

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

на правах рукописи

Петров Борис Владимирович

Оптические свойства низкоразмерных органических проводников
на основе молекул EDT и BEDT

1.3.8 - физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

Научный руководитель:

Волков Михаил Павлович, кандидат физико-математических наук, федеральное
государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт
им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, заведующий лабораторией кинетических явлений
в твердых телах при низких температурах, ведущий научный сотрудник

Официальные оппоненты:

Баранов Александр Васильевич.

Профессор, доктор физико-математических наук.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО»

Мерещенко Андрей Сергеевич

Доктор химических наук, доцент кафедры лазерной химии и лазерного материаловедения.
Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург

Ведущая организация:

РГПУ им. А. И. Герцена, НИИ физики. Санкт-Петербург, наб. реки Мойки д. 48

Защита состоится _____ на заседании диссертационного совета
ФТИ 34.01.01 при Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе по адресу: 194021,
Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 26

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Физико-технического института им.
А.Ф. Иоффе и на сайте института <http://www.ioffe.ru>

Автореферат разослан _____ 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
ФТИ 34.01.01

Калашникова А. М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

За последние 60 лет было получено большое количество проводящих и сверхпроводящих органических соединений, целенаправленный поиск которых начался в 1964 году, после появления работы Литтла [1]. В ней было показано, что достижение высокой температуры сверхпроводящего перехода возможно в материале, в котором электроны будут двигаться вдоль линейных цепочек органических молекул и образовывать куперовские пары, взаимодействуя между собой через поляризованные боковые молекулы в цепочке (экситонная сверхпроводимость). Для воплощения этой идеи были синтезированы структуры, состоящие из линейных цепочек плоских органических молекул с развитой системой π -электронов, чередующихся с цепочками противоположно заряженных ионов [2]. В ряде соединений на основе TMTSF (tetramethyltetraselenafulvalene) наблюдался сверхпроводящий переход при температуре 1-2 К, но большинство квазиодномерных органических проводников при понижении температуры испытывало переход металл-диэлектрик, вызванный переходом Мотта-Хаббарда и волной зарядовой или спиновой плотности [2, 3], образование которых характерно для одномерных систем [4].

Для стабилизации металлического состояния вплоть до низких температур были синтезированы органические кристаллы с квазидвумерной электронной структурой, состоящие из чередующихся проводящих катионных слоев молекул BEDT-TTF (bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene) и ее производных и слоев противоположно заряженных ионов. Максимальная температура сверхпроводящего перехода при нормальном давлении $T_c=11.6$ К - была получена у $(BEDT-TTF)_2(Cu(NCS)_4Br)$.

Относительно недавно получена группа катион-радикальных солей несимметричной донорной молекулы ethylenedithiotetrathiafulvalene (EDT-TTF) с иодомеркуратными анионами $(EDT-TTF)_4[Hg_3I_8]_{1-x}$ [5]. Это квазидвумерные органические проводники, основное состояние которых является сверхпроводящим или диэлектрическим в зависимости от состава аниона: $(EDT-TTF)_4[Hg_3I_8]_{0.973}$ — сверхпроводник с $T_c = 8.1$ К, $(EDT-TTF)_4[Hg_3I_8]_{0.981}$ - сверхпроводник с $T_c = 7$ К при 0.3 kbar, $(EDT-TTF)_4[Hg_3I_8]$ испытывает переход металл-диэлектрик (М/Д) при температуре $T < 35$ К .

Квазидвумерные органические проводники демонстрируют разнообразие вариантов упаковки донорных молекул в чередующихся проводящих катионных слоях. для дальнейшего целенаправленного продвижения в области синтеза органических проводников требуется знание базовых параметров электронной энергетической структуры, констант электронно-колебательного и электрон-электронного взаимодействий. Эти величины могут быть определены с помощью анализа поляризованных спектров отражения в ИК области для

квазидвумерных органических проводников с разными вариантами упаковки донорных молекул.

На момент начала нашей работы в научных публикациях имелись разрозненные данные об оптических свойствах органических проводников конкретного состава и практически не было работ, в которых был бы проведен количественный анализ спектров отражения и получены константы энергетической структуры.

Таким образом, исследование спектров отражения, их количественный анализ с использованием ряда теоретических моделей для органических проводников с существенно отличной структурой проводящих слоев является актуальной прикладной и фундаментальной научной задачей.

Цели исследования:

1. Исследование спектров отражения трех групп органических соединений с существенно отличной структурой проводящих слоев, и, как следствие, с разными электрическими свойствами, а именно:

а) монокристаллов соединений $(EDT-TTF)_4[Hg_3I_8]_{0.973}$ и $(EDT-TTF)_4[Hg_3I_8]$. Кристаллы этих соединений могут демонстрировать при низких температурах сверхпроводящие или диэлектрические свойства в зависимости от степени беспорядка в анионном слое.

б) монокристаллов $(EDT-TTF)_6[Hg_4Br_{12}]$ и $(EDT-TTF)_3Hg(SCN)_3 I_{0.5}(PhCl)_{0.5}$. Кристаллы этих соединений являются диэлектриками.

в) монокристаллов соединений $k-(BEDT-TTF)_2Cu[N(CN)_2]Br_xCl_{1-x}$ ($x=0..0.9$).

Кристаллы этих соединений обладают металлической проводимостью.

2. Количественный анализ полученных спектров оптического отражения с использованием ряда теоретических моделей.

3. Определение параметров электронной энергетической структуры и ее анизотропии органических соединений на основе молекул EDT и BEDT с различной структурой проводящих слоев, констант электронно-колебательного и электрон-электронного взаимодействий и сравнение полученных из расчетов величин.

Решаемые задачи:

1. Получение спектров отражения поляризованного оптического излучения от монокристаллов органических соединений на основе молекул EDT и BEDT с различной структурой проводящих слоев в ИК спектральном диапазоне ($700-6500\text{ см}^{-1}$) и широком интервале температур ($10-300\text{ К}$).

2. Выбор адекватной теоретической модели для анализа экспериментальных данных для каждого из исследованных органических соединений с существенно отличной структурой проводящих слоев. Разработка специализированного программного обеспечения для количественного анализа спектров оптического отражения и определение параметров

электронной энергетической структуры и ее анизотропии, констант электронно-колебательного и электрон-электронного взаимодействий.

3. Сопоставление полученных параметров электронной энергетической структуры для родственных соединений на основе молекул EDT и BEDT с существенно отличающимися электрическими свойствами : переходящими из металлического состояния в сверхпроводящее или диэлектрическое при понижении температуры.

Научная новизна:

1. Впервые получены поляризованные спектры отражения в области $600-6500\text{ cm}^{-1}$ ($0.087-0.81\text{ eV}$) в широком температурном интервале $T=15-300\text{ K}$:

а) группы кристаллов *k*-фазы $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}_x\text{Cl}_{1-x}$ при различных поляризациях,

б) группы кристаллов с различно ориентированными проводящими слоями $(\text{EDT-TTF})_3[\text{Hg}_2\text{Br}_6]$ и $(\text{EDT-TTF})_3\text{Hg}(\text{SCN})_3\text{I}_{0.5}(\text{PhCl})_{0.5}$,

в) монокристаллов органических металлов $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{0.973}$ и $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]$.

Экспериментальные данные отражения позволили впервые получить по соотношениям Крамерса-Кронига оптические функции этих соединений.

2. Впервые проведен количественный анализ спектров оптической проводимости соединений группы *k*- $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}_x\text{Cl}_{1-x}$ на основе предложенной комбинированной полуэмпирической модели, включающей кластерную (тетрамерную) и модель свободных электронов Друде. Получены точные параметры модели, определяющие энергетическую структуру – интегралы переноса электронов внутри димера и с димера на димер, энергия кулоновского отталкивания двух электронов на одной молекуле. Определены константы электронно-колебательного взаимодействия.

3. Впервые определены параметры энергетической структуры кристаллов $(\text{EDT-TTF})_3[\text{Hg}_2\text{Br}_6]$ и $(\text{EDT-TTF})_3\text{Hg}(\text{SCN})_3\text{I}_{0.5}(\text{PhCl})_{0.5}$ в приближении гамильтониана Хаббарда – интеграл переноса электронов между молекулами тримера, энергия кулоновского отталкивания двух электронов на одной, молекуле, сдвиг энергетических уровней электрона на centrosymmetric и неcentrosymmetric молекулах. В рамках кластерной модели определены константы электронно-колебательного взаимодействия и энергия связи внутримолекулярного полярона.

4. Впервые выполнен анализ полученных спектров оптического отражения монокристаллов $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{0.973}$ и $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]$ в рамках теоретической модели «фазовых фотонов», определены параметры электронной энергетической структуры и величины констант электронно-колебательного взаимодействия в рамках модели.

5. Впервые разработана методика анализа оптического отражения и оптических функций низкоразмерных органических проводников на основе молекул EDT и BEDT, включающая в

себя расчеты по теоретическим моделям Друде, «фазовых фононов» [7], кластерной модели на основе гамильтониана Хаббарда для различных структур (димер, тример, тетрамер). Для этого разработано графическое приложение, позволяющее в режиме реального времени наблюдать совпадение экспериментальных и теоретических спектров и получать энергетические параметры изучаемых соединений. Проведено сопоставление полученных констант электронно-колебательного и электрон-электронного взаимодействий для схожих по структуре соединений на основе молекул EDT и BEDT.

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Новые результаты о влиянии структуры квазидвумерных органических проводников на энергетические параметры их электронной системы позволят более эффективно подойти к выбору структурных мотивов синтезируемых низкоразмерных органических соединений, в том числе проводящих и сверхпроводящих соединений.

2. Впервые анализ оптического отражения и оптических функций проводился с использованием графического интерфейса собственной программы, позволяющего в режиме реального времени наблюдать совпадение экспериментальных и теоретических спектров при варьировании энергетических параметров изучаемых соединений.

Приложение можно использовать для количественного анализа спектров оптического отражения молекулярных соединений, которым присуще электронно-колебательное взаимодействие. Данный программный продукт содержит алгоритмы трех наиболее известных модельных подходов (Друде, модель фазовых фононов, кластерная модель), а получаемые параметры моделей имеют значительно большую точность, чем в ранее применяемых методиках. Для наилучшего совпадения экспериментальных и теоретических спектров в программе использовались метод наименьших квадратов и метод спуска.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. В соединениях $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]$ оптическим методом обнаружен переход металл-диэлектрик пайерлсовского типа. Форма спектров отражения $R(\omega)$ ниже температуры перехода ($T=35\text{K}$) существенно изменяется, что обусловлено появлением энергетической щели на уровне Ферми. Для монокристаллов $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{0.973}$ металлическое состояние сохраняется до самых низких температур и указанный переход не наблюдается.

