

Московский ордена Трудового Красного Знамени

физико-технический институт

(государственный университет)

Факультет общей и прикладной физики

Кафедра физики твёрдого тела

Институт физики твёрдого тела РАН

Толстикова А.О.

Структура и свойства низкоразмерных
органических проводников $(ET)_8(ReCl_6)_x$.

Бакалаврская работа

Научный руководитель
к.ф.-м.н. ХАСАНОВ С.С.

Черноголовка Июнь 2012

Содержание

1 Введение	2
2 Теория	4
2.1 Рентгеноструктурный анализ	4
2.1.1 Расшифровка структуры. Прямые методы	4
2.1.2 Уточнение структуры	6
2.2 Зонная структура	6
2.2.1 Теория молекурярных орбиталей	6
2.2.2 Секулярные уравнения	7
2.2.3 Метод Хартри-Фока	8
2.2.4 Расширенный метод Хюккеля	9
2.2.5 Метод сильной связи, зонная структура	9
3 Эксперимент	11
3.1 Структурный анализ	11
3.2 Расчёт зонной структуры	12
3.3 Измерение $\sigma(T)$	12
4 Результаты	14
4.1 α -(ET) ₈ (ReCl ₆) ₂ (DCE) ₄	14
4.2 δ -(ET) ₈ (ReCl ₆) _{3.0} (CB) _{1.0}	15
4.3 Проводящие свойства кристаллов	20
5 Заключение	21

1 Введение

Органические молекулярные низкоразмерные проводники представляют собой особый класс объектов в физике твёрдого тела. Интерес к ним вызывается прежде всего существованием явлений переноса в низкоразмерных системах, для которых характерны сильные электрон-электронные взаимодействия. Отличительная черта этих материалов - высокая анизотропия электронных свойств, обусловленная анизотропией межмолекулярных взаимодействий. В результате, несмотря на то, что электронная система включена в объёмную кристаллическую решётку, она может проявлять свойства, характерные для одно- и двумерных систем [1].

Основным классом низкоразмерных молекулярных проводников являются катион-радикальные соли на основе π -органических доноров. Это квазидвумерные системы, имеющие слоистую топологию (рис. 1), для кристаллической структуры которых характерно наличие проводящих катион-радикальных слоёв, чередующихся со слоями анионов [1]. Катионные и анионные слои пространственно хорошо разделены в кристалле, образуя две подрешётки. Зону проводимости формируют наивысшие занятые молекулярные орбитали катион-радикалов. Перекрывание молекулярных орбиталей донорных молекул в слоях приводит к образованию широких энергетических зон. В общем случае, неполный перенос обобществлённых электронов донорного слоя на анионный слой приводит к частично заполненным зонам, а следовательно, к металлическому состоянию этих солей. Анионы, выполняющие функцию акцепторов электронов, влияют на тип упаковки донорных молекул, от которого зависит характер транспортных свойств. Они не принимают непосредственного участия в проводимости, но, обладая собственными специфическими свойствами, магнитными, оптическими, фотоактивными или другими, могут быть ответственными за соответствующие физические свойства кристаллов.

Наиболее известными представителями органических низкоразмерных проводников являются соли на основе BEDT-TTF (бис(этиленедитио)тетратиафулвален, сокращённо ET) и его аналогов (рис. 2).

К настоящему времени синтезировано большое количество катион-радикальных солей на основе ET с различными анионами. Их кристаллы могут проявлять различные проводящие свойства: среди них есть полупроводники; металлы с переходом металло-диэлектрик при определённой температуре; металлы, стабильные до низких температур 0.5 – 1.5 K; металлы с переходом в сверпроводники; диэлектрики, в которых с понижением температуры проводимость сначала падает, затем начинает возрастать и при определённой температуре происходит переход в сверхпроводящее состояние [2].

В этой работе было проведено рентгеноструктурное исследование кристаллов двух новых органических проводников на основе ET с анионом $[ReCl_6]^{2-}$, и полученные структурные данные были использованы для расчёта зонных структур. А также были проведены измерения температурной зависимости проводимости.

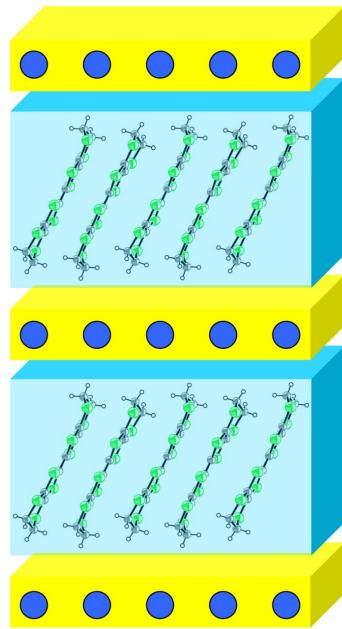


Рис. 1: Слоистая структура катион-радикальных солей.

