

ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ  
И ЭЛЕКТРОН-ЭЛЕКТРОННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  
В КВАЗИОДНОМЕРНОМ ОРГАНИЧЕСКОМ  
ПОЛУПРОВОДНИКЕ  $\text{MT}_2(\text{TCNQ})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

В. Н. Сёмкин, Р. М. Власова, Н. Ф. Картенко,  
С. Я. Приев, О. А. Усов, В. М. Яруев, Л. С. Агроскин,  
В. К. Петров, Г. Г. Абашев, В. С. Русских

Выполнены спектральные оптические и рентгеноструктурные исследования нового квазиодномерного полупроводника (*S*-метилтиуроний) $_2 \cdot (\text{TCNQ})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Развита теория оптических свойств квазиодномерных проводящих кристаллов с тримеризующимися стопками в кластерном приближении с учетом различия энергий электрона на центросимметричной и нецентросимметричной молекулах. Проведен анализ полученных экспериментальных результатов на основе развитой теории, получено удовлетворительное согласие экспериментальных и расчетных спектров отражения и равновесных распределений заряда между молекулами. На этом основании определены: а) параметры электронной структуры в приближении Хаббарда — интеграл переноса электронов между молекулами тримера ( $|t| = 0.18$  эВ), энергия кулоновского отталкивания двух электронов на одной молекуле ( $U = 0.36$  эВ), различие энергетических уровней электрона на центросимметричной и нецентросимметричной молекулах ( $\Delta_c$ ); б) константы электронно-колебательного взаимодействия и энергия связи внутримолекулярного полярона. Дана интерпретация всех вибронных линий и полос электронных переходов с учетом распределения электронов в элементарной ячейке и смещения заряда в нецентросимметричных молекулах.

Как известно из проводившихся в последние годы исследований (см. обзоры [1, 2]) в физике квазиодномерных органических проводников и полупроводников (ион-радикальных молекулярных кристаллов) важную роль играют следующие электронные явления: взаимодействия электронов с решеточными фононами, приводящие к возникновению волн зарядовой или спиновой плотности [1]; взаимодействие с внутримолекулярными колебаниями (см., например, [3-10]); электрон-электронные кулоновские корреляции [2, 11, 12]. Они определяют в значительной степени природу основного состояния и механизмы переноса заряда в этих объектах. По данным [13], взаимодействие электронов с внутримолекулярными полносимметричными колебаниями ( $a_g$ -ВМК) может приводить к притяжению между электронами и возникновению сверхпроводимости в органических проводниках.

В этой связи представляется интересным изучение указанных взаимодействий во вновь синтезируемых ион-радикальных кристаллах. Среди полупроводниковых кристаллов особый интерес вызывают те, в которых молекулы в проводящих стопках группируются по три, так как два электрона на трех молекулах образуют самую простую систему, в которой реализуются два типа электронных переходов: переходы на занятую и свободную молекулы. Это позволяет, в частности, прямо определить энергию кулоновского отталкивания двух электронов на одной молекуле. Число таких структур относительно невелико, а достаточно подробно изучена только цезиевая соль тетрацианхинодиметана  $\text{Cs}_2(\text{TCNQ})_3$  [5, 9, 14]. В данной работе представлены исследования другого такого соеди-

нения (*S*-метилтиуроний)<sub>2</sub>·(ТСNQ)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O (MT<sub>2</sub>ТСNQ<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O), синтезированного в процессе поиска высокопроводящих органических соединений [15, 16]. Информация об электронно-колебательном и электрон-электронном взаимодействиях была получена из оптических и структурных исследований и их теоретического анализа.

## 1. Методика эксперимента

Рентгеноструктурные измерения MT<sub>2</sub>ТСNQ<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O были выполнены на монокристаллах размером ~0.2×0.1×0.1 мм общепринятым способом (дифрактометр Синтекс Р2<sub>1</sub>, MoK<sub>α</sub>-излучение, графитовый монохроматор, ω-сканирование, 2θ<sub>макс</sub>=50°, 2034 независимых рефлексов). Структура определена методом тяжелого атома и уточнена полноматричным МНК с анизотропными температурными факторами для неводородных атомов до R=0.042.

Поляризованные спектры отражения R(ω) были измерены в области 500—25 000 см<sup>-1</sup> на монокристалле размером ~3×2×0.5 мм от естественно выросшей наиболее развитой грани (010). В области 500—8000 см<sup>-1</sup> отражение измерялось на инфракрасном Фурье-спектрометре IFS-113v с отражательной приставкой А510 и стандартными поляризаторами KRS-5 и ВаF<sub>2</sub> в режиме накопления интенсивности интерферограммы для достижения отношения сигнал/шум ≥ 20. В области 9000—25 000 см<sup>-1</sup> отражение измерялось от лучших участков поверхности кристалла на микроспектрофотометрах отраженного света с диаметром светового пучка 100 и 6 мкм. Абсолютное значение коэффициента отражения определялось по отношению к эталонам: алюминиевому зеркалу в ИК области и SiC в ближней ИК и видимой областях спектра.

Из экспериментальных спектров отражения по соотношениям Крамерса—Кронига были получены комплексные электропроводность  $\tilde{\epsilon}(\omega)$  и диэлектрическая проницаемость  $\tilde{\epsilon}(\omega)$ , а также функции  $\text{Re}\{\tilde{\epsilon}(\omega)/\omega^2\}$  и  $\text{Re}\{1/\tilde{\epsilon}(\omega)\}$ , необходимые для теоретического анализа оптических свойств кристаллов MT<sub>2</sub>ТСNQ<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O. Расчет по соотношениям Крамерса—Кронига был выполнен при условии, что R(ω < 500 см<sup>-1</sup>) = Const = R(500 см<sup>-1</sup>), и общепринятой экстраполяции в область высоких частот ω > 25 000 см<sup>-1</sup>.

## 2. Результаты эксперимента

а) Структура и электропроводность кристаллов MT<sub>2</sub>ТСNQ<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O. Кристаллы относятся к триклинной сингонии, пр. гр. P1, параметры элементарной ячейки: Z=1, a=8.033, b=13.002, c=9.895 Å, α=94.32, β=108.12, γ=88.90°, V=979.5 Å<sup>3</sup>, d<sub>x</sub>=1.141 г/см<sup>3</sup>. Элементарная ячейка содержит две молекулы кристаллизационной воды. Проекция структуры кристаллов на плоскость (100) дана на рис. 1, а. Видно, что молекулы ТСNQ образуют вдоль оси с непрерывные стопки и группируются в стопках по три (BAB BAB . . . , где А — центросимметричная, В — нецентросимметричная молекулы). Расстояния между соседними молекулами в тримере 3.17 Å, а между молекулами соседних тримеров 3.33 Å. Способы наложения молекул АВ и ВВ (рис. 1, б) свидетельствуют о более полном перекрывании молекулярных π-орбиталей в данной структуре по сравнению с аналогичными структурами триклинной сингонии родственных тримеризованных солей [17-19].