Модель «фазовых фононов» адекватно описывает оптические функции монокристаллов группы $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{1-x}$ и позволяет определить энергетические параметры электронной системы и параметры вибрационных особенностей. Различие параметра Δ (ширина энергетической щели) для кристаллов с разным стехиометрическим коэффициентом x и, соответственно, электропроводящими свойствами, связано с отличающейся величиной заряда молекулы EDT-TTF проводящего слоя.

2. В соединениях $(\text{EDT-TTF})_3[\text{Hg}_2\text{Br}_6]$ и $(\text{EDT-TTF})_3\text{Hg}(\text{SCN})_3$ перенос заряда в электрическом поле световой волны E возможен только вдоль стопок катион-радикалов. В кристаллах $(\text{EDT-TTF})_3[\text{Hg}_2\text{Br}_6]$ незначительная анизотропия спектров $R(\omega)$ в проводящей плоскости обусловлена взаимно ортогональным направлением стопок молекул EDT-TTF в соседних проводящих слоях.

Кластерная (тримерная) модель позволяет количественно описать особенности оптических функций, связанные как с электронно-колебательным взаимодействием, так и с электронными переходами внутри кластера. Двойное различие энергии электронного перехода внутри тримера (параметр модели - t) у соединений с одинаковой структурой проводящего слоя связано с различным взаиморасположением противоионов (Hg_2Br_6 и $\text{Hg}(\text{SCN})_3$) относительно молекул EDT-TTF.

3. Перенос заряда для семейства кристаллов k - фазы $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}_x\text{Cl}_{1-x}$ осуществляется двумя видами носителей: локализованными на кластере из двух ортогональных димеров (тетрамер) дырками и квазисвободными носителями.

Кластерная (тетрамерная) модель на основе гамильтониана Хаббарда для структур k -фазы позволяет количественно описать спектры оптической проводимости, получить параметры энергетической структуры и параметры электронно-колебательного взаимодействия кристаллов. В рамках модели показано, что экспериментально наблюдаемый в поляризации $E//c$ дополнительный максимум в области 3500 cm^{-1} обусловлен переносом локализованного заряда внутри димера .

Достоверность

Достоверность полученных результатов обусловлена хорошей воспроизводимостью экспериментальных данных, применением современного высокоточного измерительного оборудования, применением адекватных теоретических моделей, а также согласованностью полученных результатов с данными научных публикаций.

Апробация работы:

Основные результаты исследований докладывались на всероссийских и международных научных конференциях:

1. ISCOM 2003: 5th Int. Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets. CNRS-Universite d'Angers, France. Port-Bourgenay, 2003.

A comparative mid-infrared study of superconductor $\text{BETS}_4\text{Hg}_{2.84}\text{Br}_8$ and metal $\text{BETS}_4\text{Hg}_3\text{Cl}_8$.
Drichko N., Petrov B., Semkin V.N., Vlasova R.M., Bogdanova O.A., Zhilyaeva E.I., Lyubovskaya R.N., Olejniczak I., Kobayashi H., Kobayashi A.

2. Mesoscopic and strongly correlated electron systems. I.F. Schegolev Memorial conference “Low-Dimensional Metallic and Superconducting Systems” October 11–16, 2009, Chernogolovka,

Russia. Стендовый доклад.

Charge-Transfer Processes in Radical Ion Molecular Conductors k -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br_xCl_{1-x}: The Superconductor ($x = 0.9$) and the Conductor with the Metal-Insulator Transition ($x = 0$). R. M. Vlasova, N. V. Drihko, B. V. Petrov, V. N. Semkin, D. Faltermeier, J. Barz, M. Dumm, M. Dressel, C. Mezier, and P. Batail.

3. XI Российская конференция по физике полупроводников. 16-20 сентября 2013.

Стендовый доклад. Оптические исследования размерных, корреляционных и электрон-фононных явлений в органических низкоразмерных полупроводниках (EDT-TTF)₃Hg₂Br₆ и (EDT-TTF)₃Hg(SCN)₃I_{0.5}(PhCl)_{0.5}. Р.М. Власова, Б.В. Петров, Е.И. Жилиева, С.А. Торунова. Список опубликованных работ приводится в конце автореферата.

Личный вклад

Основные результаты диссертации получены лично автором. Автор разрабатывал методологию экспериментальных исследований, лично и совместно с соавторами проводил экспериментальные исследования, анализировал и обрабатывал результаты экспериментов, активно участвовал в обсуждении результатов и теоретических моделей, а также в публикации печатных трудов. Выбор направления исследований, постановка задачи, обсуждение результатов осуществлялись совместно с научным руководителем основного этапа работы Р.М. Власовой, а обсуждение результатов на завершающем этапе работы - с М.П. Волковым.

Объем и структура работы: диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы и приложения. Полный объем диссертации составляет 96 страниц, включающих 39 рисунков и 12 таблиц. Список литературы содержит 66 наименований. Формулы, рисунки и таблицы в диссертации нумеруются по главам, нумерация литературы сквозная.

Содержание работы

Во введении обосновывается актуальность исследований, проводимых в рамках данной диссертационной работы, раскрывается цель, ставятся задачи работы, формулируются научная новизна и практическая значимость представляемой работы. В конце главы перечисляются основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор литературных данных о составе и кристаллической структуре изучаемых соединений на основе молекул BEDT-TTF и EDT-TTF (Рис.1), которые обладают существенно отличающимися электрическими свойствами.

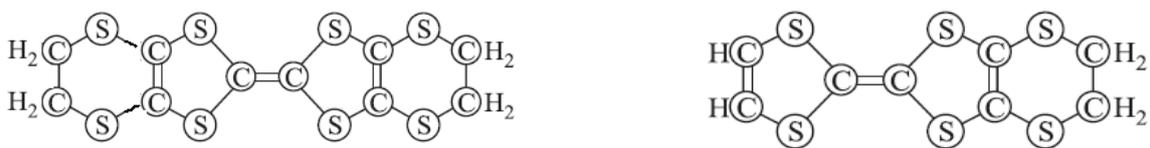


Рис.1. Структурная формула молекулы bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene (BEDT-TTF) (слева) и молекулы ethylenedithiotetrathiafulvalene (EDT-TTF) (справа).

Рассмотрены опубликованные результаты экспериментальных оптических исследований и основные теоретические модели, используемые для их интерпретации. Глава завершается изложением постановки задачи данной работы.

Вторая глава посвящена методологии и методам исследования. В главе описаны используемые спектральные приборы, методы сглаживания, экстраполяции и интерполяции полученных спектров оптического отражения и основы дисперсионного анализа по соотношениям Крамерса-Кронига.

Для удобства обработки большого количества экспериментальных спектров использовалось собственное приложение с графическим интерфейсом, позволяющее значительно сократить время расчетов. В главе приведены используемые в программе алгоритмы сглаживания, экстраполяции и интерполяции оптических спектров отражения.

В зависимости от металлических свойств изучаемых соединений для количественного анализа спектров в работе использовались различные модельные подходы. В главе приведены базовые теоретические выкладки кластерной модели, построенной на основе гамильтониана Хаббарда, модели «фазовых фононов» и модели Друде.

Для поиска оптимальных значений параметров моделей (с наилучшим совпадением с экспериментальными данными) было создано графическое приложение, выполняющее сложный расчет теоретических спектров, значительно ускоряющее процесс получения констант теории. В тексте приведены краткие выдержки из алгоритмов, используемых в приложении для количественного описания спектров оптического отражения и проводимости.

Третья глава посвящена исследованию электрических и оптических свойств монокристаллов $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{0.973}$ и $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]$. Кристаллическая структура этих соединений состоит из параллельных проводящих слоев положительно заряженных катион-радикалов $[\text{EDT-TTF}]^{0.5+}$, чередующихся с диэлектрическими слоями, состоящими из анионов $[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$ и нейтральных молекул HgI_2 (рис.2). Кристаллы этих соединений могут демонстрировать при низких температурах сверхпроводящие или диэлектрические свойства в зависимости от степени беспорядка в анионном слое, которая связана со стехиометрией. Кристалл $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{0.973}$ — сверхпроводник с $T_c = 8.1\text{K}$, кристалл $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]$ испытывает переход металл-диэлектрик (М/Д) при температуре $T < 35\text{K}$.

В главе представлены экспериментальные спектры оптического отражения указанных монокристаллов в широком спектральном диапазоне ($700\text{-}6000\text{cm}^{-1}$) для различных температур ($10\text{-}300\text{K}$) и поляризаций, так и спектры оптической проводимости.

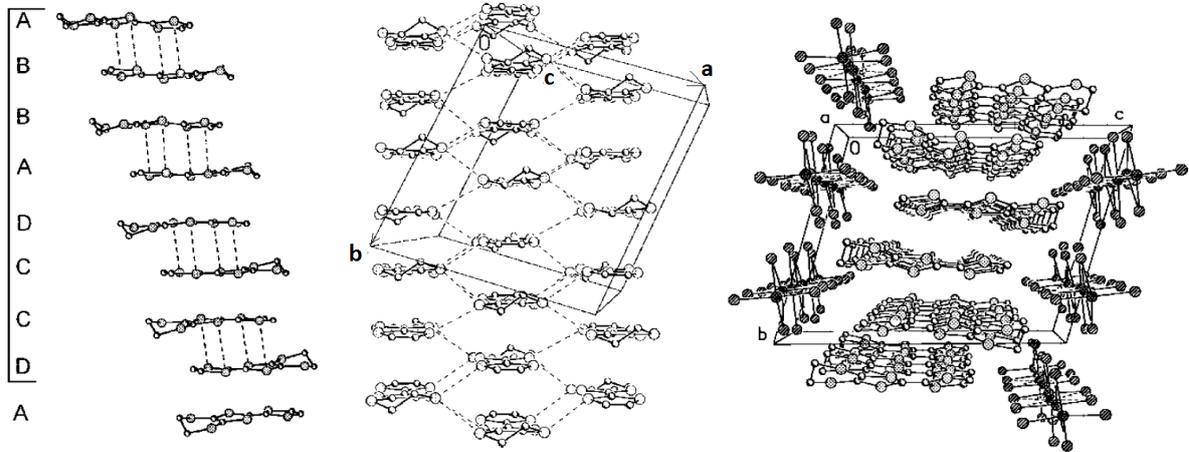


Рис 2. Кристаллическая структура $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]$: слева - упаковка катион-радикалов в стопках, центр - упаковка катион-радикалов в проводящем слое и элементарная ячейка, - проекция на плоскость (001) , справа – вид кристаллической структуры вдоль оси **a**. Штриховые линии – короткие расстояния между атомами серы соседних молекул EDT-TTF.