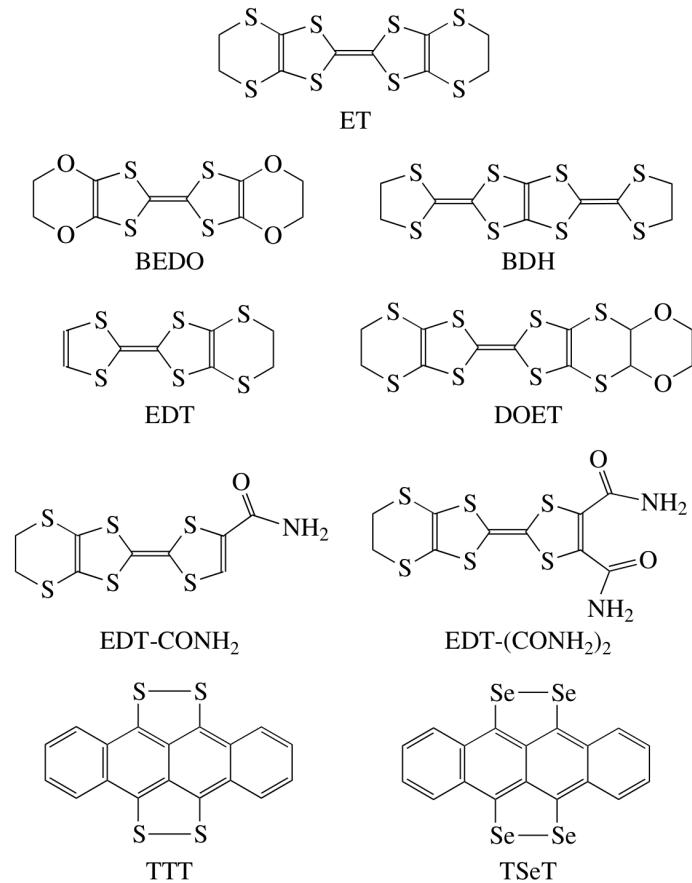


Рис. 2: Органические π -доноры.

2 Теория

2.1 Рентгеноструктурный анализ

Амплитуда рассеяния рентгеновских лучей на кристаллической решётке, называемая структурной амплитудой, определяется следующей формулой:

$$F_{hkl} = \Phi(\rho(\vec{r})) = \int \rho(r) e^{2\pi i (\vec{r}_j \vec{H}_{hkl})} d\vec{r} = \sum_{j=1}^n f_{jT} e^{2\pi i (\vec{r}_j \vec{H}_{hkl})}, \quad (1)$$

где $\rho(\vec{r})$ - распределение электронной плотности в ячейке,

n - число атомов в ячейке,

r_j - координаты атомов,

f_{jT} - атомно-температурный фактор.

Интенсивность максимума на дифракционной картине пропорциональна квадрату структурной амплитуды:

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2. \quad (2)$$

2.1.1 Расшифровка структуры. Прямые методы

Для того, чтобы восстановить функцию распределения электронной плотности в кристалле, необходимо вычислить обратное преобразование Фурье от структурной амплитуды. Но из интенсивности максимума на дифракционной картине мы получаем только модуль структурной амплитуды и никакой информации о её фазе. Тем не менее существуют методы, позволяющие по некоторой совокупности величин F_H достоверно или с некоторой вероятностью определить фазы α_H .

В общем случае симметрии 1 фаза α_H может принимать любой значения из отрезка $[0, 2\pi]$, а при наличии центра симметрии $\bar{1}$ - всего два значения: 0 и π .

Поскольку фазы определяются координатами атомов, для их нахождения используют единичные структурные амплитуды \hat{F}_H , не зависящие от атомного фактора:

$$\hat{F}_H = F_H / \sum_{j=1}^N f_{jT}. \quad (3)$$

В теории прямых методов рассматривают соотношения между амплитудами, модулями амплитуд или квадратами модулей совокупности отражений, индексы которых являются линейными комбинациями друг друга, например $H_1, H_2, H_1 - H_2$. Такого рода комбинации индексов соответствуют суммам или разностям векторов H_1, H_2, \dots, H_n

обратной решётки и могут быть записаны в виде матрицы

$$\begin{pmatrix} 0 & \bar{H}_1 & \dots & \bar{H}_n \\ H_1 & 0 & \dots & \dots \\ H_2 & H_2 - H_1 & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_n & H_n - H_1 & \dots & 0 \end{pmatrix}. \quad (4)$$

Для установления фазовых соотношений применяется ряд подходов, таких как рассмотрение тригонометрических формул или неравенства Коши. Например, для центросимметричной структуры с двумя атомами в ячейке $\hat{F}_H = \cos(2\pi rH)$ и с учётом равенства $2\cos^2 \alpha = 1 + \cos 2\alpha$ следует

$$\hat{F}_H^2 = \frac{1}{2} + \hat{F}_{2H}. \quad (5)$$

Неравенства между \hat{F} и \hat{F}^2 , следующие из неравенства Коши

$$\left| \sum a_j b_j \right|^2 \leq \sum a_j^2 \sum b_j^2, \quad (6)$$

в общем и компактном виде содержатся в детерминанте связи:

$$\det \begin{pmatrix} 1 & \hat{F}_{\bar{H}_1} & \dots & \hat{F}_{\bar{H}_n} \\ \hat{F}_{H_1} & 1 & \dots & \dots \\ \hat{F}_{H_2} & \hat{F}_{H_2} - \hat{F}_{H_1} & 1 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \hat{F}_{H_n} & \hat{F}_{H_n} - \hat{F}_{H_1} & \dots & 1 \end{pmatrix} \geq 0. \quad (7)$$

Применяя это неравенство к различным комбинациям векторов H обратного пространства, можно получить, например, следующие соотношения:

