M. Vlasova, S.Ya. Prieв, V.N. Semkin, R.N. Lyubovskaya, E.I. Zhilyaeva, E.B. Yagubskii, V.M. Yartsev. *Synth. Met.* **48**, 129 (1992).
- [24] V.M. Yartsev, O.O. Drozdova, V.N. Semkin, R.M. Vlasova. *J. Phys. I (France)* **6**, 1673 (1996).
- [25] V.M. Yartsev, O.O. Drozdova, V.N. Semkin, R.M. Vlasova, R.N. Lyubovskaya. *Phys. Stat. Sol. (b)* **209**, 471 (1998).
- [26] N.V. Drichko, R.M. Vlasova, V.N. Semkin, O.A. Bogdanova, E.I. Zhilyaeva, R.N. Lyubovskaya, R.B. Lyubovskii, A. Graja. *Phys. Stat. Sol. (b)* **236**, 3, 668 (2003).
- [27] M. Inokuchi, H. Tajima, A. Kobayashi, T. Ohta, H. Kuroda, R. Kato, T. Naito, H. Kobayashi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **68**, 547 (1995).
- [28] P.M. Власова, Н.В. Дричко, Б.В. Петров, В.Н. Семкин, Е.И. Жильева, О.А. Богданова, Р.Н. Любковская, А. Грайя. *ФТТ* **44**, 1, 9 (2002).
- [29] K. Kornelsen, J.E. Eldridge, H.H. Wang, H.A. Charlier, J.M. Williams. *Solid State Commun.* **81**, 4, 343 (1992).
- [30] N.L. Wang, B.P. Clayman, H. Mori, S. Tanaka. *J. Phys.: Cond. Matter* **12**, 2867 (2000).
- [31] V.M. Yartsev. *Springer Proc. in Physics. Vol. 81. Materials and Measurements in Molecular Electronics / Ed. K. Kajimura, S. Kuroda. Springer-Verlag, Tokyo (1996). P. 189.*
- [32] M.J. Rice. *Phys. Rev. Lett.* **37**, 36 (1976).
- [33] B.V. Petrov, V.N. Semkin, R.M. Vlasova, V.M. Yartsev, N.D. Kushch, A. Graja. *Proc. of NATO Advanced Research Workshop on Molecular Low Dimensional and Nanostructured Materials for Advanced Applications. Poznan, Poland (2001). P. 259–261.*
- [34] R. Li, V. Petricek, G. Yang, P. Coppen, M. Naughton. *Chem. Mater.* **10**, 1521 (1998).
- [35] R. Citro, M. Marinaro. *Eur. Phys. J. B* **22**, 343 (2001).
- [36] J.E. Eldridge, Y. Xie, H.H. Wang, J.M. Williams, A.M. Kini, J.A. Schlueter. *Spectrochim. Acta A* **52**, 45 (1996).
- [37] M. Meneghetti, R. Bozio, C. Pecile. *J. Phys. (France)* **47**, 1377 (1986).