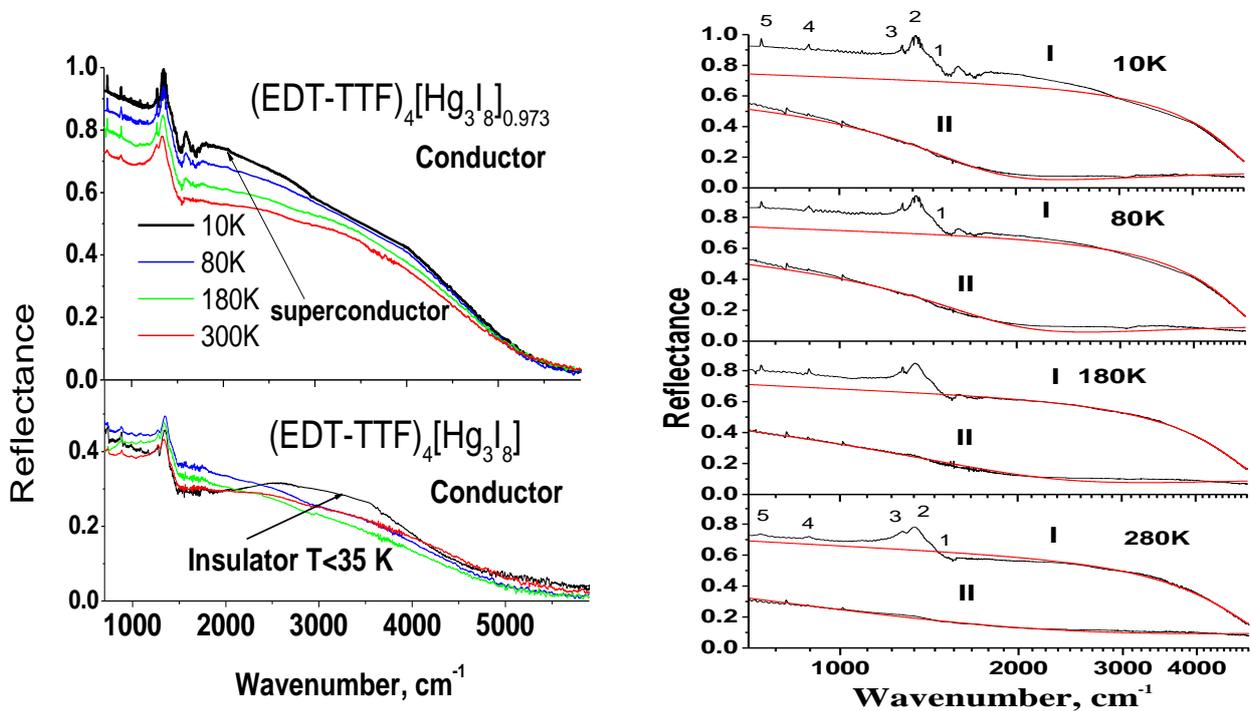
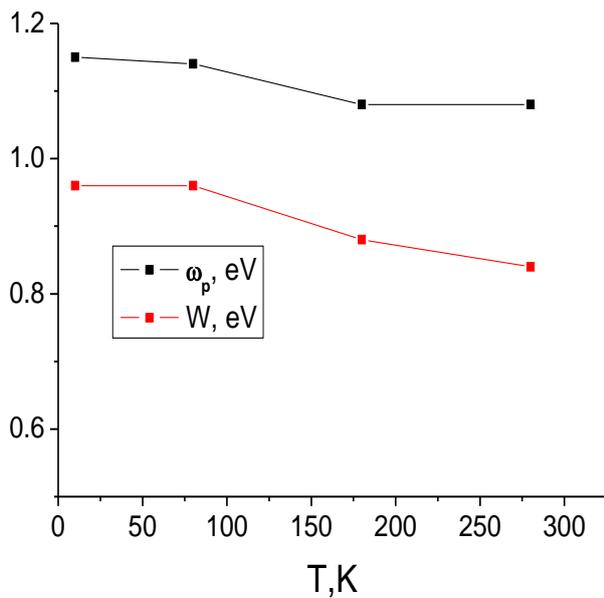


Рис.3 (слева) Спектры оптического отражения в поляризации с максимальным отражением ($E\parallel a$) монокристаллов $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{0.973}$ и $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]$ при различных температурах. (справа) Экспериментальные (черный) и рассчитанные по формуле Друде (красный) спектры отражения $R(\omega)$ кристалла $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{0.973}$ в диапазоне $700\text{-}6000\text{cm}^{-1}$ в поляризациях: $E\parallel a$ (I) и $E\perp a$ (II) при температурах $T=10\text{K}, 80\text{K}, 180\text{K}$ и 280K .

Ориентация кристаллов в поле световой волны показала, что максимальная анизотропия спектров $R(\omega)$ в области $700\text{--}6000\text{ cm}^{-1}$ наблюдалась в следующих поляризациях: когда электрический вектор \mathbf{E} направлен вдоль (\mathbf{E}_{\max}) или поперек (\mathbf{E}_{\min}) продольного направления в кристалле. Продольное направление в кристаллах обеих групп совпадает с направлением боковых укороченных S-S -связей, образующих ступенчатые цепочки, параллельные оси \mathbf{a} .

Для поляризации $\mathbf{E} // \mathbf{a}$ (\mathbf{E}_{\max}) спектры $R(\omega)$ подобны спектру "металлической" друдевской системы электронов, у которой высокочастотный край отражения лежит в области $3000\text{--}6000\text{ cm}^{-1}$. На фоне "металлического" отражения в спектрах $R(\omega)$ наблюдается вибрационная структура (полосы на частотах $1580, 1330, 1270, 885, 740\text{ cm}^{-1}$), связанная с внутримолекулярными колебаниями EDT-TTF. В спектрах $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]$ при понижении температуры $T < 35\text{K}$ наблюдается пологий максимум в области 2500 cm^{-1} , связанный с появлением энергетической щели в металлической зоне.



В главе представлен анализ «металлического» отражения для обеих поляризаций монокристаллов $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{0.973}$ в рамках простой феноменологической модели Друде

$$(\hat{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\Gamma_e)}) \quad (\text{рис.3, справа})$$

позволил получить параметры исходной π -электронной металлической зоны:

плазменную частоту ω_p и ширину

металлической зоны $W = 4t = 2\hbar/a^2m^*$ (в простом приближении сильной связи).

Рис.4 Зависимость величин ω_p -плазменной частоты и W - ширины металлической зоны от температуры, рассчитанных согласно формуле Друде для кристаллов $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{0.973}$ в поляризации $\mathbf{E} // \mathbf{a}$.

Для описания электронно-колебательного взаимодействия использовалась модель «фазовых фононов» [6]. Модель «фазовых фононов» описывает линейную проводящую цепочку из n - одинаковых органических молекул. Ее применимость в случае соединений

(EDT–TTF)₄[Hg₃I₈]_{1-x} обоснована тем, что в проводящей плоскости кристаллов (*ab*) в спектрах отражения установлена высокая анизотропия, близкая к одномерному случаю. В поляризации $E \parallel a$ в спектрах установлены вклады «квазисвободных» (близких к друдевским) электронов и вибрационные особенности в низкочастотной области (700–1500 см⁻¹).

В работе [9] было показано, как рассчитанные по моделям Друде-Лоренца и «фазовых фононов» спектры по-разному описывают форму главной вибрационной особенности (рис.3 справа, цифра 2, 1330 см⁻¹): в $R(\omega)_{EMV}$ расчетный спектр дает более точное описание формы этой линии.

Выражение для оптической проводимости в этой модели имеет следующий вид:

$$\sigma_{EMV}(\omega) = \frac{\omega_p^2}{4\pi i \omega} [f(x') - f(0) - \lambda x'^2 f^2(x') D_\varphi(x')], \quad (1)$$

Первые два члена в (1) соответствуют обычному одноэлектронному переходу через полупроводниковую энергетическую щель, третий член учитывает вклад колебательных переходов (фазовых фононов). ω_p - плазменная частота невзаимодействующих электронов проводимости, имеющая тот же смысл, что и в простой модели «Друде».

$$D_\varphi^{-1}(\omega) = D_0^{-1}(\omega) + 1 - V/\Delta + \lambda x'^2 f(x') \quad D_0(\omega) = -\sum_{n=1}^N \left[\frac{\lambda_n}{\lambda} \cdot \frac{\omega_n^2}{\omega_n^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_n} \right]$$

ω_n и γ_n - собственные частоты и полуширины колебательной моды, λ_n - безразмерные константы ЭКВ для конкретного молекулярного колебания $\lambda_n = \frac{N(0)g_n^2}{\omega_n}$, $\lambda = \sum_{n=1}^N \lambda_n$, функция

$$f(x') \text{ описывает вклад от электронов проводимости } f(x') = \frac{\pi i + \ln\left(\frac{1-S}{1+S}\right)}{2S(x')^2}, \quad S = \sqrt{1-(x')^{-2}},$$

$x' = (\omega + i\Gamma_e)/2\Delta$ и $f(0)=1$, 2Δ -энергетическая щель в спектре электронов с учетом электронно-колебательного взаимодействия, а $2V$ - та же щель в отсутствие электронно-колебательного взаимодействия, обусловленная наличием в кристаллической структуре цепочек донора и, как следствие, статической периодической модуляцией молекулярных орбиталей. $\Delta = V + \sum_n \Delta_n$