- взяв $H_1 = H_2$, получим $\hat{F}_H^2 \leq \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\hat{F}_{2H}$;
- для $H_1 + H_2 + H_3 = 0$ или $H_3 = H_2 \pm H_1$ получим $1 - \hat{F}_{H_1}^2 - \hat{F}_{H_2}^2 - \hat{F}_{H_2 \pm H_1}^2 + 2\hat{F}_{H_1}\hat{F}_{H_2}\hat{F}_{H_2 \pm H_1} \geq 1$, т. е. если $\hat{F}_{H_1}^2 + \hat{F}_{H_2}^2 + \hat{F}_{H_2 \pm H_1}^2 \geq 1$, то $S_{H_1}S_{H_2} = S_{H_2 \pm H_1}$;
- для $H_1 + H_2 + H_3 + H_4 = 0$, $\phi = \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4$:
 - если модули $H_1 + H_2$, $H_2 + H_3$, $H_3 + H_1$ велики, то наиболее вероятное значение $\phi = 0$,
 - если модули $H_1 + H_2$, $H_2 + H_3$, $H_3 + H_1$ малы, то наиболее вероятное значение $\phi = \pi$.

Методами неравенств можно сравнительно просто анализировать структуры, содержащие до 20–40 атомов в элементарной ячейке. После нахождения фаз структурной амплитуды, можно вычислить распределение электронной плотности в кристалле, максимумы которой соответствуют положениям атомов.

2.1.2 Уточнение структуры

Уточнение структуры проводится по методу наименьших квадратов, в котором минимизируется взвешенный wR_2 фактор, определяющийся формулой

$$wR_2 = \left[\frac{\sum w(F_{exp}^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_{exp}^2)^2} \right]^{1/2}, \quad (8)$$

где взвешивание происходит по следующей схеме, реализованной в программе shelx [3]:

$$w = \frac{1}{\sigma^2(F_{exp}^2) + (aP)^2 + bP}, \quad P = \frac{2F_c^2 + \max(F_{exp}^2, 0)}{3}. \quad (9)$$

Для оценки точности решения структуры также используется так называемый R -фактор, равный

$$R_1 = \frac{\sum ||F_{exp}| - |F_c||}{\sum |F_{exp}|}. \quad (10)$$

2.2 Зонная структура

2.2.1 Теория молекулярных орбиталей

Как известно, уравнение Шрёдингера для систем с более чем одним электроном, в том числе для молекул, не решается аналитически. Чтобы получить приближённое решение, нужно сделать ряд допущений. Самый удобный и простой способ описания электронной структуры молекул даёт теория молекулярных орбиталей. Пусть молекула имеет N_e электронов (e_1, e_2, \dots, e_{N_e}), и N_n ядер. Координаты электронов e_i и ядер N_j равны \vec{r}_i и \vec{R}_j соответственно. Теория молекулярных орбиталей опирается на следующие три приближения:

1. **Приближение Борна-Оппенгеймера** состоит в разделении движения электронов и ядер, основанном на том, что скорость первых много больше. Таким образом, движение электронов описывается волновой функцией $\Psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_j)$, где \vec{r}_i выступают в качестве переменных, а \vec{R}_j - параметров, а колебательное движение ядер – волновой функцией $\Psi_n(\vec{R}_j)$. Тогда волновая функция системы равна их произведению:

$$\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j) = \Psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_j) \times \Psi_n(\vec{R}_j), \quad (11)$$

а энергия системы сумме энергий ядер и электронов:

$$E = E_e + E_n. \quad (12)$$

2. В **одноэлектронном приближении** движение каждого электрона рассматривается отдельно в предположении, что он находится в усреднённом потенциале,

создаваемом остальными электронами. Таким образом, каждый электрон описывается эффективным одноэлектронным гамильтонианом $\hat{h}(e_i)$, который зависит только от положения электрона, то есть \vec{r}_i . Тогда волновая функция системы электронов может быть представлена в виде детерминанта Слейтера:

$$\Psi_e = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) & \phi_2(r_1) & \dots & \phi_n(r_1) \\ \phi_1(r_2) & \phi_2(r_2) & \dots & \phi_n(r_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(r_n) & \phi_2(r_n) & \dots & \phi_n(r_n) \end{vmatrix}, \quad (13)$$

где $\phi(\vec{r})$ - молекулярные орбитали.

3. Согласно **приближению МО ЛКАО** молекулярная орбиталь может быть представлена в виде линейной комбинации атомных орбиталей $\{\chi_j, j = 1, \dots, N_0\}$ разных атомов в молекуле:

$$\phi = \sum_{j=1}^{N_0} c_j \chi_j, \quad (14)$$

где суммирование обычно ограничено валентными атомными орбиталями, хотя иногда оно включает так же первую свободную атомную орбиталь.

2.2.2 Секулярные уравнения

Запишем уравнение Шрёдингера для молекулярной орбитали ϕ :

$$\hat{h}\phi = E\phi \quad (15)$$

и подставим ϕ из ур. (14):

$$\sum_{j=1}^{N_0} c_j (\hat{h}\chi_j - E\chi_j) = 0. \quad (16)$$

Умножив левую часть уравнения на χ_i^* и проинтегрировав по пространственным координатам, получим систему из N_0 так называемых секулярных уравнений с N_0 неизвестными $\{c_j\}$:

$$\sum_{j=1}^{N_0} (h_{ij} - ES_{ij}) c_j = 0, \quad i = 1, \dots, N_0, \quad (17)$$

где

$$h_{ij} = \langle \chi_i | \hat{h} | \chi_j \rangle, \quad S_{ij} = \langle \chi_i | \chi_j \rangle. \quad (18)$$

Эти уравнения характеризуются секулярным детерминантом

$$|h - ES|, \quad (19)$$

где h и S - матричные представления гамильтониана и единичного оператора соответственно в орбитальном базисе $\{\chi_j\}$. Матрицу S также называют матрицей перекрывания.