Величина заряда, перенесенного с катионов МТ на анионы ТСNQ (А и В), оценивалась путем сравнения длин внутримолекулярных связей в анионах методом [20] с использованием соответствующих эталонных длин связей ТСNQ<sup>-</sup> и ТСNQ<sup>0</sup>, приведенных в [18]. Оценка показала, что на молекулах ТСNQ (А) находится 0.9, а на молекулах ТСNQ (В) — 0.4 заряда электрона, т. е. на тримере находится 1.7e. Поскольку размеры и форма катиона практически не изменились по сравнению с простой солью МТ—ТСNQ, в которой наблюдался полный перенос

заряда [15], можно предположить, что  $-0.3e$  локализовано на молекулах воды. Анализ длин связей вышеупомянутым способом показывает, что заряд  $-0.4e$  на молекулах В распределен асимметрично:  $-0.1e$  и  $-0.3e$ , т. е. смещен в сторону катиона. Учитывая распределение заряда, формулу одной структурной единицы можно записать в виде  $(MT^{+e})_2(TCNQ)_3^{1.7e} \times (2H_2O)^{-0.3e}$ . Типичные форма и огранка кристаллов приведены на рис. 1, в.

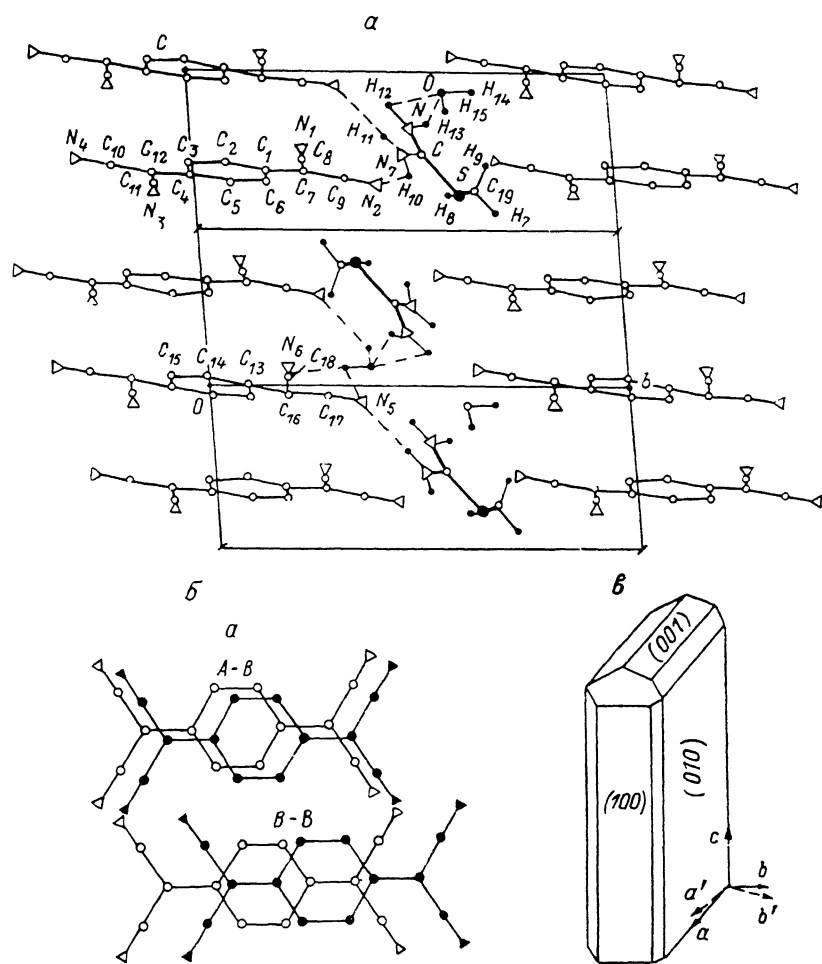


Рис. 1. Проекция структуры кристалла  $MT_2(TCNQ)_3 \cdot 2H_2O$  на плоскость (100) (а); способы перекрытия анион-радикалов TCNQ в кристалле, А—В — внутри тримера, В—В — между тримерами (б); форма и огранка кристалла (в), оси  $a'$ ,  $b'$ ,  $c$  ортогональны.

Электропроводность кристаллов вдоль оси  $c$  (длина кристалла) была измерена четырехэлектродным методом, а вдоль осей  $a'$  (ширина) и  $b'$  (толщина) — двухэлектродным методом с использованием серебряной пасты для крепления электродов. Полученные значения  $\sigma_c = 0.18$ ,  $\sigma_{a'} = 1.1 \cdot 10^{-2}$ ,  $\sigma_{b'} = 7.3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  показывают, что  $MT_2TCNQ_3 \cdot 2H_2O$  имеет наибольшую электропроводность среди всех тримеризованных солей [19, 21]. Температурная зависимость электропроводности имеет полупроводниковый характер, энергия активации практически изотропна,  $E = 0.19 \text{ эВ}$ .

б) Инфракрасные и оптические спектры кристаллов. На рис. 2, а приведены спектры отражения  $R(\omega)$  кристалла  $MT_2TCNQ_3 \cdot 2H_2O$  в области  $500-25000 \text{ см}^{-1}$  в поляризациях, когда электрический вектор параллелен и перпендикулярен стопкам молекул TCNQ:  $E \parallel c$  ( $R_{\parallel}(\omega)$ ) и  $E \perp c$  ( $R_{\perp}(\omega)$ ). Видно, что наблюдаются ярко выраженные

ные, типичные для полупроводниковых солей, особенности [3-5, 8].  $R_{\parallel}(\omega)$  представляет собой широкую интенсивную полосу с максимумом ( $R_{\parallel}=0.37$ ) вблизи  $3000 \text{ см}^{-1}$ . Высокочастотный край полосы и следующий за ним глубокий минимум ( $R_{\parallel}=0.013$ ) при  $9090 \text{ см}^{-1}$  находятся в области экранированной плазменной частоты системы  $n$  радикальных<sup>1</sup> электронов:  $\omega_p = (4\pi n e^2 / m \epsilon_{\infty})^{1/2} = 8700 \text{ см}^{-1}$  для  $n = 1.7 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  и  $\epsilon_{\infty} = 2$ , что позволяет отнести наблюдаемую полосу к электронному переходу в си-