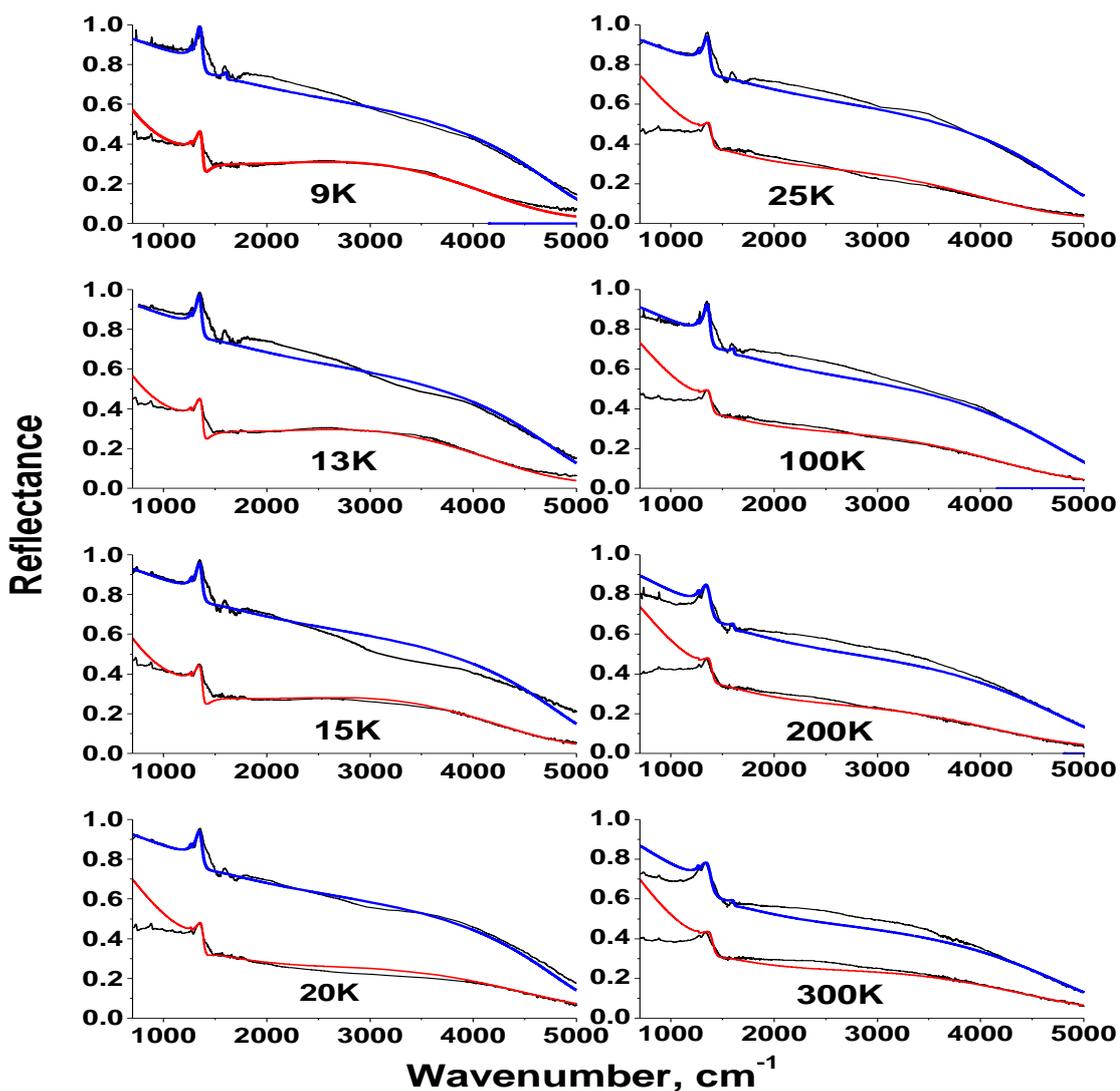


Рис.5. Экспериментальные (черным) и теоретические спектры оптического отражения кристаллов $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{1-x}$ (красным $x=0$ и синим $x=0.027$) в поляризации $\mathbf{E//a}$ при $T=9\text{-}300\text{K}$.

Расчеты по модели «фазовых фононов» учитывали не только одну, наиболее интенсивную колебательную особенность, а рассматривались все наблюдаемые полосы ЭКВ. При этом количество параметров модели становилось значительно больше, и для соблюдения точности совпадения экспериментальных и теоретических спектров было разработано собственное графическое приложение. Программа дает возможность в режиме реального времени наблюдать теоретическую кривую в зависимости от варьируемых параметров модели и одновременно выводит на экран экспериментальное отражение, что позволяет получать наилучшее совпадение теоретической кривой с экспериментом.

Среди параметров модели [6] наиболее точно определена величина 2Δ , которая несет определенный физический смысл – полупроводниковый зазор в энергетическом спектре электронов.

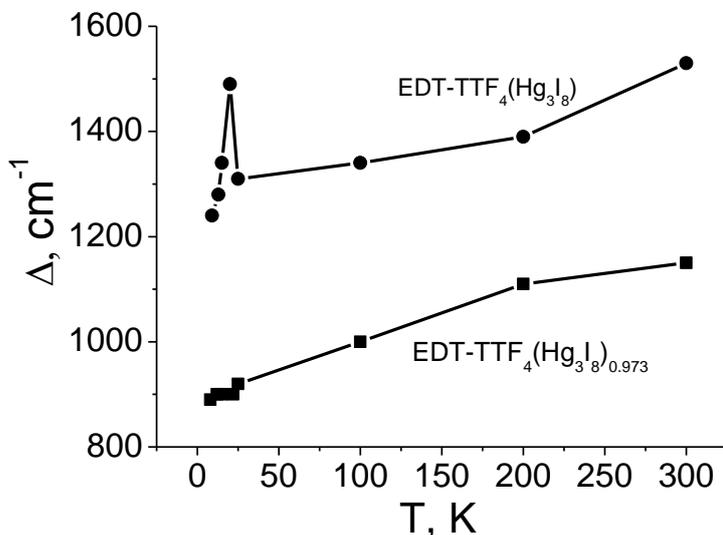


Рис.6. Зависимость параметра Δ модели «фазовых фононов» от температуры.

Скачок параметров V и, как следствие Δ (рис.4), наблюдаемый в спектрах кристаллов $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]$ при температуре 25К, указывает на изменение структуры проводящего слоя и соответствует переходу металл-диэлектрик пайерлсовского типа [10]. Стоит упомянуть, что энергетический зазор, который возникает на уровне Ферми при $T \leq 30\text{K}$, является псевдощелью, поскольку плотность состояний в нем $N(0)$ отлична от нуля вследствие образования в такой системе волны зарядовой плотности.

Также были рассчитаны параметры электронно-колебательного взаимодействия модели «фазовых фононов» и выполнено приблизительное соотнесение колебательных особенностей. Для соотнесения использовались данные, полученные из рамановских спектров β - $(\text{EDT-TTDSF})_4\text{Hg}_3\text{I}_8$ [7].

Таблица 1. Параметры электронно-колебательного взаимодействия модели «фазовых фононов» и возможное соотнесение колебательных мод.

$\omega_n(\text{cm}^{-1})$	$\gamma_n(\text{cm}^{-1})$	λ_n	Соотнесение максимумов
1500	100	0.02	Плоскостные валентные колебания C=C связей катион-радикала EDT-TTF ^{0.5+}
1402	10	0.00005	Внеплоскостные изгибные колебания C-H –связей
1280	20	0.0001	Не определено
745	20	0.001	Плоскостные валентные колебания C-S-связей
895	20	0.0008	Плоскостные валентные колебания C-S-связей

В главе продемонстрирована методика определения энергетических параметров π -электронной проводящей системы и параметров ЭКВ квазиодномерных органических соединений, обладающих металлическими свойствами. Полученные путем количественного анализа спектров отражения величины имеют высокую точность, что позволяет, например, обсуждать их температурную зависимость. Методика открывает возможность сравнения полученных параметров модели среди класса квазиодномерных органических проводников.

Четвертая глава содержит оптические исследования кристаллов $(\text{EDT-TTF})_3[\text{Hg}_2\text{Br}_6]$ - **1** и $(\text{EDT-TTF})_3\text{Hg}(\text{SCN})_3 \text{I}_{0.5}(\text{PhCl})_{0.5}$ - **2**. В кристаллах **1** стопки построены из повторяющихся в инверсном порядке тримеров EDT-TTF: $\dots \text{ABCCBA}$., в кристаллах **2** стопки построены из гексамеров EDT-TTF: $\dots \text{ABCDEFABCDEF} \dots$.

Усредненный заряд на катион-радикалах EDT-TTF составляет $+0.67e$ для соединения **1** и $+0.5e$ для соединения **2**. Оба соединения являются диэлектриками [3].

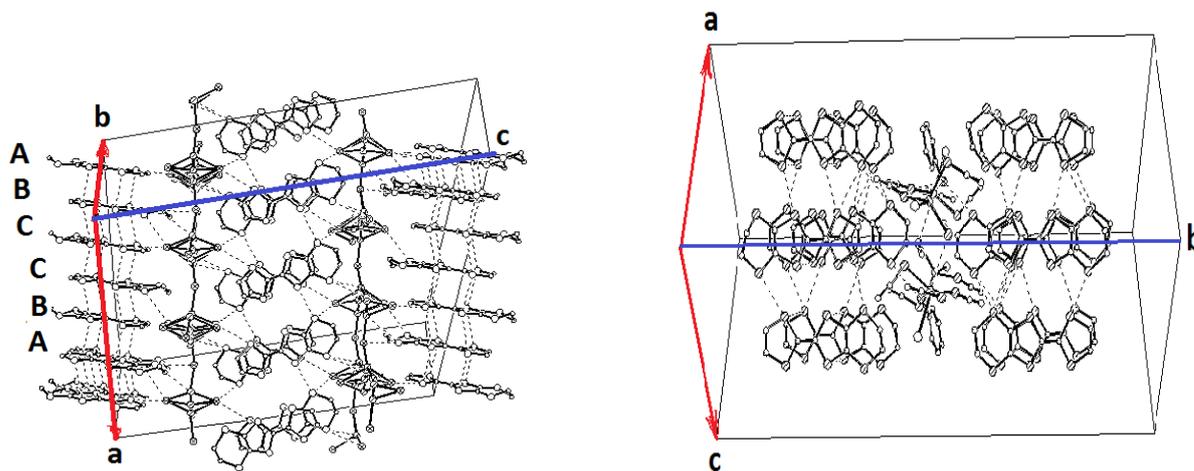


Рис.7 Структура кристаллов $(\text{EDT-TTF})_3\text{Hg}_2\text{Br}_6$ (слева) и $(\text{EDT-TTF})_3\text{Hg}(\text{SCN})_3 \text{I}_{0.5}(\text{PhCl})_{0.5}$ (справа)

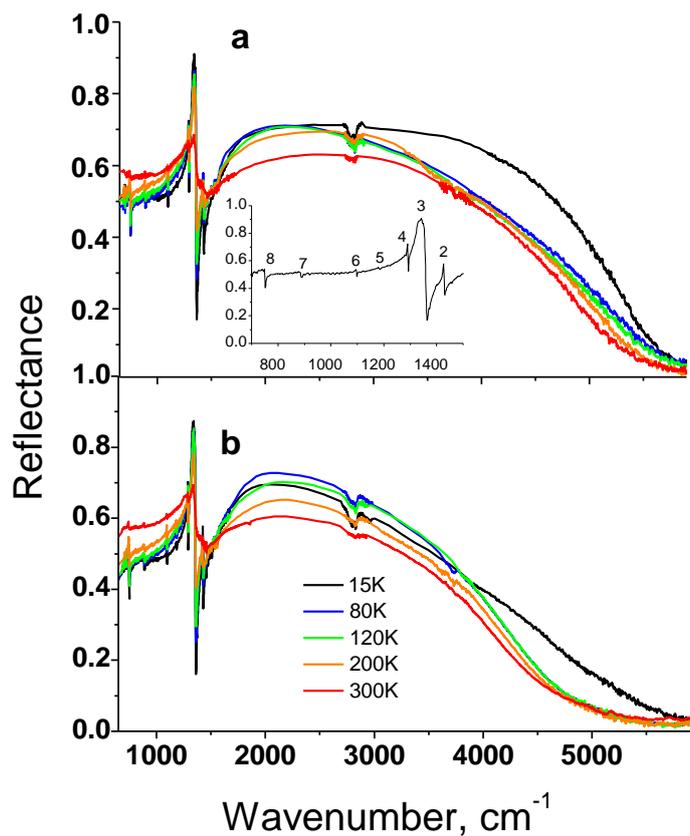


Рис.8 Спектры отражения (*a*, *b*) кристалла (EDT–TTF)₃Hg₂Vr₆ в поляризациях *E*// (**a–3b**) (*a*) и *E*⊥ (**a – 3b**) (*b*) при различных температурах (15–300К). На вставке - спектр отражения в интервале 700–1650 см⁻¹, цифрами 2–8 обозначены колебательные особенности спектра.

