

## ПРОЯВЛЕНИЕ СМЕШАННЫХ ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ В ДАЛЕКИХ ИК СПЕКТРАХ ТЕА(ТСNQ)<sub>2</sub> И ИХ ВКЛАД В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПОСТОЯННУЮ

*А.М.Вайнруб, Р.М.Власова, В.Н.Семкин*

Изучена полоса отражения в далеких ИК спектрах ТЕА(ТСNQ)<sub>2</sub>, определяющая высокую диэлектрическую постоянную кристалла  $\epsilon_s \approx 70$ , и дано ее объяснение, основанное на учете взаимодействия электронов с колебаниями молекул ТСNQ. По оценкам данный механизм может обуславливать аномально большие диэлектрические постоянные высокопроводящих солей ТСNQ.

Исследования ИК спектров проводящих солей ТСNQ, начатые работами [1 – 3], выявили взаимодействие между квазиодномерной электронной системой и внутримолекулярными колебаниями (ВМК) ТСNQ, приводящее к аномальной структуре в поляризации  $E \parallel a$ , где  $a$  – направление цепочек ТСNQ<sup>1)</sup>. Структура расположена вблизи частот полностью симметричных ( $A_g$ ) ВМК ТСNQ [5, 6] на фоне полосы электронного поглощения. Анализ спектра позволяет определить константы данного взаимодействия, что было реализовано в рамках модели смешанных электронно-колебательных состояний [4] на примере ТЕА(ТСNQ)<sub>2</sub><sup>2)</sup>. В настоящее время предложено и микроскопическое описание [5]. До сих пор однако основное внимание уделялось спектральной области  $\lambda < 10$  мкм.

<sup>1)</sup> Эта структура примечательна и наличием отчетливых антирезонансов [4].

<sup>2)</sup> ТЕА – триэтиламмоний, ТСNQ – тетрацианохинодиметан.

В данной работе мы впервые показываем, что резонансы такой природы наблюдаются и в далекой ИК (ДИК) области, и поскольку для них характерна высокая сила осциллятора, являются одной из причин аномально больших диэлектрических постоянных (ДП) высокопроводящих солей TCNQ  $\epsilon_s = 300 - 3000$  [7, 8].

ДИК спектры TEA (TCNQ)<sub>2</sub> исследовались в [9]. Привлекает внимание не обсуждавшаяся авторами полоса высокого отражения  $20 - 130 \text{ см}^{-1}$  в поляризации  $E \parallel a$  (рис. 1, кривая 1). Мы провели ее стандартный анализ в рамках осцилляторной модели  $\epsilon(\omega) = \epsilon_e + \epsilon_e(\omega_L^2 - \omega_T^2)/(\omega_T^2 - \omega^2 - ig\omega)$ , где  $\epsilon_e$  — фоновая ДП в этой области,  $\omega_T$  и  $\omega_L$  — поперечная и продольная частоты,  $g$  — затухание. По данным анализа Крамерса — Кронига  $\epsilon_e \approx 20$  [9]. Наилучшее описание экспериментального спектра достигается при  $\omega_T = 85$ ,  $\omega_L = 130$ ,  $g = 90$  — все в  $\text{см}^{-1}$  (кривая 2). Для этих значений параметров  $\epsilon(0) = \epsilon_e \omega_L^2 / \omega_T^2 \approx 50$ . Однако, поскольку расчетный спектр малочувствителен к изменению  $\omega_T$ , силу осциллятора  $S = \epsilon_s - \epsilon_e = 30 \div 70$  мы оцениваем, используя значение ДП  $\epsilon_s = 70 \pm 20$ , измеренное на радиочастотах [10]. Далее по известной формуле  $S = 4\pi Nq^2\epsilon_s / \mu\omega_L^2\epsilon_e$ , где  $q$  и  $N$  — заряд и концентрация осцилляторов, проведем оценку приведенной массы  $\mu$ . Подставляя  $N = 0,72 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  — число элементарных ячеек и учитывая, что колеблющийся заряд в каждой из них  $q \leq 2e$ , так как в ячейке два неспаренных электрона, получаем  $\mu \leq 0,7$  массы протона. Такое значение не может быть обусловлено движением ионов TEA<sup>+</sup> и TCNQ<sup>-</sup>, соответствующим внешним колебаниям решетки, и указывает на движение легких частиц. Однако свойства полосы нельзя объяснить и ВМК с участием водорода, образующего в TEA (TCNQ)<sub>2</sub> связи C—H и N—H, характеризующиеся высокими частотами колебаний. В этом случае также трудно понять сильную поляризацию полосы. Все это позволяет предполагать участие электронов в движении осциллятора.