Если секулярный детерминант ненулевой, то секулярные уравнения имеют только тривиальное решение ($c_j = 0, j = 1, \dots, N_0$). Если же секулярный детерминант равен нулю, существуют ненулевые решения системы секулярных уравнений. Таким образом, только энергии E , являющиеся решениями уравнения

$$|h - ES| = 0, \quad (20)$$

связаны с возможными состояниями электронов в молекуле. Это уравнение порядка N_0 на E , решение которого даёт N_0 разрешённых значений энергии E_l ($l = 1, \dots, N_0$). ϕ_l – молекулярная орбиталь, соответствующая энергии E_l . Решение системы секулярных уравнений для каждого значения E_l даёт представление всех молекулярных орбиталей ϕ_l как линейных комбинаций атомных орбиталей $\{\chi_j\}$.

2.2.3 Метод Хартри-Фока

Чтобы найти решение секулярных уравнений, необходимо знать гамильтониан \hat{h} , то есть потенциал самосогласованного поля, в котором движется электрон. Построение этого поля может осуществляться или методом последовательных приближений, или прямым вариационным методом. В методе Хартри-Фока используется первый вариант: сначала решается задача движения электрона в определённом модельном потенциале, который должен как можно лучше отображать взаимодействие данного электрона с остальными электронами и ядрами. Затем полученный волновые функции используются для того, чтобы уточнить потенциал, потом находятся волновые функции в новом приближённом потенциале, и эта процедура продолжается до достижения сходимости.

Уравнения Хартри-Фока представляют собой одноэлектронные уравнения типа уравнения Шрёдингера, которым соответствуют орбитали ϕ_l :

$$\hat{F}\phi_l = E_l\phi_l, \quad (21)$$

где роль гамильтониана выполняет фокиан:

$$\hat{F}[\{\phi_l\}](1) = \hat{H}^{\text{core}}(1) + \sum_{j=1}^{n/2} \{2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)\}. \quad (22)$$

Фокиан состоит из суммы одноэлектронного оператора $\hat{H}^{\text{core}}(1)$, равного сумме кинетической энергии электрона (1) и оператора потенциальной энергии его взаимодействия со всеми ядрами:

$$\hat{H}^{\text{core}}(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum \frac{Z_\alpha}{r_{1\alpha}}, \quad (23)$$

и суммы операторов ($2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)$), определяющих взаимодействие электрона (1) с усреднённым полем остальных электронов. Их действие на орбиталь ϕ_l определяется следующими соотношениями:

$$\hat{J}_i(1)\phi_l(1) = \phi_l(1) \int \frac{|\psi_i(2)|^2}{r_{12}} dv_2 \quad (24)$$

– оператор Кулона,

$$\hat{K}_i(1)\phi_l(1) = \phi_i(1) \int \frac{\phi_i^*(2)\phi_l(2)}{r_{12}} dv_2 \quad (25)$$

– обменный оператор.

Подстановка фокиана в систему секулярных уравнений даёт систему уравнений Хартри-Фока-Рутаана:

$$\sum_{j=1}^{N_0} (F_{ij} - E_l S_{ij}) c_{lj} = 0, \quad i = 1, \dots, N_0. \quad (26)$$

2.2.4 Расширенный метод Хюккеля

Так как решение системы уравнений Хартри-Фока-Рутаана методом последовательных приближений сопряжено с большими вычислительными трудностями, часто пользуются так называемыми полуэмпирическими методами, одним из которых является расширенный метод Хюккеля. В нём пренебрегают межэлектронным взаимодействием, а для нахождения недиагональных матричных элементов h_{ij} используют эмпирическую формулу Вольфсберга-Гельмгольца:

$$h_{ij} = K S_{ij} \frac{h_{ii} + h_{jj}}{2}, \quad (27)$$

где h_{ii} и h_{jj} – ионизационные энергии валентных электронов с орбиталей χ_i и χ_j соответственно. K – константа, равная 1,75. Несмотря на свой эмпирический характер, этот метод даёт достаточно точный результат [4].