Расчет плазменной частоты $\omega_p = (4\pi n e^2 / m \epsilon_\infty)^{1/2} = 7300 \text{ cm}^{-1}$ для $n = 1.8 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ и $\epsilon_\infty = 3$ дает основания отнести наблюдаемую полосу к электронному переходу в этой системе. Низкочастотный край полосы имеет интенсивную колебательную структуру, которая обусловлена взаимодействием электронов (дырок) с внутримолекулярными колебаниями (ВМК).

Спектры отражения кристалла **2** приведены в главе 4 диссертации, а наблюдаемая анизотропия указывает на квазиодномерный характер электронной структуры кристаллов в проводящей плоскости.

Для кристаллов на основе несимметричной молекулы EDT-TTF электронно-колебательное взаимодействие (ЭКВ) ранее не изучалось. Проведен теоретический анализ спектров оптической проводимости (рис.9), полученных из дисперсионных соотношений Крамерса-Кронига с использованием кластерной «тримерной» модели. Использование этой

В спектрах $R(\omega)$ кристаллов **1** в обеих поляризациях наблюдается широкая интенсивная полоса с размытым максимумом ($R=0.6-0.7$) при 2000–2600 см⁻¹, с определенной зависимостью от поляризации и температуры. Высокочастотный край полосы и следующий за ним глубокий минимум ($R=0.03-0.02$) при 5500–6000 см⁻¹ находятся в области экранированной плазменной частоты системы и «радикальных» дырок («радикальными» названы дырки, находящиеся на катион-радикалах (EDT-TTF)₃⁺², что соответствует концентрации $n = 1.8 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$).

модели основано на том, что в элементарной ячейке исследуемых соединений можно выделить группы, состоящие из 3-х молекул EDT (тример), имеющих межмолекулярное расстояние, меньшее, чем расстояние между соседними тройками в стопках.

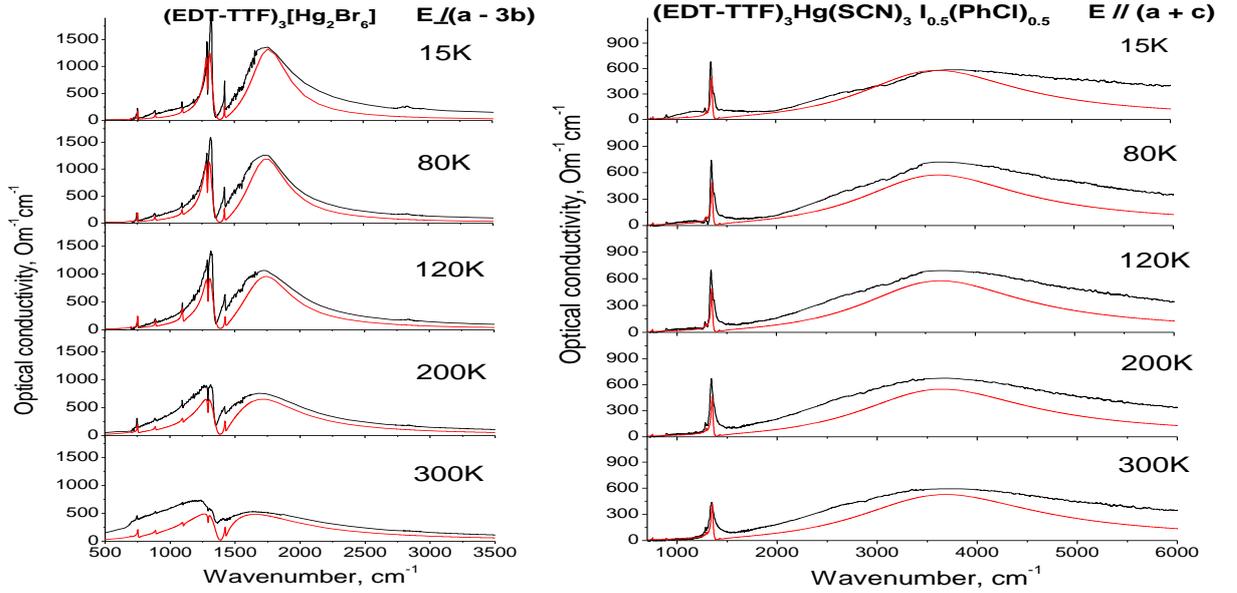


Рис.9 Теоретические $\sigma_{\text{theor.}}(\omega)$ (красный) и экспериментальные $\sigma(\omega)$ (черный) спектры кристалла **1** в поляризации $\mathbf{E} \perp (a - 3b)$ (слева), и кристалла **2** в поляризации $\mathbf{E} \parallel (a + c)$ (справа) при различных температурах

Каждый «тример» с двумя «радикальными» дырками $(\text{EDT-TTF})_3^{2+}$ может быть описан Гамильтонианом Хаббарда [62] :

$$H = H_e^0 + H_v + \sum_{\alpha,i} g_{\alpha} n_i Q_{\alpha,i} - E \cdot p \quad (2)$$

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

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

Первые два слагаемых в (1) описывают, соответственно, «радикальные» дырки и A_g - ВМК в отсутствие взаимодействия, а A_g -ВМК описывается третьим слагаемым. Параметры U и t обозначают, соответственно, энергию кулоновского отталкивания двух дырок на одной молекуле и интеграл переноса электронов между молекулами в тримере;

$n_i = \sum_{\sigma} n_{i,\sigma}$ - оператор числа электронов на узле i ; Δ_c — сдвиг энергии молекулярной орбитали в результате неэквивалентных положений анионов относительно молекул в тримере. Нормальные (безразмерные) координаты колебаний с частотой ω_{α} , соответствующие α -ветви A_g -ВМК молекулы i обозначены через $Q_{\alpha,i}$. Набор констант g_{α} обозначает постоянные электронно-колебательного взаимодействия. Последнее слагаемое в

(1) описывает взаимодействие электрического дипольного момента \mathbf{p} тримера, наведенного смещением «радикальных» дырок под действием электрического поля световой волны \mathbf{E} . Когда ядра находятся в положении равновесия системы:

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

$$\text{где } \Delta = \Delta_c + \frac{2}{3}\delta E_p, \quad E_p = \sum_{\alpha} \frac{g_{\alpha}^2}{\omega_{\alpha}} - \text{энергия связи молекулярного полярона,} \quad (4)$$

$\delta = \bar{n}_2 - \bar{n}_3$ — есть разность (смещение) заряда на молекулах в тримере.

Согласно [64], комплексная проводимость рассматриваемой электронно-колебательной системы может быть записана в виде:

$$\tilde{\sigma}(\omega) = \frac{-i\omega N_t e^2 l^2}{\frac{1}{\tilde{\chi}(\omega)} - \sum_{\alpha} \frac{g_{\alpha}^2 \omega_{\alpha}}{\omega_{\alpha}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_{\alpha}}}, \text{ где } \tilde{\chi}(\omega) - \text{комплексная поляризуемость} \quad (5)$$

$$\tilde{\chi}(\omega) = \sum_{\beta=2}^3 \left| \langle \beta | n_1 - n_3 | 1 \rangle \right|^2 \frac{2\omega_{\beta 1}}{\omega_{\beta 1}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_e}, \quad \omega_{\beta 1} = E_{\beta} - E_1, \quad \gamma_e - \text{феноменологический}$$

коэффициент затухания электронного перехода с энергией, E энергия оптических переходов

$$E_{\beta} = \frac{U + \Delta}{2} \pm \left(\left[\frac{U + \Delta}{2} \right]^2 + 2[\Delta^2 + t^2] + U\Delta \right)^{1/2}, \text{ а } E_1 - \text{энергия основного состояния.}$$

Значительное количество параметров модели и сложность расчета указали на необходимость использования эффективного программного продукта, позволяющего одновременно наблюдать и сравнивать полученные теоретические кривые проводимости с экспериментальными спектрами. В графическое приложение, уже применявшееся для обработки спектров проводимости соединений на основе EDT-TTF (глава 3), был добавлен модуль расчета по кластерной тримерной модели. Итерационным методом было достигнуто как качественное, так и количественное совпадение теоретических спектров с экспериментальными данными в широком диапазоне частот (Рис.9).

Температурная зависимость полученных энергетических параметров кластерной тримерной модели для соединений на основе молекулы EDT приведена на рис.10 (слева).

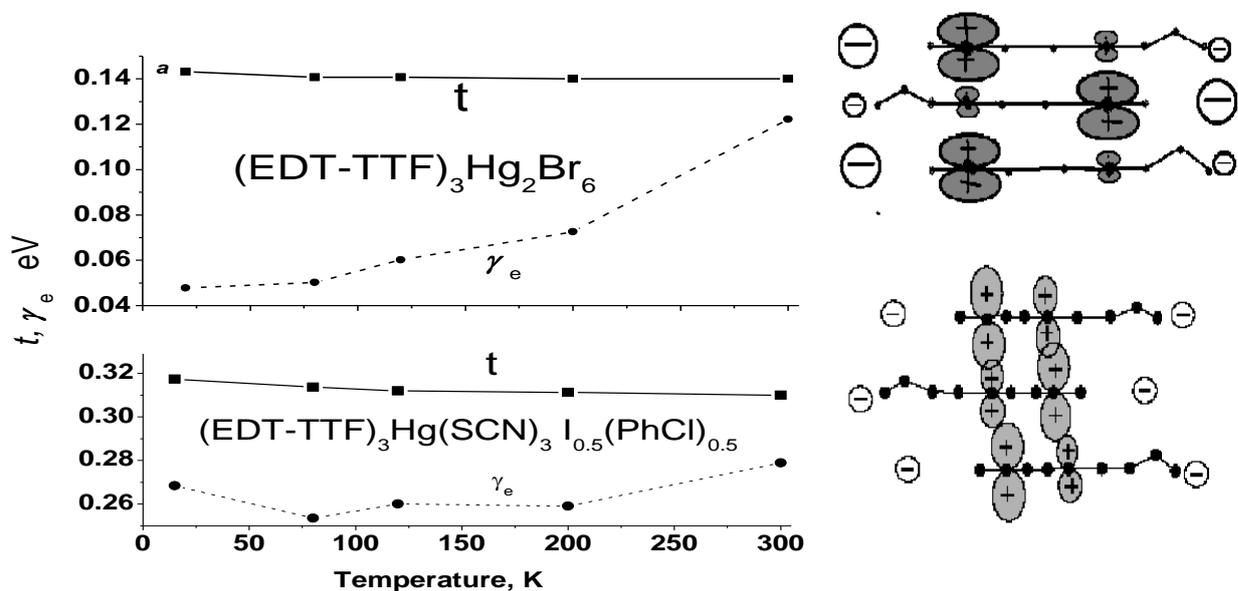


Рис.10. (слева). Температурная зависимость параметров электронной структуры: t -интеграла переноса, γ_e -константы затухания для кристалла **1** (сверху) для ($E // [110]$) для $U = 1.1$ eV, $\zeta = 0.006$ eV, и кристалла **2** (снизу) для ($E // [101]$) для $U = 2.7$ eV, $\zeta = 0.012$ eV.