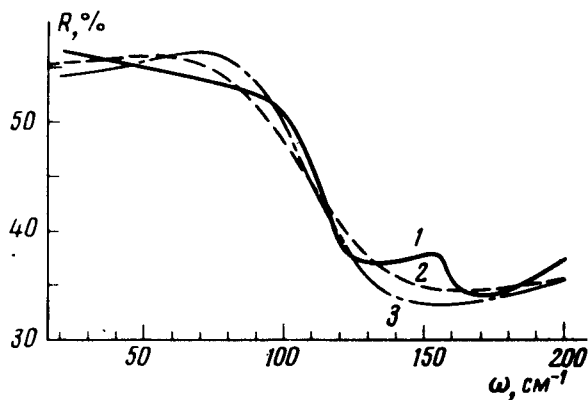


Рис. 1. Спектры отражения кристаллов TEA(TCNQ)<sub>2</sub> в поляризации  $E \parallel a$ : 1 — экспериментальные данные из работы [9], 2 — расчет по осцилляторной модели, 3 — расчет на основе формулы (1)

Чтобы установить возможную роль свободных носителей, мы исследовали отражение TEA(TCNQ)<sub>2</sub> при  $T = 300$  и  $100\text{K}$ . Спектры (рис. 2) записывались в неполяризованном свете на спектрометре FIS-21 на кристаллических мозаиках, описанных в [4], и для  $300\text{K}$  согласуются с данными [9]. Изменения при охлаждении до  $100\text{K}$  незначительны и не превышают ошибки измерений. На рис. 2 показан также спектр пропускания взвеси TEA (TCNQ)<sub>2</sub> (размер кристалликов — десятки  $\mu\text{м}$ ) в парафине.

Резкое падение пропускания в области  $60 - 90 \text{ см}^{-1}$  вызвано, вероятно, усилением рассеяния света на частицах взвеси при уменьшении длины волны. Поглощение около  $100 \text{ см}^{-1}$  обсуждается ниже, полоса около  $155 \text{ см}^{-1}$  отвечает по-видимому ИК активному ВМК TCNQ ( $\omega$ )( $B_{3u}$ ) =  $= 146 \text{ см}^{-1}$  [11]).

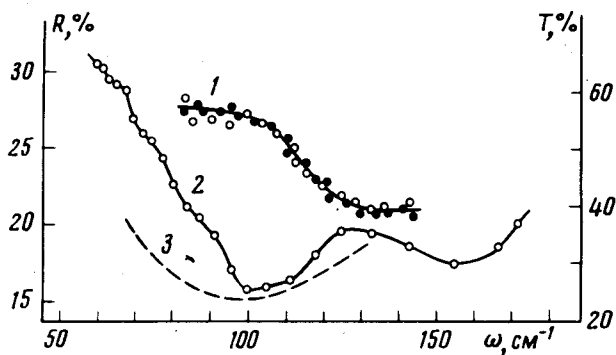


Рис. 2. Спектры отражения кристаллов 1 и пропускания 2, 3 взвесей TEA(TCNQ)<sub>2</sub>. 1, 2 – экспериментальные данные, 3 – расчет на основе формулы (1). Т, К: о – 300, ● – 100

Полученные данные позволяют отрицать доминирующую роль свободных носителей в формировании спектра. Действительно, если пытаться связать полосу с плазменным краем отражения, то поскольку щель в спектре электронных возбуждений TEA(TCNQ)<sub>2</sub>  $\sim 0,3 \text{ эВ}$ , следует ожидать резкого уменьшения концентрации свободных носителей  $n$  при переходе от  $T = 300 \text{ К}$  к  $T = 100 \text{ К}$  (отношение электропроводностей  $\sigma_{300\text{К}}/\sigma_{100\text{К}} \sim 10^6$  [10]) и понижения плазменной частоты  $\omega_p \sim \sqrt{n}$ , что противоречит отсутствию сдвига полосы.

Положение интенсивной структуры в отражении TEA(TCNQ)<sub>2</sub> (минимумы около  $900, 700, 640, 320 \text{ см}^{-1}$  [9]) указывает на проявление в результате электронно-колебательного взаимодействия, как и в области  $\lambda < 10 \text{ мкм}$ , всех  $A_g$ -колебаний TCNQ ( $1003, 713, 596, 335, 103 \text{ см}^{-1}$  [11]). Поэтому естественно связать изучаемую полосу с переходом в смешанное электронно-колебательное состояние с  $\omega(A_g) = 103 \text{ см}^{-1}$ . Полагая, что и в данном случае применимы результаты [4], мы используем предложенную там функцию ДП для частот  $\omega \ll \omega_{Te}, g_e$ , где  $\omega_{Te}$  и  $g_e$  – поперечная частота и затухание электронного перехода, принимающую вид

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_e - \epsilon_\infty}{1 - \gamma_0^2 / \omega_{Te}^2 (1 - \zeta)(\omega_0^2 - \omega^2 - i g_0 \omega)} \quad (1)$$