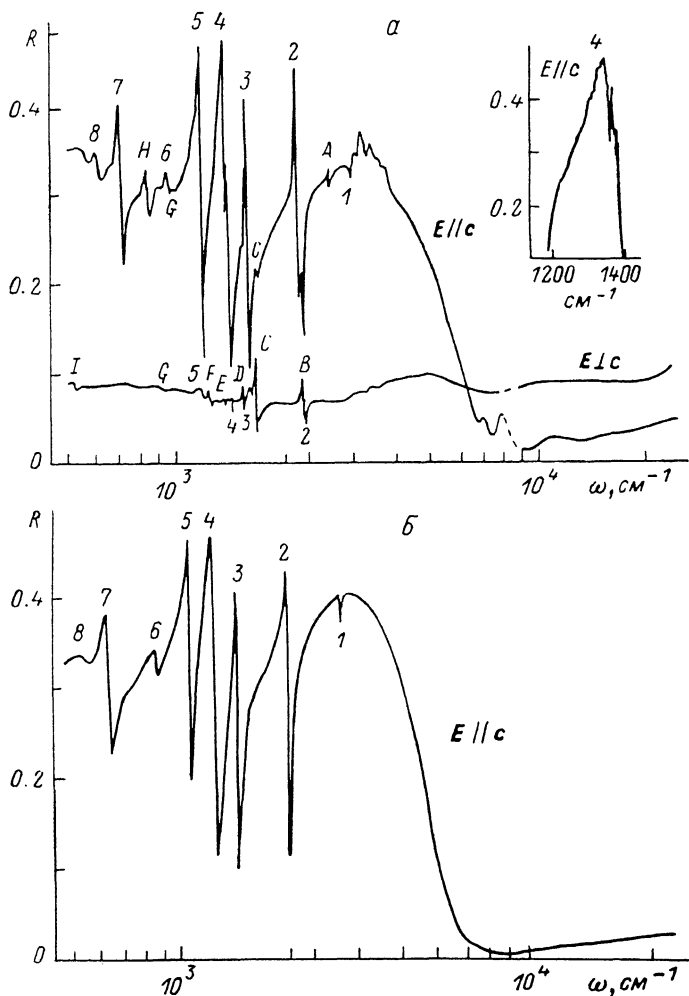


Рис. 2. Спектры отражения кристалла  $\text{MT}_2(\text{TCNQ})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

*a* — эксперимент в поляризациях  $E \parallel c$  и  $E \perp c$ . На вставке —  $R_{\parallel}(\omega)$  в области электронно-колебательной особенности на частоте  $a_g \nu_4$  ВМК (триплет); *b* — расчет для поляризации  $E \parallel c$ .

стеме радикальных электронов. Плазменный край осложнен слабым максимумом вблизи  $8000 \text{ см}^{-1}$ , который, согласно [9], может быть следствием кулоновского отталкивания между электронами. В средней ИК области электронная полоса имеет интенсивную колебательную структуру, которая вызвана возбуждением запрещенных для отдельной молекулы  $a_g$ -ВМК TCNQ вследствие их взаимодействия с системой радикальных электронов. В исследованный интервал частот попадает 8 из 10  $a_g$ -ВМК молекулы TCNQ [22-26]. Соответствующие особенности в спектре  $R_{\parallel}(\omega)$  обозначены цифрами 1-8, положение их максимумов приведено в табл. 1

<sup>1</sup> Радикальными названы электроны, находящиеся на анион-радикалах TCNQ (1.7 электрона на тример, что соответствует концентрации  $n = 1.7 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ).

Таблица 1

Положение и идентификация полос колебательной структуры  
в оптических спектрах кристалла  $\text{MT}_2(\text{TCNQ})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Обозначение на рис. 1	$R_{\parallel}(\omega)$	$\text{Re}[\bar{\varepsilon}_{\parallel}(\omega)]$	$\text{Re}\left[\frac{1}{\bar{\varepsilon}_{\parallel}(\omega)}\right]$	$R_{\perp}(\omega)$	$\text{CS}_2(\text{TCNQ})_3[27]$	Идентификация
	1	2	3	4	5	
<i>I</i>	3147	—	3068	—	—	$a_g \nu_1$
<i>A</i>	2665	2650	2668	—	—	$2a_g \nu_4$
<i>2</i>	2201	2202	2204	2198	2189	—
	2171	2138	2178	—	—	$a_g \nu_2$
<i>B</i>	—	—	—	2151	2160	$b_{2u} \nu_{33}$
<i>C</i>	1665	1665	—	1654	—	MT
<i>3</i>	1571	1564	1589	1571	1580	$a_g \nu_3$
<i>D</i>	—	—	—	1517	1523	$b_{1u} \nu_{20}^0$
<i>4</i>	1384	1382	1402	1382	—	—
	1370	1368	1380	—	—	$a_g \nu_4$
	1352	1334	1364	—	1358	—
<i>E</i>	—	—	—	1360	1368	$b_{1u} \nu_{21}$
<i>F</i>	—	—	—	1199	1211	$b_{2u} \nu_{36}$
<i>5</i>	1172	1178	1188	1175	1184	$a_g \nu_5$
<i>G</i>	985	—	—	972	984	$b_{1u} \nu_{23}$
<i>6</i>	946	950	961	—	972	$a_g \nu_6$
<i>II</i>	821	824	—	—	—	$b_{2u} \nu_{50}$
<i>7</i>	693	694	716	—	724	$a_g \nu_7$
<i>8</i>	593	600	615	—	608	$a_g \nu_8$
<i>I</i>	—	—	—	508	545	$b_{1u} \nu_{25}^0$

Примечание. Приведены положения максимумов полос в соответствующих спектрах ( $\text{см}^{-1}$ ).

(стб. 1). Там же приведены положение и идентификация всех колебательных полос в спектрах  $R_{\parallel, \perp}(\omega)$  (стб. 1, 4) и  $\text{Re}[\bar{\varepsilon}(\omega)]$  (стб. 2).