(справа). Схематическое отображение π -молекулярных орбиталей в кластере из трех молекул EDT для кристаллов **1** (сверху) и кристаллов **2** (снизу).

Таблица 2. Параметры электронно-колебательного взаимодействия и предположительное соотношение внутри молекулярных колебаний (ВМК) .

ω_{α} , cm^{-1}	ω_{α} , eV	g_{α} , eV	ВМК
700	0.08679	0.0019	C-S плоскостные
755	0.09361	0.0074	C-S плоскостные
890	0.11035	0.0043	C-S плоскостные
1100	0.13639	0.00558	C-C плоскостные
1293	0.16032	0.00372	C-C-N изгибные
1395	0.17297	0.0496	C=C плоскостные
1428	0.17706	0.0124	C=C плоскостные

Полученные величины g_{α} для валентных колебаний C=C связей (C=C плоскостные) сравнимы с теми, которые были определены нами для молекулярных проводников на основе молекулы BEDT-TTF (глава 5). Например, у проводников группы k -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]₂Br_xCl_{1-x} максимальное значение $g_3 = 8.0-8.3 \cdot 10^{-2}$ eV наблюдалось для $\nu_3(A_g) = 1468 \text{cm}^{-1}$ (валентные колебания C=C связей). Однако особенности, связанные с изгибными и

валентными колебаниями С-С и С-С-Н связей для них, значительно более слабые и соответствующие значения g_α на порядок величины меньше.

В главе продемонстрированы этапы методики количественного анализа спектров оптического отражения квазиодномерных органических диэлектриков с использованием кластерной (тримерной) модели. Среди полученных с высокой точностью параметров можно выделить t -интеграл переноса электронов между молекулами в тримере и ω_α - частота α -моды A_g внутримолекулярного колебания. Полученный в главе набор частот ω_α близок для всех систем с локализованным зарядом на основе молекулы EDT, что позволяет использовать его в качестве стартовых параметров кластерной модели для всего спектра подобных соединений.

В пятой главе приведены результаты исследований оптических свойств солей k -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br_xCl_{1-x}. Структура этих соединений состоит из параллельных плоскости (ac) слоев катион-радикалов BEDT-TTF^{0.5e}, чередующихся вдоль оси b со слоями полимерных анионов Cu[N(CN)₂]X^{1e}. Слои катион-радикалов состоят из димеров (BEDT-TTF)₂^{+1e}, упакованных взаимно перпендикулярно друг другу, такую упаковку принято называть k -фаза (Рис. 11).

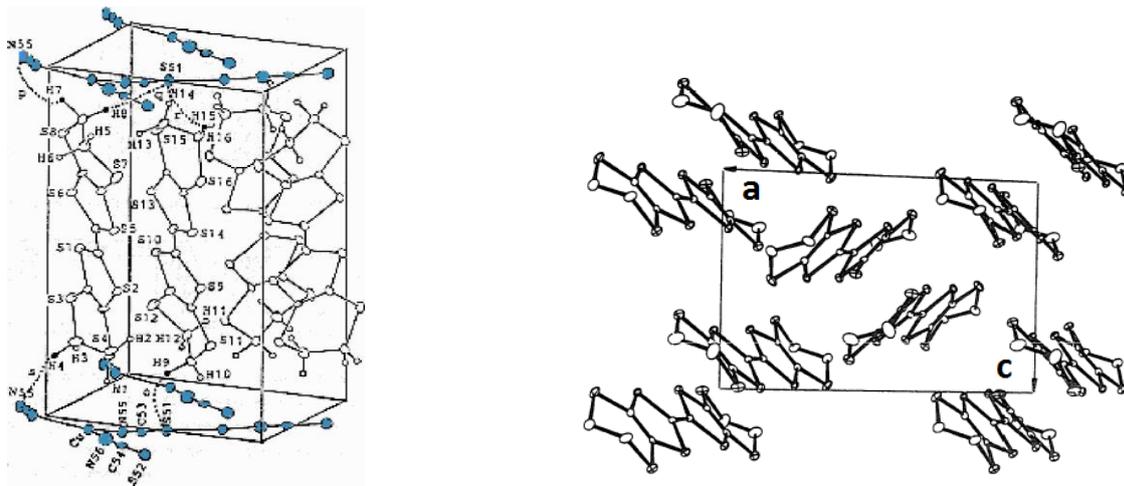


Рис.11 Кристаллическая структура k -(BEDT-TTF)₂Cu(SCN)₂ (слева) и проекция структуры k -фазы на плоскость анионов (справа).

Соль с Br ($x=1$) является сверхпроводником при нормальном давлении с $T_c= 11.6$ К; соль с Cl имеет переход в диэлектрическое состояние ниже 50 К и становится сверхпроводником с $T_c= 12.8$ К под давлением около 0.3 kbar; соль с $X = Cl_{0.5}Br_{0.5}$ – сверхпроводник с $T_c= 11.3$ К [10].

Спектры оптического отражения k -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br_xCl_{1-x} были измерены для различных значений x (0..0.9) в широком диапазоне температур (20 К-300 К) и в различных поляризациях, выполнен их дисперсионный анализ, рассчитана оптическая проводимость.

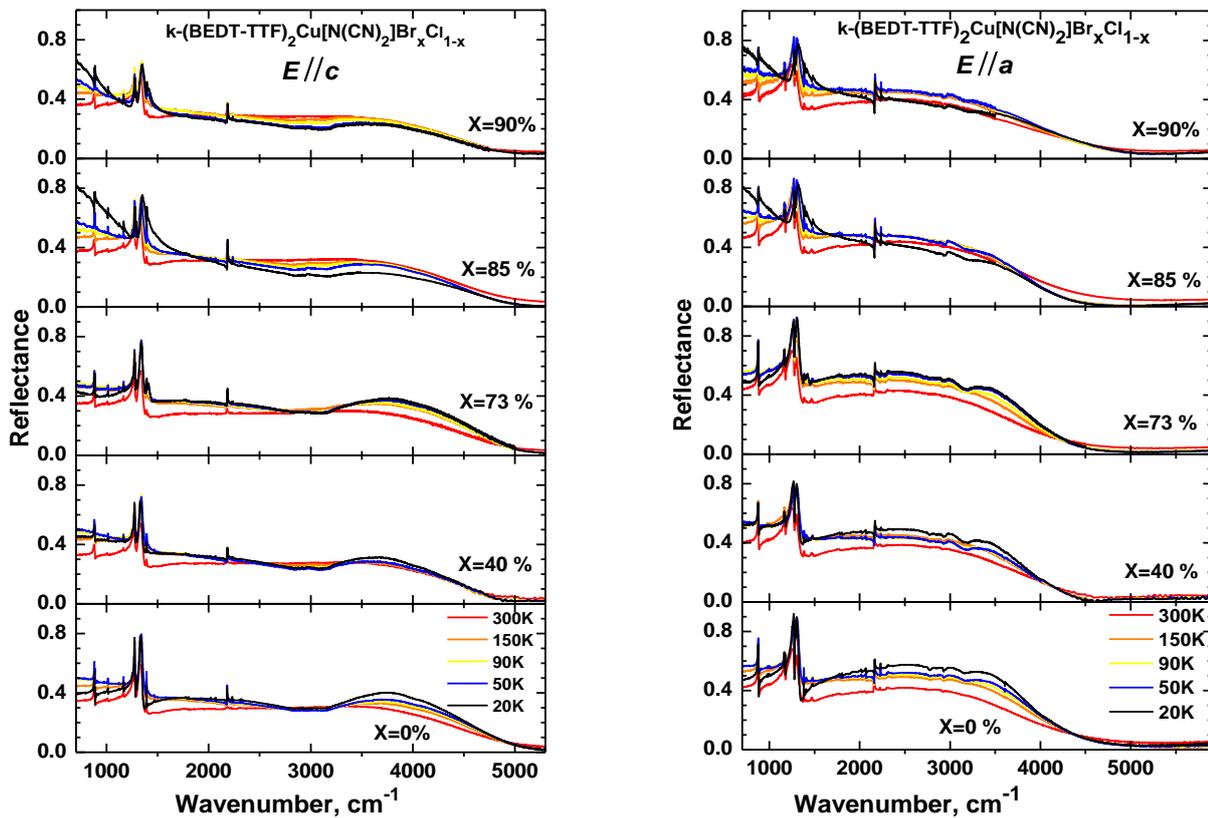


Рис.12 Спектры отражения кристаллов $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}_x\text{Cl}_{1-x}$ в поляризации ($E//c$) (слева) и ($E//a$) (справа) различным параметром x при температурах $T = 20\text{--}300\text{K}$.

Характерные особенности представленных спектров:

1) широкий максимум, расположенный в ИК-области ($1500\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$), что является существенным отличием спектров данных проводников от присущего металлам «древесного» («металлического») вида спектров.

2) Интенсивные особенности в области ($1500\text{--}480\text{ cm}^{-1}$), которые являются следствием взаимодействия электронной системы с A_g -внутри молекулярными колебаниями.

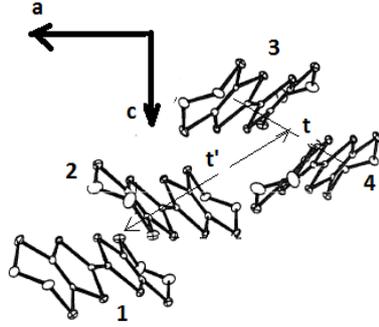
3) Различие формы ИК-максимума в поляризациях ($E//a$) и ($E//c$): (анизотропия спектров в проводящей плоскости): для ($E//a$) наблюдается один широкий максимум около 2300 cm^{-1} , для ($E//c$) проявляется второй максимум около 3500 cm^{-1} , наиболее ярко выраженный при низких температурах.

4) Существенное различие спектров $R(\omega)$ у двух исследованных кристаллов: у $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}_{0.9}\text{Cl}_{0.1}$ в низкочастотной области наблюдается характерное для металлов увеличение отражения при уменьшении частоты, которое ярко выражено при низких температурах. В спектрах $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ такого увеличения не наблюдается.

Указанные особенности спектров позволили выдвинуть предположение о наличии двух

независимых групп носителей – локализованных на кластере из молекул BEDT-TTF дырок и квазисвободных носителей заряда.

Для описания такой сложной системы была предложена **комбинированная** модель, где общая оптическая проводимость кристаллов определяется как сумма вкладов проводимости «друдевских» носителей заряда - σ_{Drude} и проводимостью локализованных на кластере (тетрамере) дырок.