2.2.5 Метод сильной связи, зонная структура

В приближении сильной связи предполагается, что вблизи каждой молекулы полный гамильтониан \hat{H} электрона можно аппроксимировать гамильтонианом \hat{H}_{mol} отдельной молекулы. Будем также предполагать, что связанный уровни молекулярного гамильтониана хорошо локализованы. Введём поправку $\Delta U(\vec{r})$ к молекулярному гамильтониану для получения полного периодического потенциала кристалла:

$$\hat{H} = \hat{H}_{mol} + \Delta U(\vec{r}). \quad (28)$$

Будем искать решение уравнения Шредингера в виде функций Блоха

$$\psi(\vec{r}) = \sum_R e^{i\vec{k}\vec{r}} \phi(\vec{r} - \vec{R}), \quad (29)$$

где функции ϕ – линейные комбинации молекулярных орбиталей:

$$\phi = \sum_n b_n \chi_n. \quad (30)$$

Умножим уравнение Шрёдингера

$$(\hat{H}_{mol} + \Delta U(\vec{r}))\psi(\vec{r}) = \varepsilon(\vec{k})\psi(\vec{r}) \quad (31)$$

на молекулярную орбиталь $\chi_m^*(\vec{r})$ и проинтегрируем по \vec{r} :

$$(\varepsilon(\vec{k}) - E_m)\langle \chi_m | \psi \rangle = \langle \chi_m | \Delta U | \psi \rangle. \quad (32)$$

После подстановки (30) получается система уравнений на коэффициенты b_n , равенство нулю детерминанта которой, как и в случае секулярных уравнений (18), даёт разрешённые значения энергии, то есть закон дисперсии.

В одномерном случае он принимает следующий вид:

$$\varepsilon(k) = \varepsilon_0 + \frac{\sum_n h(n)e^{ikna}}{\sum_n S(n)e^{ikna}}, \quad (33)$$

где

$$h(n) = \langle \chi(x) | h(x) | \chi(x-na) \rangle, \quad h(x) = \sum_{m \neq n} U_n(x), \quad (34)$$

$$S(n) = \langle \chi(x) | \chi(x-na) \rangle. \quad (35)$$

Если ограничиться только ближайшими соседями, то

$$\varepsilon(k) = 2t \cos(ka), \quad (36)$$

где t - интеграл переноса, который можно принять равным $S * 10\text{эВ}$ [5].

3 Эксперимент

3.1 Структурный анализ

Рентгеновская съёмка кристаллов проводилась на автоматическом дифрактометре фирмы OXFORD DIFRACTION (MoK_α-излучение). Структуры были расшифрованы прямыми методами по программе SHELX97 [3]. Уточнение проводилось по методу наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Вычисления и обработка данных проводились с помощью программного пакета WinGX.

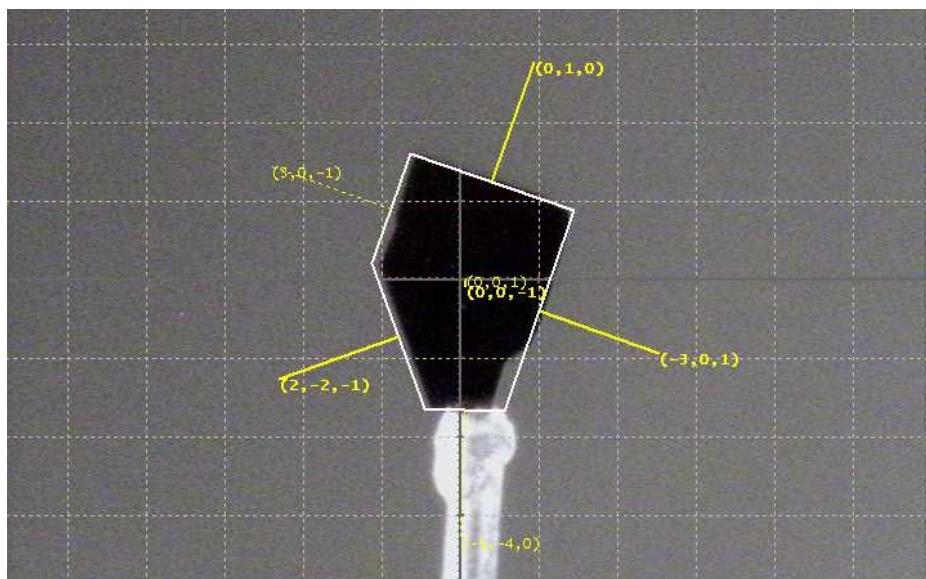


Рис. 3: Кристалл α –(ET)₈(ReCl₆)₂(DCE)₄.