В противоположность спектру в параллельной поляризации  $R_{\perp}(\omega)$  имеет низкий, как у диэлектриков, уровень ( $\sim 0.08-0.11$  во всем интервале частот). Отражение мало зависит от частоты, за исключением узких полос, которые отнесены нами (табл. 1, стб. 4), согласно [22, 26], к плоскостным ВМК симметрии  $b_{1u}$  и  $b_{2u}$ . В спектре  $R_{\perp}(\omega)$  следует отметить размытый слабый максимум вблизи  $\sim 4500 \text{ см}^{-1}$ , который может быть отнесен к дополнительному переносу электронов с молекул воды  $(2\text{H}_2\text{O})^{-0.3e}$  на тример  $(\text{TCNQ})_3^{-1.7e}$  при освещении. В этом случае становится возможным косвенное возбуждение  $a_g$ -ВМК при  $E \perp c$ . Действительно, соответствующие этому возбуждению слабые электронно-колебательные полосы 2—5 заметны в спектре  $R_{\perp}(\omega)$ . Полосы при  $1654 \text{ см}^{-1}$  в  $R_{\perp}(\omega)$  и при  $1665 \text{ см}^{-1}$  в  $R_{\parallel}(\omega)$  связаны, по-видимому, с ВМК катиона MT, так как в спектре поглощения соли  $\text{CS}_2(\text{TCNQ})_3$  аналогичного стехиометрического состава [27] эта полоса отсутствует (табл. 1, стб. 5). Пик при  $2665 \text{ см}^{-1}$  в  $R_{\parallel}(\omega)$  проявляется в спектрах всех солей TCNQ и может быть связан с возбуждением двух квантов  $\nu_4 a_g$ -ВМК TCNQ. Слабая полоса вблизи  $3580 \text{ см}^{-1}$ , наблюдающаяся в обеих поляризациях, обусловлена, по-видимому, внутримолекулярными колебаниями кристаллизационной воды.

В спектре оптической проводимости, полученном из данных  $R_{\parallel}(\omega)$  по соотношениям Крамерса—Кронига (рис. 3, а), электронный переход проявляется в виде широкой полосы с максимумом вблизи  $3000 \text{ см}^{-1}$  и интенсивной электронно-колебательной структурой. Из рис. 2, а видно, что особенности структуры  $\nu_2$  и  $\nu_4$  представляют собой дублет и триплет соответственно. Происхождение дублета может быть обусловлено тем, что вследствие отмеченного выше смещения заряда на молекулах TCNQ (B) две половины ее несут различный заряд ( $\sim 0.3e$  и  $0.1e$ ), поэтому у колебаний  $\nu_2$  и  $\nu_4$  имеются по две компоненты. Действительно, данные [22—26] показывают, что частоты именно этих колебаний наиболее чувствительны к находящемуся на TCNQ заряду. Происхождение третьей компоненты

у  $\nu_4$  с этой точки зрения не ясно. Оно не может быть обусловлено взаимодействием электронов с  $a_g$ -ВМК TCNQ (A), так как последнее запрещено по симметрии вследствие расположения TCNQ (A) в центрах инверсии кристалла. Мало вероятно также, чтобы столь интенсивная компонента относилась к близлежащему плоскостному колебанию  $b_{1u}$  ( $\nu_{21}=1368 \text{ см}^{-1}$ ; табл. 1, стб. 5, 6), так как плоскости молекул TCNQ почти перпендикулярны оси  $c$ .

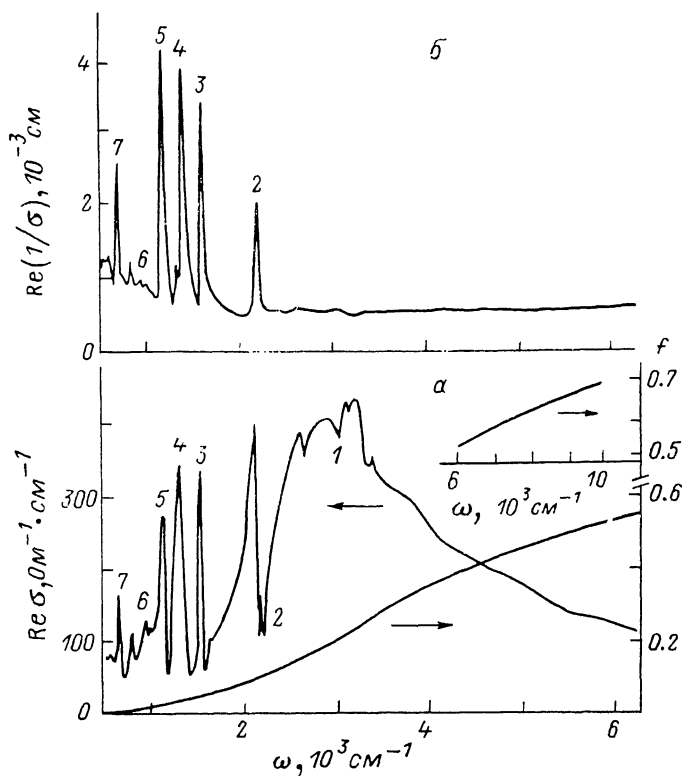


Рис. 3. Действительная часть комплексной электропроводности  $\text{Re}[\bar{\sigma}(\omega)]$  (а) и обратной комплексной электропроводности  $\text{Re}[1/\bar{\sigma}(\omega)]$  (б) для  $E \parallel c$ . Сила осциллятора электронного перехода  $f(\omega)$  для  $E \parallel c$ .

Для дополнительной характеристики электронного перехода при  $E \parallel c$  на рис. 3, а приведена также соответствующая этому переходу сила осциллятора

$$f = (2m/\pi N_t e^2) \int_0^{\omega_0} \text{Re}[\bar{\sigma}(\omega)] d\omega$$

как функция  $\omega_0$  ( $N_t$  — концентрация тримеров). Поскольку  $f$  представляет собой эффективное число свободных электронов (в расчете на одну структурную единицу), вносящих вклад в этот переход [28], то полученный результат  $f \ll 2$ , даже в асимптотической области  $\omega \gg \omega_p$ , свидетельствует, что при описании квазиодномерной системы радикальных электронов в  $\text{MT}_2\text{TCNQ}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  следует учитывать взаимодействия между электронами.

### 3. Теоретическое описание результатов

Количественное описание полученных спектров и электронно-колебательного взаимодействия было выполнено на основе теории [7-9], явно учитывающей электрон-электронное взаимодействие в приближении Хаб-

барда. В данной работе эта теория уточнена с целью изучения влияния катиона и электронно-колебательного взаимодействия на распределение заряда в тримере и на оптические свойства квазиодномерных кристаллов с тримеризующимися стопками.

