

АНИЗОТРОПНЫЕ СДВИГИ НАЙТА И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СПИНОВОЙ ПЛОТНОСТИ В β -(BEDT – TTF)₂I₃

А.М.Вайнруб, И.А.Хейнмаа, Э.Б.Ягубский¹⁾

В спектрах ЯМР высокого разрешения ¹³C органического металла β -(BEDT – TTF)₂I₃ наблюдаются линии всех 10 кристаллографически неэквивалентных ядер. По сдвигам Найта и их анизотропии найдено распределение спиновой плотности на катион-радикалах BEDT – TTF. Установлено, что конформационные переходы происходят только в одной половине молекулы BEDT – TTF.

1. Квазидвумерные металлы на основе бис (этилендитио)-тетратиофульвалена (BEDT – TTF) имеют наивысшие на сегодня для органических соединений температуры сверхпроводящего перехода, достигающие для β -(BEDT – TTF)₂I₃ 7,5 К^{1, 2}. В настоящей работе показано, что электронная структура этого класса соединений может быть исследована с помощью ЯМР высокого разрешения ¹³C. Данным методом изучались ранее изотропные сдвиги Найта^{3 – 6} и распределение по атомам углерода спиновой плотности (СП)⁶ в некоторых других органических металлах. Важное отличие β -(BEDT – TTF)₂I₃ заключается в сильной анизотропии сдвига Найта, что позволяет определить СП в радикале BEDT – TTF как на атомах углерода, так и серы. СП на сере представляют особый интерес, поскольку, как известно⁷, межмолекулярные контакты S...S играют основную роль в формировании двумерной зоны проводимости. Получены также новые данные о конформационных переходах в β -(BEDT – TTF)₂I₃.

2. Эксперименты проведены на импульсном спектрометре Bruker CXP-200 в магнитном поле 47 кГц при комнатной температуре. Высокое разрешение достигалось использованием быстрого вращения образца (4,3 кГц) под магическим углом и развязки с протонами. Спектры (70000 накоплений, время записи 20 часов) измерялись по методу передачи поляризации от протонов или с прямым возбуждением 90° РЧ импульсом. В последнем случае улучшалось отношение сигнал/шум центральных углеродов BEDT – TTF. Образец содержал 21 мг случайно ориентированных полученных химическим окислением^{2, 8, 9} кристаллов β -(BEDT – TTF)₂I₃. Сдвиги Найта отсчитывались от положения соответствующих линий в спектре поликристаллического BEDT – TTF.

3. Спектр и отнесение его линий приведены на рис. 1. Все молекулы в β -(BEDT – TTF)₂I₃ кристаллографически эквивалентны⁷ и имеется 10 неэквивалентных положений углерода C1 – C10, показанных на рис. 2, А. Для C1 – C6 разрешаются отдельные линии. Четырем ядрам C7 – C10 отвечают три линии 28,3; 31,2 и 43,3 м. д. с интенсивностями 1 : 2 : 1, из которых сильная линия имеет более короткое время спин-решеточной релаксации. Для объяснения необходимо учесть конформационные переходы в β -(BEDT – TTF)₂I₃, наблюдавшиеся по

¹⁾ Институт химической физики АН СССР.

релаксации протонов ⁸. Сильную линию следует отнести к движущейся, а две другие — к неподвижной группе C₂H₄, поскольку движение подавляет неэквивалентность углеродов и вследствие модуляции углерод-протонного дипольного взаимодействия усиливает релаксацию. Таким образом, конформационные переходы происходят только в одной половине молекулы, что соответствует структурным данным о позиционном разупорядочении одной из двух групп C₂H₄ ⁷.

4. Сравнение со спектрами BEDT — TTF показывает, что за исключением C7 — C10, линии β-(BEDT — TTF)₂I₃ испытывают парамагнитный изотропный сдвиг Найта: 114 и 146 м.д. для C1, C2 (в среднем 130 м.д.), 55, 65, 73 и 83 м.д. для C3 — C6 (в среднем 69 м.д.). Сдвиг Найта $K_i = a_i \rho_i X / 2h\gamma_C N_0$ для ядра в позиции, нумеруемой индексом *i*, где a_i — постоянная сверхтонкого взаимодействия, ρ_i — СП, нормированная на единицу для радикала BEDT — TTF, $X = 4,2 \cdot 10^{-4}$ см³/моль — парамагнитная восприимчивость ⁹, γ_C — гиромагнитное отношение ¹³C, N_0 — число Авогадро. Величина a_i одинакова для C1 — C6, входящих в одинаковые молекулярные фрагменты C₂S₂ (рис. 2). Таким образом, $K_i \propto \rho_i$ и средняя СП для C1, C2 в два раза выше, чем для C3 — C6. Это показывает недостоверность квантово-химических расчетов по методу CNDO/2, в которых получена одинаковая СП на C1 — C6 ¹⁰.