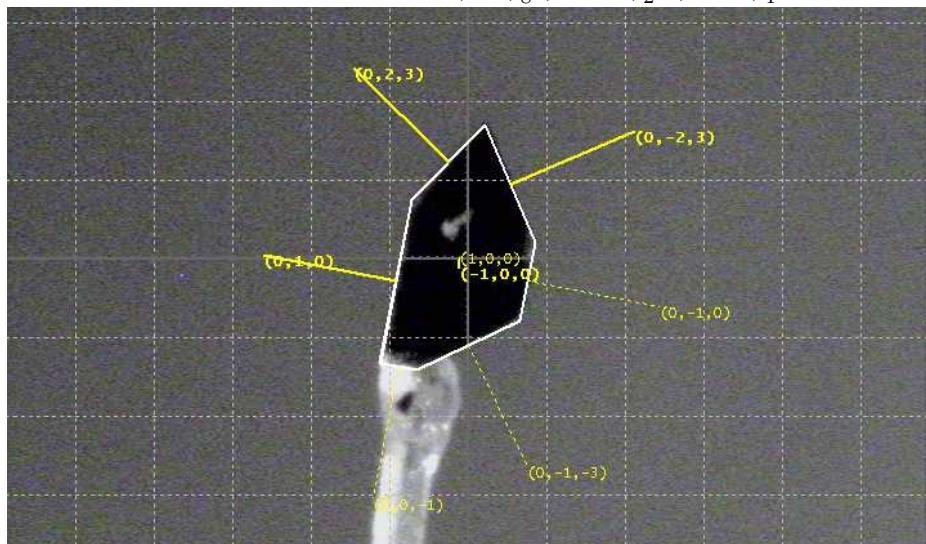
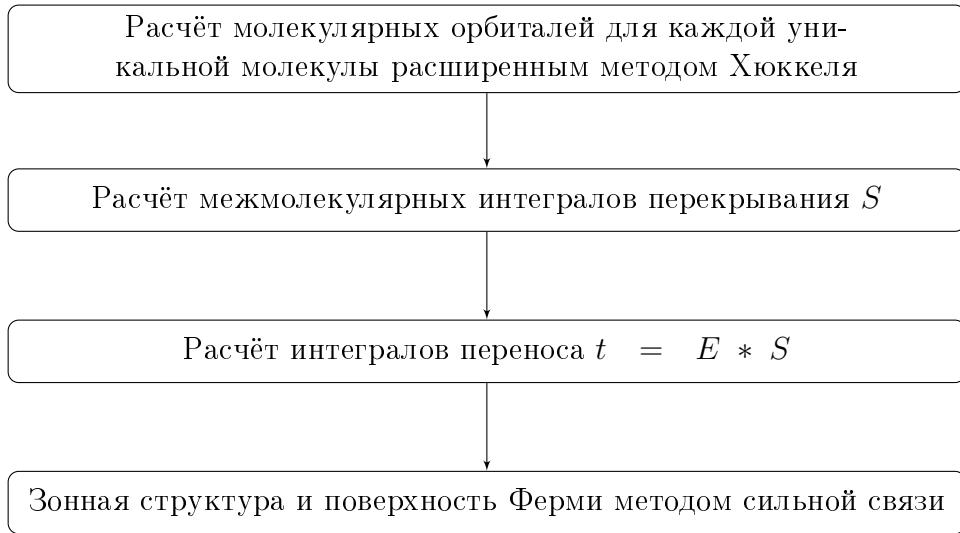


Рис. 4: Кристалл δ –(ET)₈(ReCl₆)₃(CB)_{1.0}.

3.2 Расчёт зонной структуры

Расчёт зонной структуры проводился в программе [6] по следующей схеме:



3.3 Измерение $\sigma(T)$

Измерения проводились по четырёхконтактной схеме (рис. 5). Схема измерений приведена на рисунке 6.

Через два контакта пропускался ток низкой частоты ($f \sim 20\text{Гц}$) с выхода генератора через большое сопротивление ($10 \div 100\text{k}\Omega$), а напряжение снималось с двух других, чтобы исключить сопротивление контактов. Большая, по сравнению с сопротивлениями контактов и образца, величина нагруженного сопротивления обеспечивала постоянство вводимого тока во всём интервале температур.

Для определения компонент удельного сопротивления использовался метод Монтгомери. Вначале измерялась величина $R_{\perp} = \frac{U_{12}}{I_{34}}$, а затем величина $R_{\parallel} = \frac{U_{12}}{I_{34}}$. После этого, в соответствии с методом Монтгомери, производились численные расчёты, позволяющие вычислить компоненты удельного сопротивления. В нашем случае анизотропия удельного сопротивления составляла порядка $10^3 \div 10^4$, поэтому при пропускании тока через контакты 1 и 2 он разделялся практически равномерно по сечению, и величину удельного сопротивления вдоль 1-2 можно было определить из одного R_{\perp} .

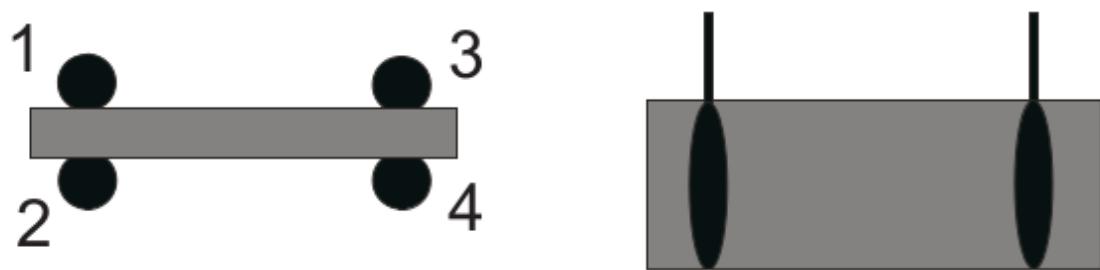


Рис. 5: Расположение контактов.

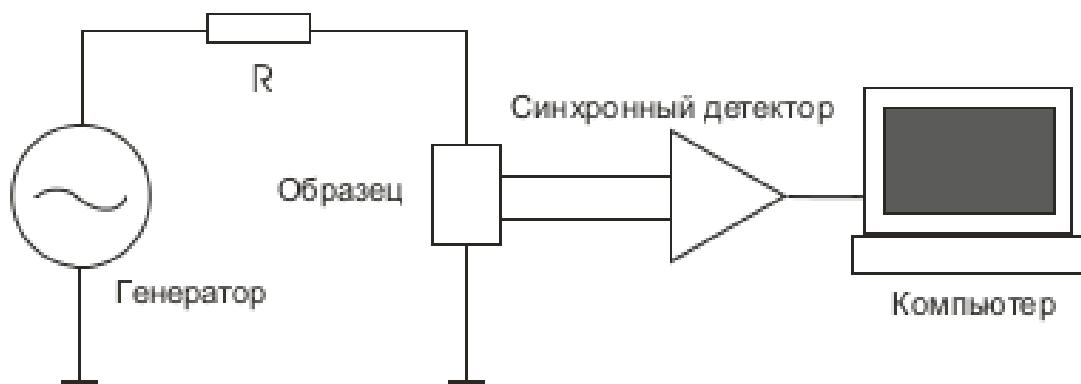


Рис. 6: Электрическая схема измерений.