а) Уточнение теории. Кристалл  $MT_2TCNQ_3 \cdot 2H_2O$  моделируется ориентированной совокупностью  $N_i$  невзаимодействующих тримеров в единице объема. Каждый тример с двумя радикальными электронами в присутствии внешнего электромагнитного поля описывается гамильтонианом (см., например, [7]) ( $\hbar=1$ )

$$H = H_0^e + H_v + \sum_{\alpha, i} g_\alpha n_i Q_{\alpha, i} - E \cdot p, \quad (1)$$

где

$$H_0^e = \Delta_c (n_1 + n_3) - 2\Delta_c n_2 + \frac{U}{2} \sum_{i, \sigma} n_{i, \sigma} n_{i, -\sigma} + t \sum_{\sigma} (c_{1\sigma}^+ c_{2\sigma} + c_{2\sigma}^+ c_{1\sigma} + c_{2\sigma}^+ c_{3\sigma} + c_{3\sigma}^+ c_{2\sigma}), \quad (2)$$

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

описывают соответственно радикальные электроны и  $a_g$ -ВМК в отсутствие взаимодействия. Последнее описывается третьим слагаемым в (1). Параметры  $U$  и  $t$  обозначают соответственно энергию кулоновского отталкивания двух электронов на одной молекуле и интеграл переноса электронов между молекулами А и В в тримере;  $c_{i, \sigma}^+$ ,  $c_{i, \sigma}$  — фермиевские операторы рождения и уничтожения электрона на узле  $i$  с проекцией спина  $\sigma$ ;  $n_{i, \sigma} = c_{i, \sigma}^+ c_{i, \sigma}$ ;  $n_i = \sum_{\sigma} n_{i, \sigma}$  — оператор числа электронов на узле  $i$ ;  $\Delta_c$  обозначает сдвиг энергии молекулярной орбитали (МО) в результате неэквивалентных положений катионов относительно молекул А и В тримера. Нормальные (безразмерные) координаты колебаний с частотой  $\omega_\alpha$ , соответствующие  $\alpha$ -ветви  $a_g$ -ВМК молекулы  $i$ , обозначены через  $Q_{\alpha, i}$ . Набор  $G$  констант  $g_\alpha$  обозначает постоянные электронно-колебательного взаимодействия. Последнее слагаемое в (1) описывает взаимодействие электрического дипольного момента  $p$  тримера, наведенного смещением радикальных электронов под действием приложенного извне электрического поля  $E$ .

Уравнения движения для координат  $Q_{\alpha, i}$  получаем из (1) в виде

$$\ddot{Q}_{\alpha, i} + \omega_\alpha^2 Q_{\alpha, i} = -2g_\alpha \omega_\alpha n_i. \quad (4)$$

Если ввести нормальные координаты тримера

$$S_\alpha = \frac{1}{\sqrt{3}} (Q_{\alpha, 1} + Q_{\alpha, 2} + Q_{\alpha, 3}), \quad s_\alpha = \frac{1}{\sqrt{6}} (Q_{\alpha, 1} - 2Q_{\alpha, 2} + Q_{\alpha, 3}),$$

$$q_\alpha = \frac{1}{\sqrt{2}} (Q_{\alpha, 1} - Q_{\alpha, 3}), \quad (5)$$

то, согласно (4), уравнения движения приобретают вид

$$S_\alpha + \omega_\alpha^2 S_\alpha = -2/\sqrt{3} \cdot g_\alpha \omega_\alpha (n_1 + n_2 + n_3),$$

$$s_\alpha + \omega_\alpha^2 s_\alpha = -\sqrt{2/3} g_\alpha \omega_\alpha (n_1 - 2n_2 + n_3),$$

$$\dot{q}_\alpha + \omega_\alpha^2 q_\alpha = -1/\sqrt{2} \cdot g_\alpha \omega_\alpha (n_1 - n_3). \quad (6)$$

Равновесные значения нормальных координат (5) определяются средними значениями операторов числа электронов в основном состоянии электронной системы

$$S_\alpha = -\frac{4}{3} \frac{g_\alpha}{\omega_\alpha}, \quad (7)$$

$$s_\alpha = -\sqrt{\frac{2}{3}} \frac{g_\alpha}{\omega_\alpha} (n_1 - 2\bar{n}_2 + \bar{n}_3) \simeq \frac{4}{\sqrt{6}} \frac{g_\alpha}{\omega_\alpha} \delta, \quad (8)$$

$$\bar{q}_\alpha = -\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{g_\alpha}{\omega_\alpha} (\bar{n}_1 - \bar{n}_3) = 0. \quad (9)$$

В (8) и (9) рассматривается случай симметричного тримера  $\bar{n}_1 = \bar{n}_3$ ;  $\delta = \bar{n}_2 - \bar{n}_3$  есть разность (смещение) заряда на молекулах А и В в атомных единицах.

Электронная подсистема описывается первым и третьим слагаемыми в гамильтониане (1)

$$H = H_e^0 + \sum_{\alpha, i} g_\alpha n_i Q_{\alpha, i}. \quad (10)$$

Используя (5) и (7)–(9), мы получаем электронный гамильтониан в случае, когда ядра находятся в положении равновесия

$$H_e = \Delta (n_1 - 2n_2 + n_3) - \frac{4}{3} E_p (n_1 + n_2 + n_3) + \frac{U}{2} \sum_{i, \sigma} n_{i, \sigma} n_{i, -\sigma} + t \sum_{\sigma} (c_{1\sigma}^+ c_{2\sigma} + c_{2\sigma}^+ c_{1\sigma} + c_{2\sigma}^+ c_{3\sigma} + c_{3\sigma}^+ c_{2\sigma}), \quad (11)$$

где

$$\Delta = \Delta_c + \Delta_e^0 \equiv \Delta_c + \frac{2}{3} \delta E_p, \quad E_p = \sum_{\alpha} \frac{g_\alpha^2}{\omega_\alpha}, \quad (12)$$

$E_p$  представляет собой энергию связи молекулярного полярона. Волновая функция основного состояния гамильтониана (11) вычислена в [29]

$$|1\rangle = a_1 (|\uparrow\downarrow, 0, 0\rangle + |0, 0, \uparrow\downarrow\rangle) + a_2 |0, \uparrow\downarrow, 0\rangle + a_3 (|\uparrow, 0, \downarrow\rangle + |\downarrow, 0, \uparrow\rangle) + a_4 (|\uparrow, \downarrow, 0\rangle + |\downarrow, \uparrow, 0\rangle + |0, \uparrow, \downarrow\rangle + |0, \downarrow, \uparrow\rangle), \quad (13)$$

где кет-вектор  $|1, 2, 3\rangle$  описывает заполнение электронами соответствующих узлов в базисных функциях. Коэффициенты определяются параметрами  $\Delta$ ,  $U$ ,  $t$  в выражении (11)

$$a_1 = \frac{2|t|}{U + 2\Delta - E_1} a_4, \quad a_2 = \frac{4|t|}{U - 4\Delta - E_1} a_4, \quad a_3 = \frac{2|t|}{2\Delta - E_1} a_4, \\ a_4 = \left[ 4 + \left( \frac{4t}{U - 4\Delta - E_1} \right)^2 + 2 \left( \frac{2t}{U + 2\Delta - E_1} \right)^2 + 2 \left( \frac{2t}{2\Delta - E_1} \right)^2 \right]^{-1/2}, \quad (14)$$