Для теоретического описания вклада локализованных носителей использовалась кластерная модель для ортогональных димеров (κ -фаза), построенная на основе гамильтониана Хаббарда [11]:

$$H = H_e + H_v + \sum_{\alpha,i} g_{\alpha} n_i Q_{\alpha,i} - E \cdot p \quad (6)$$

Первое слагаемое в (6)

$$H_e = \frac{U}{2} \sum_{i,\sigma} n_{i,\sigma} n_{i,-\sigma} - t \sum_{\sigma} (c_1^{\dagger} c_2 + c_3^{\dagger} c_4 + h.c.) - t' \sum_{\sigma} (c_2^{\dagger} c_3 + c_2^{\dagger} c_4 + h.c.) \quad (7)$$

описывает локализованные на кластере дырки в отсутствие ЭКВ и учитывает энергию кулоновского отталкивания $-U$ двух электронов (дырок) на одной молекуле. t и t' – интегралы переноса заряда между молекулами внутри димера и между димерами.

Минимальное полученное собственное значение гамильтониана (6) (ω_1) – это энергия основного состояния системы, остальные – (ω_{β}) энергии возбужденных состояний. Энергии переходов в возбужденное состояние – $\omega_{\beta 1} = \omega_{\beta} - \omega_1$ с коэффициентом затухания Γ_{β} .

Для получения теоретических спектров оптической проводимости вычисляется матрица электронных поляризуемостей χ_{ij} :

$$\chi_{ij} = \sum_{\beta} \frac{\langle 1 | n_i | \beta \rangle \langle \beta | n_j | 1 \rangle 2\omega_{\beta 1}}{\omega_{\beta 1}^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_{\beta}} \quad (8)$$

Для учета электронно–колебательного взаимодействия необходимо вычислить компоненты диагональной матрицы $D_i(\omega)$:

$$D_i(\omega) = \sum_{\alpha} \frac{2g_{\alpha,i}^2 \omega_{\alpha i}}{\omega_{\alpha i}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_{\alpha i}} \quad (9)$$

где $\omega_{\alpha i}$, $g_{\alpha i}$, $\gamma_{\alpha i}$ – частота, константа взаимодействия и коэффициент затухания α -моды A_g внутримолекулярного колебания.

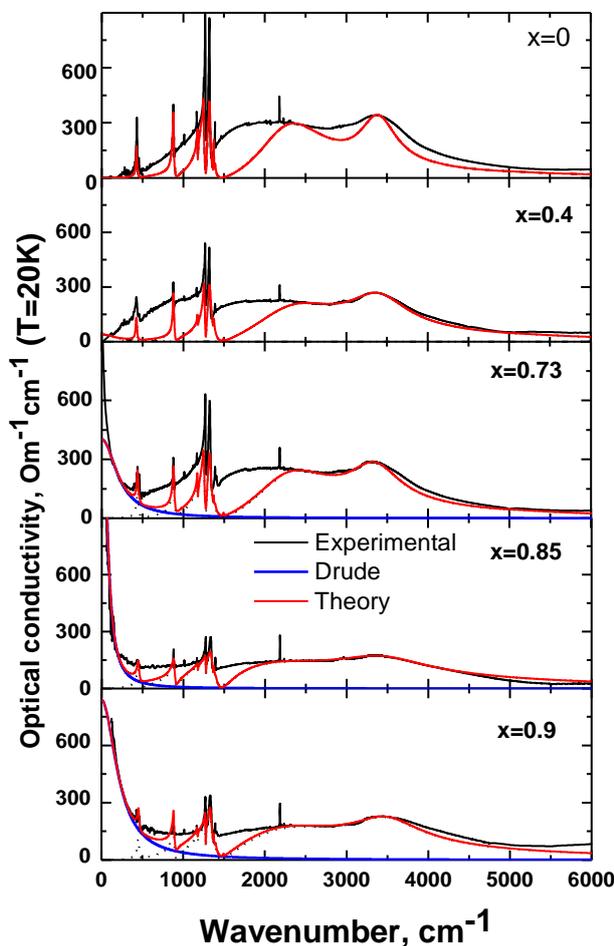
Выражение для оптической проводимости для случая двух ортогональных димеров имеет вид:

$$\sigma_{tetra}(\omega) = -i\omega N(\mathbf{p}, [\mathbf{I} - \mathbf{X} \cdot \text{diag} \mathbf{D}]^{-1} \cdot \mathbf{X} \cdot \mathbf{p}) \quad (10)$$

N - концентрация тетрамеров, \mathbf{I} – унитарная матрица, вектор \bar{p} имеет вид $\bar{p} = \begin{pmatrix} e(a + a') \\ ea \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$

где a и a' - расстояния между молекулами BEDT-TTF внутри димера и между димерами.

В графический программный комплекс собственной разработки был добавлен алгоритм вычислений теоретических спектров проводимости в рамках кластерной «тетрамерной» модели. Расчет спектра, состоящего из 4000 точек, стал занимать малое время, что позволило итерационным подбором параметров модели получать качественное и количественное совпадение теоретических кривых с экспериментальными спектрами оптической проводимости.



Полученный итерационным подбором набор параметров модели (t -энергия переноса заряда с молекулы на молекулу внутри димера, t' - с димера на димер, U - энергия отталкивания двух зарядов на одной молекуле) и параметры электронно-колебательного взаимодействия : частота колебательной моды ν_α (в модели ω_{ai}) и константа взаимодействия g_α - представлены в таблицах 3 и 4 соответственно.

Рис.13 Экспериментальные (черный) и расчетные (красный) спектры оптической проводимости кристаллов k -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br_xCl_{1-x} в поляризации ($E//c$) с различным параметром x при $T = 20$ К. Вклад квазисвободных носителей в оптическую проводимость σ_{Drude} (синий) присутствует только для $x > 0.4$.

Таблица 3. Энергетические параметры комбинированной модели, полученные при описании спектров органических проводников κ -(BEDT-TTF)₂(Cu[N(CN)₂Br_xCl_{1-x}) в поляризации ($E//c$) при T=20K для $x = 0, 0.4, 0.73, 0.85, 0.9$.

	Br_0	Br_0.4	Br_0.73	Br_0.85	Br_0.9
t (eV)	0.205	0.206	0.203	0.210	0.213
t' (eV)	0.127	0.132	0.134	0.111	0.126
U (eV)	0.291	0.310	0.286	0.297	0.285

Таблица 4. Константы электронно-колебательного взаимодействия, g_α ($10^{-2}eV$) κ -(BEDT-TTF)₂(Cu[N(CN)₂Br_xCl_{1-x}) для $x = 0, 0.4, 0.73, 0.85, 0.9$ при T = 20 K.

X	$\nu_2=1496$ cm ⁻¹	$\nu_3=1468$ cm ⁻¹	$\nu_4=1370$ cm ⁻¹	$\nu_5=1276$ cm ⁻¹	$N_6=977$ cm ⁻¹	$\nu_7=912$ cm ⁻¹	$\nu_{10}=445$ cm ⁻¹
0.9	2	8	0.6	1	0.2	3.2	3
0.85	1	8	0.6	1	0.2	3.2	3.3
0.73	2.5	8	0.6	2	0.2	3.1	3.7
0.40	3.0	8	1	1.6	0.2	3.3	3.4
0.0	1.2	8.3	1.1	2	0.2	3.2	3

Было проведено качественное соотнесение особенностей ЭКВ в спектрах оптической проводимости с конкретным типом колебаний. Для этого использовались данные работы [8] для частот и формы Ag-ВМК плоской молекулы симметрии D_{2h} и иона (BEDT-TTF)^{+0.5e}. Полученное отнесение особенностей ЭКВ для молекулы BEDT-TTF симметрии D_{2h}: ν_2, ν_3 – валентные колебания двойной C=C связи; ν_4, ν_5, ν_7 - изгибные колебания связей Н-С-Н, С-С-Н.

Проведенный в главе количественный анализ спектров оптической проводимости позволил определить физические параметры, характеризующие межмолекулярные электронные взаимодействия: энергию кулоновского отталкивания двух электронов (дырок) на одной молекуле, интегралы переноса между молекулами внутри димера и между ортогональными димерами. Было установлено, что параметры, характеризующие перенос заряда между молекулами в димерах и тетрамерах, в том числе большая величина U/t (1.3–1.5), практически одинаковы для всех кристаллов группы κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂Br_xCl_{1-x}.

Также в главе были рассчитаны параметры электронно-колебательного взаимодействия: $\omega_\alpha, g_\alpha, \gamma_\alpha$ – частота, константа взаимодействия и коэффициент затухания α -моды A_g внутримолекулярного колебания. Набор полученных значений ω_α будет актуален для любых соединений со структурой из кластеров на основе молекулы BEDT-TTF.

В **заключении** приведены основные результаты работы:

1. Измерены в широком температурном интервале (10-300К) спектры отражения трех групп органических соединений с качественно различающейся структурой проводящих слоев, и, как следствие, с разными электрическими свойствами:

а) монокристаллов группы $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{1-x}$, демонстрирующих при низких температурах сверхпроводящие ($x=0.027$) или диэлектрические ($x=0$) свойства.

б) монокристаллов $(\text{EDT-TTF})_6[\text{Hg}_4\text{Br}_{12}]$ и $(\text{EDT-TTF})_3\text{Hg}(\text{SCN})_3 \text{I}_{0.5}(\text{PhCl})_{0.5}$, обладающих полупроводниковым характером температурной зависимости проводимости с изменяющимися энергиями активации.

в) монокристаллов соединений $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}_x\text{Cl}_{1-x}$ ($x=0..0.9$), среди которых есть как сверхпроводники ($x=0.9$ $T_c=11.3\text{K}$), так и диэлектрики ($x=0$ $T<50\text{K}$).

2. Для монокристаллов $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]$ обнаружено существенное изменение структуры спектров при уменьшении температуры ниже 35К в области $2500\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$, обусловленное появлением энергетической щели на уровне Ферми в спектре электронных состояний при переходе металл-диэлектрик пайерлсовского типа. Для монокристаллов с малым $x=0.027$ указанный переход не наблюдался, что соответствует сохранению металлического состояния в данной системе до самых низких температур.

3. Использование модели «фазовых фононов» позволяет адекватно описывать оптические функции низкоразмерных органических проводников и получать энергетические параметры электронной системы. Количественный анализ спектров $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{1-x}$ позволил связать наиболее интенсивную вибрационную особенность в спектрах отражения ($\omega_n = 1330\text{ cm}^{-1}$) с плоскостными валентными колебаниями двойной С=С связи. С высокой точностью были получены значения периодического потенциала V , связанного со статической модуляцией молекулярных орбиталей. Сравнение этой величины для кристаллов с разным стехиометрическим коэффициентом $x=0$ и $x=0.027$ и соответственно различными проводящими свойствами позволило сделать вывод о зависимости периодического потенциала от усредненного заряда одной молекулы EDT.