4 Результаты

В работе проведено рентгеноструктурное исследование кристаллов двух молекулярных проводников на основе ET с анионом $[ReCl_6]^{2-}$: $\alpha-(ET)_8(ReCl_6)_2(DCE)_4$ (рис. 8) при комнатной температуре и $\delta-(ET)_8(ReCl_6)_{\sim 3.0}(CB)_{1.0}$ (рис. 12) при температуре 150К. Низкотемпературные исследования проводились по причине наблюдаемого при комнатной температуре беспорядка в анионном слое, однако было обнаружено, что он сохраняется и при низкой температуре. В таблице (1) приведены основные кристаллографические данные и параметры эксперимента для двух солей:

1. $\alpha-(ET)_8(ReCl_6)_2(DCE)_2$ (рис. 3),
2. $\delta-(ET)_8(ReCl_6)_{\sim 3.0}CB$ (рис. 4).

кристалл	1	2
T, K	~ 295	150
размеры, мм	$0.2 \times 0.26 \times 0.015$	$0.2 \times 0.25 \times 0.015$
a	9.0912	35.3597
b	11.3133	6.6169
c	36.3828	14.7817
α	90	90
β	95.753	92.117
γ	90	90
V	3723.18	3456.14
симм.	МОНОКЛ.	МОНОКЛ.
пр. гр.	P 21/c	C 2/c
N_1	8168	4233
N_2	4783	2881
$R[I > 4\sigma(I)]$	0.0506	0.0764

Таблица 1: N_1 - число независимых отражений, N_2 - число рефлексов с $I > 4\sigma(I)$

4.1 $\alpha-(ET)_8(ReCl_6)_2(DCE)_4$

Из полученной структуры можно точно определить отношение Re : S как 8 : 2, что соответствует заряду молекулы $q(ET) = 0.5$. Зонная структура, рассчитанная для такого заряда, показана на рис. 9. Расположение уровня Ферми внутри узкой запрещённой зоны позволяет предположить, что кристалл будет полупроводником.

Между тем, микрозондовый анализ показывает, что отношение Re : S = 21.74 : 0.82, что соответствует отношению количества молекул ET к количеству анионов $ReCl_6$, равному 8 : 2.4, то есть заряду $q(ET) = 0.6$. Хотя это не сильно отличается от 0.5, но

зонная структура, расчитанная для такого заряда (10), указывает на металлические свойства.

Определение заряда молекулы ET (рис. 7) по эмпирической формуле [7]

$$q = 6.347 - 7.463 \cdot \left(\frac{\sum a}{4} - b - \frac{\sum c}{2} \right) \quad (37)$$

даёт средний заряд молекулы $q(\text{ET}) = 0.56$, что также соответствует положению уровня Ферми внутри запрещённой зоны.

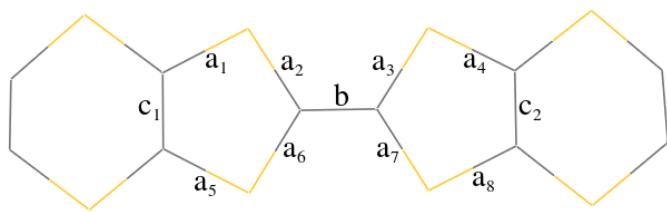


Рис. 7: Молекула ET.

Измерения температурной зависимости сопротивления кристаллов этой соли (рис. 14) подтверждают, что это соединение - полупроводник.

4.2 $\delta-(\text{ET})_8 (\text{ReCl}_6)_{3.0} (\text{CB})_{1.0}$

При расшифровке структуры этого кристалла для ячейки, соответствующей и катионам, и анионам, в решении возникают восемь независимых молекул ET, что сильно усложняет задачу расчёта зонной структуры. Поэтому для этого расчёта используется отдельное решение структуры для ячейки катионной подрешётки (рис. 11), в котором возникает всего одна независимая молекула ET, что значительно упрощает задачу.

Беспорядок в анионном слое не позволяет точно определить соотношение количеств катионов и анионов в этой соли, поэтому воспользуемся результатами микрозондового анализа и формулой для расчёта заряда из длин связи (37), которые дали достаточно близкий результат для первой соли: микрозондовый анализ показывает соотношение ET : ReCl₆ = 8 : 3, то есть $q(\text{ET}) = 0.75$. Точно такой же результат даёт и вычисление по формуле (37).

Из вида зонной структуры (рис. 13) можно предположить, что это соединение - металл, что подтверждается измерениями температурной зависимости сопротивления (рис. 14).