где энергия основного состояния  $E_1$  определяется минимальным корнем уравнения

$$\begin{vmatrix} U + 2\Delta - E & 0 & 2t & 0 \\ 0 & U - 4\Delta - E & 4t & 0 \\ t & t & -\Delta - E & t \\ 0 & 0 & 2t & 2\Delta - E \end{vmatrix}. \quad (15)$$

Распределение заряда в тримере можно получить из выражения (13)

$$\bar{n}_1 = \langle 1 | n_1 | 1 \rangle = 2(a_1^2 + a_3^2 + a_4^2), \quad \bar{n}_2 = \langle 1 | n_2 | 1 \rangle = 2a_2^2 + a_4^2. \quad (16)$$

Теперь, используя (5) и (7)–(9), мы можем рассчитать энергию равновесной деформации

$$\sum_{\alpha, i} \frac{\omega_\alpha}{4} \bar{Q}_{\alpha, i}^2 = \frac{2}{3} E_p (2 + \delta^2) \quad (17)$$

и, наконец, среднее значение полного гамильтониана (1) в равновесии  $\langle 1 | H | 1 \rangle = 4\Delta (a_1^2 + a_3^2 - a_2^2 - a_4^2) + U (2a_1^2 + a_2^2) + 8a_1 (a_1 + a_2 + a_3) + 2/3 E_p (\delta^2 - 2)$ . (18)



Эта величина зависит от параметров  $U$ ,  $t$ ,  $\Delta_c$ ,  $E_p$  и  $\delta$ . Первые три параметра определяются кристаллической структурой,  $E_p$  — колебательными свойствами молекул, равновесное значение  $\delta$  соответствует минимуму  $\langle 1|H|1\rangle$ . На рис. 4, а приведено равновесное смещение заряда  $\delta$  в зависимости от  $U/|t|$  для различных значений  $\Delta_c/|t|$  и  $E_p/|t|$ .

Согласно [9], комплексная проводимость рассматриваемой электронно-колебательной системы может быть записана в виде

$$\bar{\sigma}(\omega) = \frac{-i\omega N t e^2 \gamma^2}{\bar{\chi}(\omega) - \sum_{\alpha} \frac{g_{\alpha}^2 \omega_{\alpha}}{\omega_{\alpha}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_{\alpha}}}, \quad (19)$$

где

$$\bar{\chi}(\omega) = \sum_{\beta=2}^3 |\langle \beta | n_1 - n_3 | 1 \rangle|^2 \frac{2\omega_{\beta 1}}{\omega_{\beta 1}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_{\beta}}, \quad (20)$$

$$\omega_{\beta 1} = E_{\beta} - E_1, \quad E_{\beta} = \frac{U + \Delta}{2} \mp \left( \left[ \frac{U + \Delta}{2} \right]^2 + 2[\Delta^2 + t^2] + U\Delta \right)^{1/2}, \quad (21)$$

$E_1$  дается минимальным корнем уравнения (15) и

$$|\beta\rangle = a_1^{\beta} (|\uparrow\downarrow, 0, 0\rangle - |0, 0, \uparrow\downarrow\rangle) + a_2^{\beta} (|\uparrow, \downarrow, 0\rangle + |\downarrow, \uparrow, 0\rangle - |0, \uparrow, \downarrow\rangle - |0, \downarrow, \uparrow\rangle),$$

$$a_1^{\beta} = \frac{E_{\beta} + \Delta}{t} a_2^{\beta}, \quad a_2^{\beta} = \left[ 4 + 2 \left( \frac{E_{\beta} + \Delta}{t} \right)^2 \right]^{-1/2}. \quad (22)$$

На рис. 4, б показаны энергии возбуждения электронов как функции  $U/|t|$  для различных  $\Delta/|t|$ . Подчеркнем, что для двух электронов в три-

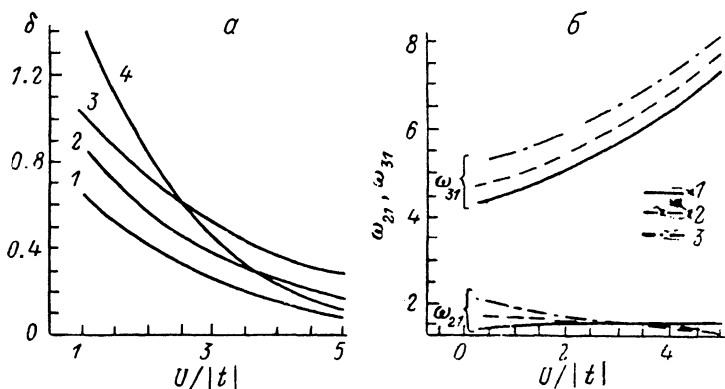


Рис. 4. Теоретические зависимости равновесного смещения заряда  $\delta = n_2 - n_1$  (а) и энергии возбуждения электронов  $\omega_{21}$  и  $\omega_{31}$  (б) от отношения  $U/|t|$ . а: 1, 4 —  $\Delta_c/|t| = 0$ , 2 — 0.1, 3 — 0.2.  $E_p/|t| = 0.5(1 - \delta)$  и 1 (4); б: 1 —  $\Delta_c/|t| = 0$ , 2 — 0.2, 3 — 0.4.

мере оптические переходы из основного состояния разрешены только в два состояния (21), которые имеют наглядный физический смысл. Переход с энергией  $\omega_{21}$  почти не зависит от  $U$  и соответствует переходу электрона с одной молекулы на другую, не занятую; переход с энергией  $\omega_{31}$  пропорционален  $U$  и отвечает переходу в состояние с двумя электронами с антипараллельными спинами на одной молекуле.

б) Анализ экспериментальных результатов. При анализе экспериментальных результатов удобно рассмотреть следующие частотные зависимости, которые могут быть получены из экспериментальных спектров отражения по соотношениям Крамера—Кронига. Если энергии электронных возбуждений  $\omega_{21}$  и  $\omega_{31}$  больше энергии внутримолекулярных колебаний, то можно пренебречь вторым слагаемым в знаменателе (19). В этом случае  $\omega_{21}$  и  $\omega_{31}$  можно найти как частоты, соответ-

существующие максимальными значениями полос электронного возбуждения в частотной зависимости

$$\frac{\text{Re}(\tilde{\varepsilon})}{\omega^2} = 2N_i e^2 l^2 \sum_{\beta=2}^3 \frac{\omega_{\beta 1} (M_{\beta})^2 \gamma_{\varepsilon}}{(\omega_{\beta 1}^2 - \omega^2)^2 + (\omega \gamma_{\varepsilon})^2}. \quad (23)$$

При разумных значениях параметров  $(M_3)^2 = | \langle 3 | n_1 - n_3 | 1 \rangle |^2$  на порядок меньше  $(M_2)^2 = | \langle 2 | n_1 - n_3 | 1 \rangle |^2$ , поэтому для частот  $\omega \ll \omega_{31}$  можно пренебречь полосой  $\omega_{31}$  в (20). В этом случае удобно от (19) перейти к спектру действительной части обратной электропроводности

$$\text{Re} [1/\tilde{\varepsilon}(\omega)] = \frac{1}{N_i e^2 l^2} \left[ \frac{\gamma_{\varepsilon}}{M_2^2 \omega_{21}} + \sum_{\alpha} \frac{g_{\alpha}^2 \omega_{\alpha} \gamma_{\alpha}}{(\omega_{\alpha}^2 - \omega^2)^2 + (\omega \gamma_{\alpha})^2} \right], \quad (24)$$

который, как показано в [30], удобен для определения постоянных электронно-колебательного взаимодействия  $\omega_{\alpha}$ ,  $g_{\alpha}$ ,  $\gamma_{\alpha}$ .