Здесь  $\zeta = \omega_{Te}^{-2} \sum_{k \geq 1} \gamma_k^2 \omega_k^{-2} = 0,35$ , где  $g_k$  и  $\gamma_k$  – затухание и константа

взаимодействия для колебаний с частотой  $\omega_k$ ,  $\epsilon_\infty = 2$ ,  $\omega_{Te} = 2300 \text{ см}^{-1}$  [4]. При  $\omega_0 = 130 \text{ см}^{-1}$ ,  $g_0 = 70 \text{ см}^{-1}$  и  $\gamma_0^2 \omega_0^{-2} \omega_{Te}^{-2} = 0,36$  достигается удовлетворительное согласие расчета с экспериментом (рис.1, кривая 3). Для этих значений на основе (1) и указанных значений параметров мы вычислили также спектр пропускания, правильно описывающий (рис. 2) положение полосы поглощения; лучшего согласия ожидать трудно, поскольку не учитывалось рассеяние света и проявление поверхностных мод в спектре мелких частиц.

Таким образом приведенные соображения, а также невозможность объяснения рассмотренной полосы обычными механизмами внешних или внутренних колебаний кристаллической решетки или свободных носителей, позволяют с уверенностью говорить о переходах в смешенное состояние, обусловленное взаимодействием электронов с низкочастотными ВМК TCNQ<sup>1</sup>). Можно думать, что структура в ДИК спектрах TTF-TCNQ [13, 14], и в частности около 100 и 300 см<sup>-1</sup>, имеет аналогичную природу. Меньшая частота электронного перехода  $\omega_{Te} \approx \approx 1000 \text{ см}^{-1}$  [13] позволяет предполагать усиление взаимодействия с низкочастотными ВМК, однако значения его констант неизвестны. Поэтому используя значения  $\gamma_k^2 \omega_k^{-2} \omega_{Te}^{-2}$ , полученные для ТЕА (TCNQ)<sub>2</sub> и  $\epsilon_e - \epsilon_\infty \approx 80$  [13] по формуле (1) можно провести лишь грубую оценку вклада смешанных электронно-колебательных состояний в ДП  $\epsilon(0) \sim 200$ , указывающую на его большую величину для высокопроводящих солей.

Авторы благодарны М.В.Белоусову, Ю.М.Гербштейну, Д.Н.Мирлину, И.И.Решиной и Л.Д.Розенштейну за полезные обсуждения и методические советы, а также Э.И. Рашба, Ю.Г.Бородько и И.Ф.Шеголеву за проявленный к работе интерес и обсуждение.

Физико-технический институт  
им. А.Ф.Иоффе  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
3 ноября 1976 г.

### Литература

- [1] М.Г.Каплунов, Т.П.Панова, Э.Б.Ягубский, Ю.Г.Бородько. ЖСХ, 13, 440, 1972.
- [2] M.G.Kaplunov, T.P.Panova, Yu.G.Borodko. Phys. Stat. Sol. (a), 13, K67, 1972.
- [3] T.Kondow, T.Sakata. Phys. Stat. Sol. (a), 6, 551, 1971.
- [4] М.В.Белоусов, А.М.Вайнруб, Р.М.Власова, ФТТ, 18, 2637, 1976.
- [5] M.J.Rice. Phys. Rev. Lett., 37, 36, 1976.
- [6] G.R.Anderson, J.P.Delvin. J. Phys. Chem., 79, 1100, 1975.
- [7] I.F.Shchegolev. Phys. Stat. Sol. (a), 12, 9, 1972.
- [8] А.А.Гоголин, С.Т.Золотухин, В.И.Мельников, Э.И.Рашба, И.Ф.Шеголев. Письма в ЖЭТФ, 22, 564, 1975.
- [9] A.Brau, P.Brüesch, J.P.Farges, W.Hinz, D.Kuse. Phys. Stat. Sol. (b), 62, 615, 1974.
- [10] A.Brau, J.P.Farges. Phys. Stat. Sol. (b), 61, 257, 669, 1974.
- [11] T.Takenaka. Spectrochim. Acta, 27A, 1735, 1971.
- [12] P.Brüesch, S.Strässler, H.R.Zeller. Phys. Rev., B12, 219, 1975.
- [13] D.V.Tanner, C.S.Jacobsen, A.F.Garito, A.J.Heeger. Phys. Rev., B13, 3381, 1976.
- [14] J.E.Eldridge. Solid State Comm., 19, 607, 1976.

<sup>1</sup>) Ввиду сильной локализации электронов диэлектрическое состояние ТЕА (TCNQ)<sub>2</sub> не является чисто пайерлсовским, и наличие фрелиховской моды также проявляющейся в ДИК спектрах [12], представляется мало вероятным.