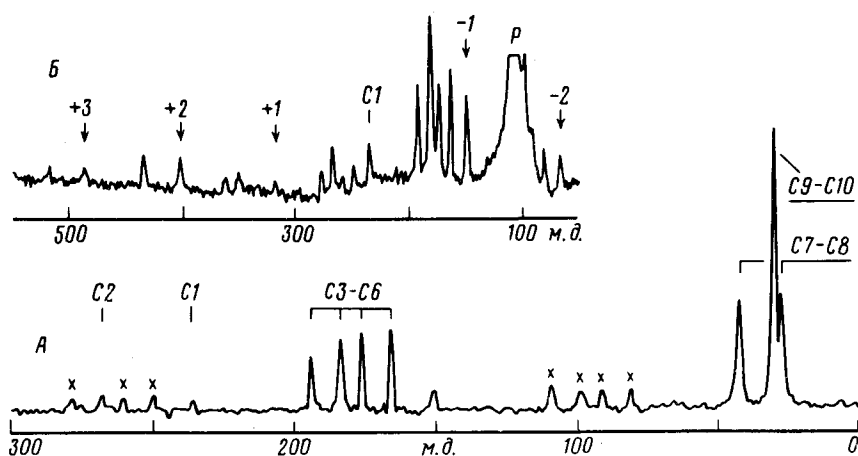


Рис. 1. Спектры ЯМР высокого разрешения ¹³C β-(BEDT — TTF)₂I₃: А — с передачей поляризации (х — боковые полосы), Б — с прямым возбуждением (стрелками указаны боковые полосы линии C1, P — фоновый сигнал датчика ЯМР)

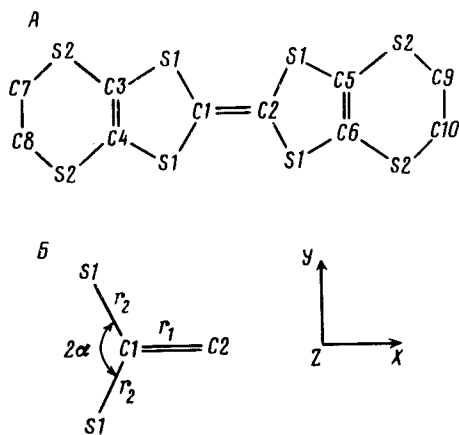


Рис. 2. Структурная формула молекулы BEDT : TTF (А) и ее фрагмента C₂S₂ (Б)

5. Как видно из рис. 1, Б, помимо основной линии C1 наблюдается ряд ее боковых полос от вращения образца, что указывает на сильную анизотропию тензора сдвигов δ_{lm}^{CS} . Вследствие симметрии фрагмента C₂S₂ главные оси тензоров химического сдвига δ_{lm}^{CS} и сдвига

Найта K_{lm} совпадают и направлены, как показано на рис. 2, Б. Главные значения δ_{lm} и δ_{lm}^{CS} могут быть определены из отношений интенсивностей боковых полос к основной в спектрах соответственно β -(BEDT - TTF) $_2I_3$ и BEDT - TTF по методу ¹¹. Нами получено $\delta_{ll} = -227, -129$ и 356 м.д. и $\delta_{ll}^{CS} = -76,25$ и 51 м.д., однако, отнесение этих значений по осям неизвестно, поскольку использовались поликристаллические образцы. Перестановками можно образовать по 6 различных δ_{lm} и δ_{lm}^{CS} и соответственно 36 тензоров сдвига Найта $K_{lm} = \delta_{lm} - \delta_{lm}^{CS}$, выбор между которыми сделан ниже на основе критериев о допустимых значениях СП.