В случае, когда равновесное распределение зарядовой плотности в нецентросимметричных молекулах смещено, расчет, аналогичный [31], показывает, что в формулах (19) и (24) необходимо сделать замену

$$\sum_{\alpha} \frac{g_{\alpha}^2 \omega_{\alpha}}{\omega_{\alpha}^2 - \omega^2 - i \omega \gamma_{\alpha}} \rightarrow \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \left( \frac{g_{\alpha}^2 \omega_{\alpha 1}}{\omega_{\alpha 1}^2 - \omega^2 - i \omega \gamma_{\alpha}} + \frac{g_{\alpha}^2 \omega_{\alpha 2}}{\omega_{\alpha 2}^2 - \omega^2 - i \omega \gamma_{\alpha}} \right). \quad (25)$$

Здесь частоты  $\omega_{\alpha, i}$  соответствуют колебаниям  $\alpha$ -ветви при различных ( $j=1, 2$ ) зарядовых состояниях узла.

Для  $\text{MT}_2\text{TCNQ}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , согласно рентгеноструктурным данным,  $N_i = = 1.02 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ . Оценка интегралов переноса по методу [32] дает значения  $t_{AB} = -0.18$ ,  $t_{BB} = -0.10$  эВ. Поскольку  $t_{AB}/t_{BB} = \sim 2$ , использование модели «ориентированного газа» изолированных тримеров для описания оптических свойств  $\text{MT}_2\text{TCNQ}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  является оправданным [33]. Частотная зависимость  $\text{Re} [\tilde{\varepsilon}/\omega^2]$ , полученная на основании дисперсионного анализа спектра  $R_{\parallel}(\omega)$ , дает, согласно формуле (23), энергии электронных возбуждений  $\omega_{21} = 2600 \text{ см}^{-1}$  ( $1.79|t|$ ),  $\omega_{31} = 7800 \text{ см}^{-1}$  ( $5.37|t|$ ). Из рис. 4, б находим параметры электронной системы  $U = 2|t|$ ,  $\Delta = 0.2|t|$ . Определение матричных элементов по формулам (14) и (22) дает следующие значения:

$$\langle 2 | n_1 - n_3 | 1 \rangle = 4 (a_1^2 a_1 + a_4^2 a_4) = 0.899, \quad \langle 3 | n_1 - n_3 | 1 \rangle = 4 (a_1^3 a_1 + a_4^3 a_4) = 0.105. \quad (26)$$

Эти значения показывают, что в выражении для  $\tilde{\chi}(\omega)$  (20) в области частот, соответствующей внутримолекулярным колебаниям, можно ограничиться одним слагаемым при  $\beta=2$ . Следовательно, спектр  $\text{Re}[1/\tilde{\varepsilon}(\omega)]$  может быть использован для определения констант электронно-колебательного взаимодействия. Экспериментальный спектр, полученный по формуле

$$\text{Re} \left[ \frac{1}{\tilde{\varepsilon}(\omega)} \right] = \frac{4\pi}{\omega} \frac{\varepsilon_2(\omega)}{[\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_{\infty}]^2 + [\varepsilon_2(\omega)]^2}, \quad (27)$$

где  $\varepsilon_1(\omega)$ ,  $\varepsilon_2(\omega)$  — вещественная и мнимая части диэлектрической проницаемости, приведен на рис. 3, б. Полученный спектр соответствует теоретической формуле (24): на постоянном фоне, определяемом первым, не зависящим от частоты слагаемым в (24), наблюдается набор узких линий. Из (24) следует, что положение, полуширина и высота этих линий позволяют прямо определить значения постоянных ЭКВ  $\omega_{\alpha}$ ,  $\gamma_{\alpha}$ ,  $g_{\alpha}$  соответственно. В табл. 2 приведены полученные значения с учетом, где это оказалось возможным, тонкой структуры спектра, согласно формуле (25). Эти величины и найденные ранее параметры гамильтониана (1) ( $|t| = = 0.18$  эВ,  $U = 0.36$  эВ,  $\Delta = 0.036$  эВ) были использованы для расчета спектров оптической проводимости  $\text{Re} [\tilde{\varepsilon}_{\parallel}(\omega)]$  (формула (19)) и коэффициента отражения  $R_{\parallel}(\omega)$ . Рассчитанный спектр  $R_{\parallel}(\omega)$  приведен для

сравнения с экспериментом на рис. 2, б. Видно, что он хорошо описывает экспериментальный спектр  $R_1(\omega)$  во всей спектральной области.

По формулам (16) рассчитано распределение зарядовой плотности в тримере. Полученное значение для смещения заряда  $\delta = 0.47e$  согласуется с величиной, полученной выше по рентгеноструктурным данным:  $\rho_A - \rho_B = 0.5e$  ( $\rho_A, \rho_B$  — заряды на молекулах TCNQ (A) и TCNQ (B)).

Полученные результаты позволяют, согласно формулам (12), оценить значения  $E_p$  и  $\Delta_c$ . Недостающие для этого у нас константы ЭКВ для  $a_p$ -ВМК  $\omega_9$  ( $324 \text{ см}^{-1}$ ) и  $\omega_{10}$  ( $150 \text{ см}^{-1}$ ) были заимствованы нами из работы [8]:  $g_9 = 180$ ,  $g_{10} = 75 \text{ см}^{-1}$ . Оценка показала, что  $E_p = 0.35|t|$ ,  $\Delta_c = 0.1|t|$ .

Таблица 2  
Константы электронно-колебательного взаимодействия

№	$\omega_\alpha, \text{см}^{-1}$	$\gamma_\alpha, \text{см}^{-1}$	$g_\alpha, \text{см}^{-1}$	№	$\omega_\alpha, \text{см}^{-1}$	$\gamma_\alpha, \text{см}^{-1}$	$g_\alpha, \text{см}^{-1}$
1	3068*	10	46	4	1380	—	—
	2204	13	315		1364	—	—
2	2178	17	336	5	1188	14	264
3	1589	16	293	6	961*	30	85
4	1402	31	414	7	716	24	202
				8	615*	80	111

\* Значения  $\gamma_\alpha$  и  $g_\alpha$  были уточнены при построении расчетного спектра  $R_1(\omega)$ .