5. Для кристаллов с однонаправленными стопками $(\text{EDT-TTF})_3\text{Hg}(\text{SCN})_3 \text{I}_{0.5}(\text{PhCl})_{0.5}$ установлена сильная зависимость спектров отражения от поляризации. Для кристаллов $(\text{EDT-TTF})_3[\text{Hg}_2\text{Br}_6]$ анизотропия незначительна, что обусловлено наличием в структуре двух чередующихся независимых ортогональных подсистем стопок, разделенных слоем изолятора. Оптический отклик подобной структуры схож с откликом «квазидвумерной» электронной системы.

6. Показано, что кластерная (тримерная) модель позволяет количественно описать особенности спектров $(\text{EDT-TTF})_3[\text{Hg}_2\text{Br}_6]$ и $(\text{EDT-TTF})_3\text{Hg}(\text{SCN})_3 \text{I}_{0.5}(\text{PhCl})_{0.5}$, связанные как с электронно-колебательным взаимодействием, так и с электронными переходами внутри

тримера. Проанализированы различия положения полос электронного перехода в спектрах отражения этих соединений. Установлено, что величина интеграла переноса t (определяет положение широкого максимума в спектрах) сильно зависит от взаиморасположения противоионов относительно молекул EDT проводящего слоя. Напротив, значение константы взаимодействия (g_a) для плоскостного колебания двойной центральной C=C связи молекулы EDT-TTF мало отличаются для этих двух соединений.

7. В спектрах группы кристаллов k -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br_xCl_{1-x} в поляризации E//c для всех x и температур (20-300К) в области частот 3500 см⁻¹ обнаружен дополнительный широкий максимум, связанный с преобладанием электронных переходов внутри димеров.

8. Анализ интенсивности полос электронно-колебательного взаимодействия (700-1600см⁻¹) для всего семейства кристаллов k -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br_xCl_{1-x} позволил сделать вывод об участии в переносе заряда двух видов носителей: локализованных на «тетрамерах» дырок и квазисвободных носителей.

9. Полученные из соотношений Крамерса-Кронига спектры оптической проводимости группы кристаллов k -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br_xCl_{1-x} использовались для количественного описания проводящей системы в рамках кластерного подхода. Расчет значений энергетических параметров тетрамерной модели (описывает кластер из двух ортогональных димеров) и параметров электронно-колебательного взаимодействия показал, что:

а) У соединений с переходом M/СП ($x=0.85, 0.9$) наблюдается заметно больший коэффициент расчетного затухания электронных переходов по сравнению с величинами для соединений с $x=0, x=0.4$, что предопределено степенью структурного беспорядка. В кристаллах ($x=0.85, 0.9$) концевые CH₂-группы сильнее и хаотичнее отклонены от плоскости молекулы BEDT-TTF, что затрудняет переход M/Д пайерлсовского типа.

б) константа взаимодействия плоскостного колебания двойной центральной C=C связи молекулы BEDT оказалась близкой по значению к полученной в работе для соединения (EDT-TTF)₃[Hg₂Br₆].

Публикации автора по теме диссертации

1. Оптические исследования квазидвумерных органических металлов $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{1-x}$ ($x=0$ и 0.027) --- сравнительный анализ в рамках модели "фазовых фононов". **Петров Б.В., Волков М.П.** (2022), Оптика и спектроскопия, т. 130, 11, страница: 1653
2. Оптические исследования фазового перехода металл/диэлектрик в органическом низкоразмерном проводнике $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]$. **Власова Р.М., Петров Б.В., Жилиева Е.И., Торунова С.А., Любовская Р.Н.** (2014), ФТТ, т.56, 8 страницы: 1564-1570.
3. Оптические свойства низкоразмерных органических проводников с различно ориентированными проводящими слоями: $(\text{EDT-TTF})_3\text{Hg}_2\text{Br}_6$ и $(\text{EDT-TTF})_3\text{Hg}(\text{SCN})_3\text{I}_{0.5}(\text{PhCl})_{0.5}$. **Власова Р.М., Петров Б.В., Семкин В.Н., Жилиева Е.И., Торунова С.А.** (2013), ФТТ, т.55, 1 страницы: 116-124.
4. Оптические исследования анизотропии π -электронной проводящей системы в кристаллах органического сверхпроводника $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{1-x}$. **Власова Р.М., Петров Б.В., Семкин В.Н., Жилиева Е.И., Торунова С.А., Любовская Р.Н.** (2013), ФТТ, т.55, 9 страницы: 1797-1803.
5. Оптические исследования межмолекулярных электронных взаимодействий и "свободных" носителей заряда в квазидвумерных органических проводниках и сверхпроводниках группы κ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}_x\text{Cl}_{1-x}$. **Власова Р.М., Петров Б.В., Семкин В.Н.** (2011), ФТТ, т.53, 9 страницы: 1691-1698.
6. Процессы переноса заряда в ион-радикальных молекулярных проводниках κ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}_x\text{Cl}_{1-x}$: сверхпроводнике ($x=0.9$) и проводнике с переходом металл-диэлектрик ($x=0$). **Власова Р.М., Дричко Н.В., Петров Б.В., Семкин В.Н., Faltermeier D., Barz J., Dumm M., Dressel M., Mezier C., Batail P.** (2009), ФТТ, т.51, 5 страницы: 986-996.
7. Disentangling the conductivity spectra of two-dimensional organic conductors. **Dressel M., Faltermeier D., Dumm M., Drichko N., Petrov B., Semkin V., Vlasova R., Meziere C., Batail P.** Physica B, v.404, 3-4 страницы: 541-544 7. (2009) ELSEVIER SCIENCE BV ISSN: 0921-4526 .
8. Bandwidth-controlled Mott transition in κ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}_x\text{Cl}_{1-x}$: optical studies of localized charge excitations. **Faltermeier D., Barz J., Dumm M., Dressel M., Drichko N., Petrov B., Semkin V., Vlasova R., Mezière C., Batail P.** Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics. (2007) . Т. 76. № 16. С. 165113.
9. Оптические свойства новых органических проводников на основе молекулы BEDT-TSeF - сверхпроводника κ - $(\text{BETS})_4\text{Hg}_{2.84}\text{Br}_8$ и металла κ - $(\text{BETS})_4\text{Hg}_3\text{Cl}_8$ --- при 300-15 К. **Власова Р.М., Дричко Н.В., Петров Б.В., Семкин В.Н., Жилиева Е.И., Любовская Р.Н., Olejniczak I., Kobayashi A., Kobayashi H.** 2004, ФТТ, т.46, 11 страницы: 1921-1929
10. A comparative mid-infrared study of superconductor $\text{BETS}_4\text{Hg}_{2.84}\text{Br}_8$ and metal

BETS₄Hg₃Cl₈. **Drichko N., Petrov B., Semkin V.N., Vlasova R.M., Bogdanova O.A., Zhilyaeva E.I., Lyubovskaya R.N., Olejniczak I., Kobayashi H., Kobayashi A.** Journal de Physique IV (Proceedings) (2004) 114(1):305-307.

11. Электронные и электрон-фононные эффекты в квазидвумерном молекулярном проводнике θ -(BETS)₄HgBr₄(C₆H₅Cl): оптические исследования при 300--15 К. **Власова Р.М., Дричко Н.В., Петров Б.В., Семкин В.Н., Жилиева Е.И., Богданова О.А., Любовская Р.Н., Грайа А.** (2002), ФТТ, т.44, 1 страницы: 9-16.

12. Electron-molecular vibrational coupling and electronic structure of k -(BEDT-TTF)₂Cu[N(Cn)₂]Cl_{0.5}Br_{0.5}: Optical study at temperatures down to 15K. **Petrov B.V., Semkin V.N., Vlasova R.M., Yartsev V.M., Kushch N.D., Graja A.** В книге (сборнике): Molecular low dimensional and nanostructured materials for advanced applications, NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry, v.59, p. 259-262, (2002) SPRINGER ISSN: 1568-2609 ISBN: 1-4020-0578-4.

13. A Semiconductor-Semiconductor Transition in (TSeT)₃[Fe(CN)₅NO] followed by Infrared Spectroscopy. **N. Drichko, B. Petrov, V. N. Semkin, R. M. Vlasova, I. Olejniczak, E. B. Yagubskii, I. Shevyakova.** В книге (сборнике) "Molecular Low Dimensional and Nanostructured Materials for Advanced Applications", Editors A. Graja, B. R. Bułka, F. Kajzar, NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry, v. 59, p. 273-276, (2002). SPRINGER ISSN: 1568-2609 ISBN: 1-4020-0578-4.

Список цитируемой в автореферате литературы

1. W. A. Little Phys.Rev. 134 (1964) pp.A1416-1424
2. T. Ishiguro et al. Organic superconductors. SpringerVerlag, 1991
3. J. M. Williams et al. Organic Superconductors (Including Fullerenes): Synthesis, Structure, Properties, and Theory. (Prentice Hall: Engle-wood Cliffs, NJ, 1992), 367 pp
4. Р. Пайерлс. Квантовая теория твердых тел. М., 1956, 257 стр
5. E.I. Zhilyaeva, S.A. Torunova, R.N. Lyubovskaya, G.A. Mousdis, G.C. Papavassiliou, J.A.A.J. Perenboom, S.I. Pesotskii, R.B. Lyubovskii. Synth. Metals, 140, 151 (2004).
6. M. J. Rice, Phys.Rev.Lett. 37, №1, с.36 (1976)
7. Andrzej Lapinski, Rimma N. Lyubovskaya, Elena I. Zhilyaeva, Chemical Physics 323, 161 (2006)6. R.N. Lyubovskaya, E.I. Zhilyaeva, S.A. Torunova, G.A. Mousdis, G.C. Papavassiliou, J.A.A.J. Perenboom, S.I. Pesotskii and R.B. Lyubovskii, Journal de Physique IV France 114, 463 (2004).
8. J.E. Eldridge, Y. Xie, Hau H. Wang, Jack M. Williams, A.M. Kini, J.A. Schlueter. Spectrochimica Acta Part A 52 45 (1996), 51A 947 (1995)
9. Оптические исследования анизотропии π -электронной проводящей системы в кристаллах органического сверхпроводника (EDT--TTF)₄[Hg₃I₈]_{1-x}. Власова Р.М., Петров Б.В.,

Семкин В.Н., Жилыева Е.И., Торунова С.А., Любовская Р.Н. (2013), ФТТ, т.55, 9
страницы: 1797-1803.

10. J.M. Williams, A.M. Kini, . H.H. Wang, K.D. Carlson, U. Geiser, L.K. Montgomery, G.J. Pyrka, D.M. Watkins, L.M.Kommers, S.J. Boryschuk A.V. A.V. Strieby Crouch W.K.Kwok, J.E. Schirber, D.L. Overmyer, D. Jung and M.-H. Whangbo, *Inorg. Chem.*, 29 (1990) 3272.

11. M.J. Rice. *Solid State Commun.* **31**, 93 (1979)