Учитывая вклад $2p_z$ - орбитали атома C1 и в приближении точечных диполей вклады соседних атомов C2 и S1 можно записать

$$\begin{aligned} K_{xx} &= (X/2N_0)[-b\rho_{C1} + 2r_1^{-3}\rho_{C2} + 2(3\cos^2\alpha - 1)r_2^{-3}\rho_{S1}], \\ K_{yy} &= (X/2N_0)[-b\rho_{C1} - r_1^{-3}\rho_{C2} + 2(3\sin^2\alpha - 1)r_2^{-3}\rho_{S1}], \\ K_{zz} &= (X/2N_0)[2b\rho_{C1} - r_1^{-3}\rho_{C2} - 2r_2^{-3}\rho_{S1}]. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь α , r_1 и r_2 - угол и длины связей на рис. 2, Б ⁷, $b = \pi B_0/\mu_B \gamma_C$, $B_0 = 91$ МГц - постоянная анизотропного СТВ свободного атома углерода ¹². Линейно независимы два из уравнений (1), поскольку $K_{xx} + K_{yy} + K_{zz} = 0$. Подставляя $\rho_{C2} = \rho_{C1} K_2/K_1 = 1,28 \rho_{C1}$, находим ρ_{C1} и ρ_{S1} . Затем по ρ_{C1} находим ρ_i для C2 - C6 ($\rho_i = 0$ для C7 - C10, поскольку $K_i = 0$) и из условия нормировки СП ρ_{S2} .

Неоднозначность K_{lm} приводит к 36 распределениям СП, из которых только два (второе решение дано в скобках) $K_{xx} = -154 (-151)$, $K_{yy} = -151 (-180)$, $K_{zz} = 305 (331)$ м.д., $\rho_{C1} = 0,12 (0,12)$, $\rho_{S1} = 0,37 (0,20)$, $\rho_{S2} = -0,26 (-0,09)$ удовлетворяют условиям ограничения локальной СП $|\rho_i| < 1$ и ее уменьшения вне области полисопряжения молекулы $|\rho_{S2}| < |\rho_{S1}|$. Несмотря на отсутствие строгого обоснования, эти условия выполняются для органических радикалов и могут рассматриваться как эмпирические закономерности ¹². Сходные черты обоих решений позволяют сделать следующие выводы. Во-первых, распределения СП на углеродах совпали и, таким образом, установлены однозначно. Во-вторых, разные знаки ρ_{S1} и ρ_{S2} определяют их значительные абсолютные величины и существенный вклад межмолекулярных контактов $S...S$ в формирование зоны проводимости. Результаты работы могут быть использованы в расчетах зонной структуры соединений BEDT - TTF.

Авторы благодарны М.А.Алла, Л.Н.Булаевскому, Э.Т.Липпмаа и И.Ф.Щеголеву за полезные обсуждения.

Литература

1. Мержанов В.А., Костюченко Е.Э., Лаухин В.Н. и др. Письма в ЖЭТФ, 1985, **41**, 146.
2. Гинодман В.Б., Гуденко А.В., Засавицкий И.И., Ягубский Э.Б. Письма в ЖЭТФ, 1985, **42**, 384.
3. Lippmaa E., Alla M., Raude H. et al. Magnetic Resonance and Related Phenomena (Ed. by E.Kundla, E.Lippmaa and T.Saluvvere), Springer-Verlag, 1979, p. 87.
4. Вайнруб А.М., Хейнмаа И.А., Алла М.А. и др. Письма в ЖЭТФ, 1985, **41**, 468.
5. Bernier P., Andenaert M., Schweizer R.J. et al. J. Phys. Lett. (Paris), 1985, **46**, 675.
6. Mehring M., Spengler J. Phys. Rev. Lett., 1984, **53**, 2441.
7. Шибалева Р.П., Каминский В.Ф., Бельский В.К. Кристаллография, 1984, **29**, 1089.
8. Хейнмаа И.А., Алла М.А., Вайнруб А.М., Липпмаа Э.Т. ЖЭТФ, 1986, **90**, 1748.
9. Мержанов В.А., Щеголев И.Ф., Костюченко Е.Э. и др. ЖЭТФ, 1985, **89**, 292.
10. Parkin S.S.P., Engler E.M., Lee V.Y., Schumaker R.R. Mol. Cryst. Liq. Gyst., 1985, **119**, 375.
11. Herzfeld J., Berger A.E. J. Chem. Phys., 1980, **73**, 6021.
12. Буаченко А.Л., Вассерман А.М. Стабильные радикалы. М.: Химия, 1973.