Таким образом, на основании спектральных и рентгеноструктурных исследований нового квазиодномерного полупроводника  $\text{MT}_2(\text{TCNQ})_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$  и их количественного анализа в рамках в развитой в работе (с использованием кластерного подхода) теории оптических свойств квазиодномерных проводящих кристаллов определены: а) параметры электронной структуры кристаллов в приближении Хаббарда — интеграл переноса электронов между соседними молекулами тримера ( $t = 0.18 \text{ эВ}$ ); энергия кулоновского отталкивания двух электронов на одной молекуле ( $U = 0.36 \text{ эВ}$ ); различие энергетических уровней электрона на центральной и нецентральной молекулах тримера, вызванное несимметричным расположением катиона,  $\Delta_c$ ; б) константы электронно-колебательного взаимодействия (табл. 2) и энергия связи внутримолекулярного полярона  $E_p$ .

Дана интерпретация всех вибронных линий и полос электронных переходов в спектрах отражения. Показано, что энергия кулоновского отталкивания между электронами в кристаллах  $\text{MT}_2(\text{TCNQ})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  меньше, чем у близких по структуре квазиодномерных кристаллов (например,  $\text{Cs}_2\text{TCNQ}_3$  [14]), что связано с экранирующим действием высокополяризующегося катиона МТ и молекул кристаллизационной воды.

#### Список литературы

- [1] Горьков Л. П. // УФН. 1984. Т. 144. № 3. С. 381—413.
- [2] Pedersen J. S., Carneiro K. // Rep. Prog. Phys. 1987. V. 50. P. 995—1043.
- [3] Kaplunov M. G., Panova T. P., Borod'ko Yu. G. // Phys. St. Sol. (a). 1972. V. 13. N 1. P. K67—K69.
- [4] Белоусов М. В., Вайнруб А. М., Власова Р. М. // ФТТ. 1976. Т. 18. № 9. С. 2637—2641.
- [5] Белоусов М. В., Вайнруб А. М., Власова Р. М., Сёмкин В. Н. // ФТТ. 1978. Т. 20. № 1. С. 107—111.
- [6] Rice M. J., Pietronero L., Bruesch P. // Sol. St. Comm. 1977. V. 21. N 8. P. 757—785.
- [7] Rice M. J. // Sol. St. Comm. 1979. V. 31. N. 2. P. 93—98.
- [8] Rice M. J., Yartsev V. M., Jacobsen C. S. // Phys. Rev. B. 1980. V. 21. N 8. P. 3437—3446.
- [9] Yartsev V. M. // Phys. St. Sol. (b). 1982. V. 112. N 1. P. 279—287.
- [10] Swietlik R., Graja A., Sopa E., Zelezny V., Petzelt J. // J. Molecular Structure. 1984. V. 115. P. 165—169.

- [11] Jacobsen C. S., Johannsen I., Bechgaard K. // *Phys. Rev. Lett.* 1984. V. 53. N 2. P. 194—197.
- [12] Yakushi K., Aratani S., Kikuchi K., Tajims H., Kuroda H. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1986. V. 59. N 2. P. 363—366.
- [13] Yamaji K. // *Sol. St. Comm.* 1987. V. 61. P. 413—417.
- [14] Cummings K. D., Tanner D. B., Miller J. S. // *Phys. Rev. B.* 1981. V. 24. N 8. P. 4142—4153.
- [15] Abashev G. G., Vlasova R. M., Kartenko N. F., Kuzmin A. M., Rozhdestvenskaja I. V., Semkin V. N., Usov O. A., Russkikh V. S. // *Acta Cryst.* 1987. V. C43. P. 1108—1112.
- [16] Власова Р. М., Картенко Н. Ф., Приев С. Я., Семкин В. Н., Усов О. А., Иванова Е. А., Абашев Г. Г., Русских В. С., Ярцев В. М. // *Тез. докл. Междунар. конф. «Органические материалы для электроники и приборостроения»* Ташкент, 1987. С. 102.
- [17] Ashwell C. J., Eley D. D., Wallwork S. C. // *Acta Cryst.* 1977. V. B33. N 3. P. 843—849.
- [18] Ashwell G. J., Wallwork S. C. // *Acta Cryst.* 1979. V. B35. N 7. P. 1649—1651.
- [19] Bandrauk A. D., Ishii K., Truong K. D., Aulin M., Hauson A. W. // *J. Phys. Chem.* 1985. V. 89. P. 1478—1485.
- [20] Flandrois S., Chasseau D. // *Acta Cryst.* 1977. V. B33. N 9. P. 2744—2750.
- [21] Truong H. D., Bandrauk A. D., Ishii K., Carlone C., Jandl S. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1985. V. 120. P. 105—110.
- [22] Takenaka T. // *Spectrochimica Acta.* 1971. V. 27A. P. 1735—1752.
- [23] Girlando A., Pecile C., // *Spectrochim. Acta. Pt A.* 1973. V. 29. N 10. P. 1959—1978.
- [24] Bozio R., Zanon I., Girlando A., Pecile C. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2.* 1978. V. 74. N 2. P. 235—248.
- [25] Khatkale M. S., Devlin J. P. // *J. Chem. Phys.* 1979. V. 70. N 4. P. 1851—1859.
- [26] Kamitsos E. I., Tzinis C. H., Risen W. M. // *Sol. St. Comm.* 1982. V. 42. N 8. P. 561—565.
- [27] Painelli A., Pecile C., Girlando A. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1986. V. 134. N 1. P. 1—19.
- [28] Филипп Х., Эренрайх Х. // *Оптические свойства полупроводников.* М.: Мир, 1970. С. 102—135.
- [29] Ярцев В. М. // *Изв. вузов, физика.* 1982. Т. 25. № 11. С. 116—117.
- [30] Yartsev V. M., Jacobsen C. S. // *Phys. St. Sol. (b).* 1988. V. 145. N 2. P. K149—K153.
- [31] Yartsev V. M., Rice M. J. // *Phys. St. Sol. (b).* 1980. V. 100. N 1. P. K97—K100.
- [32] Janssen G., Jonkman H. Th., Visser R. et al. // *J. Phys. (Fr.).* 1983. Coll. C3. suppl. V. 44. N 6. P. C3-1597—C3-1591.
- [33] Yartsev V. M. // *Phys. St. Sol. (b).* 1988. V. 149. N 1. P. 157—167.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
1 февраля 1989 г.