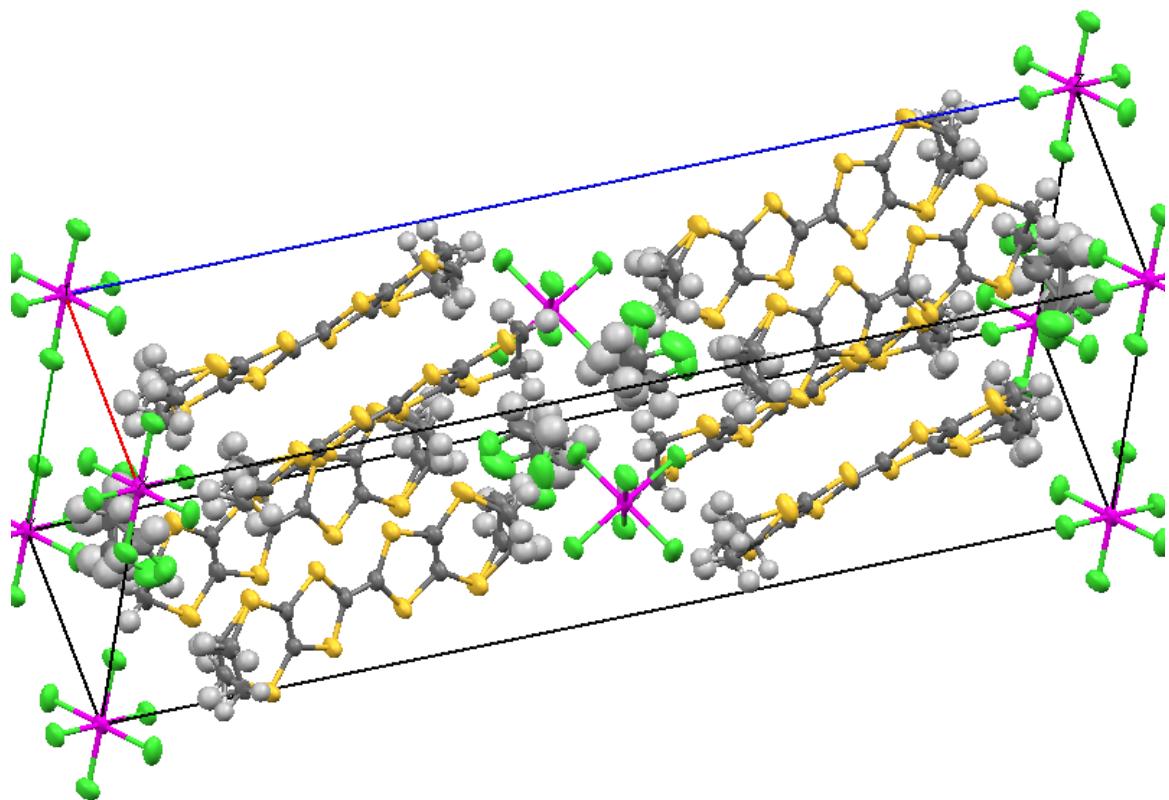


Рис. 8: Структура α – $(ET)_8(ReCl_6)_2(DCE)_4$.

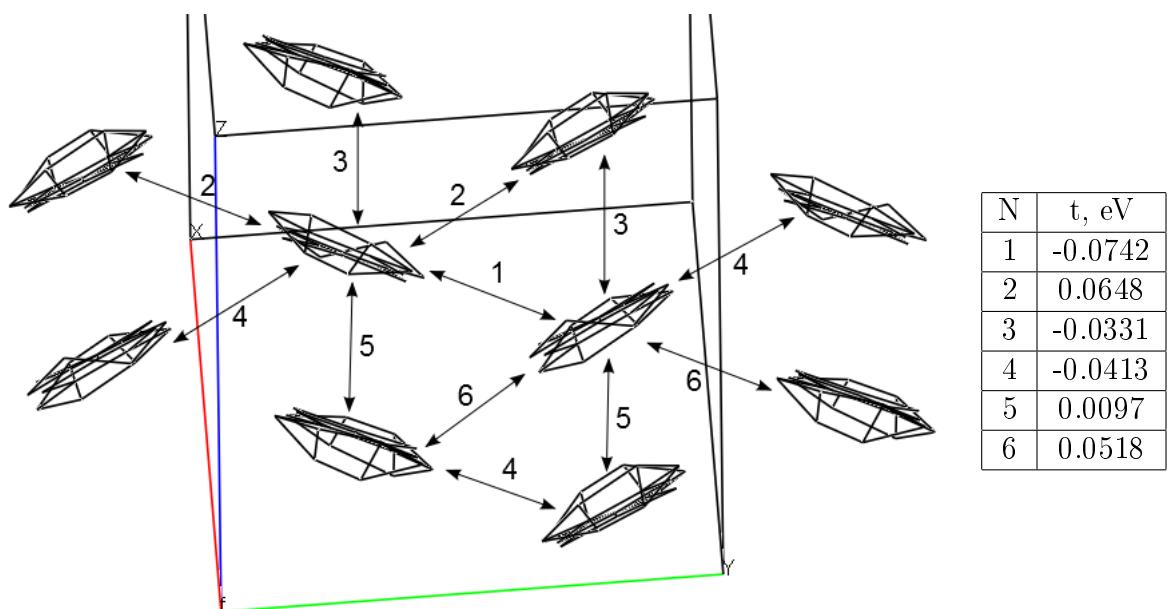


Таблица 2: Интегралы переноса α – $(ET)_8(ReCl_6)_2(DCE)_4$.

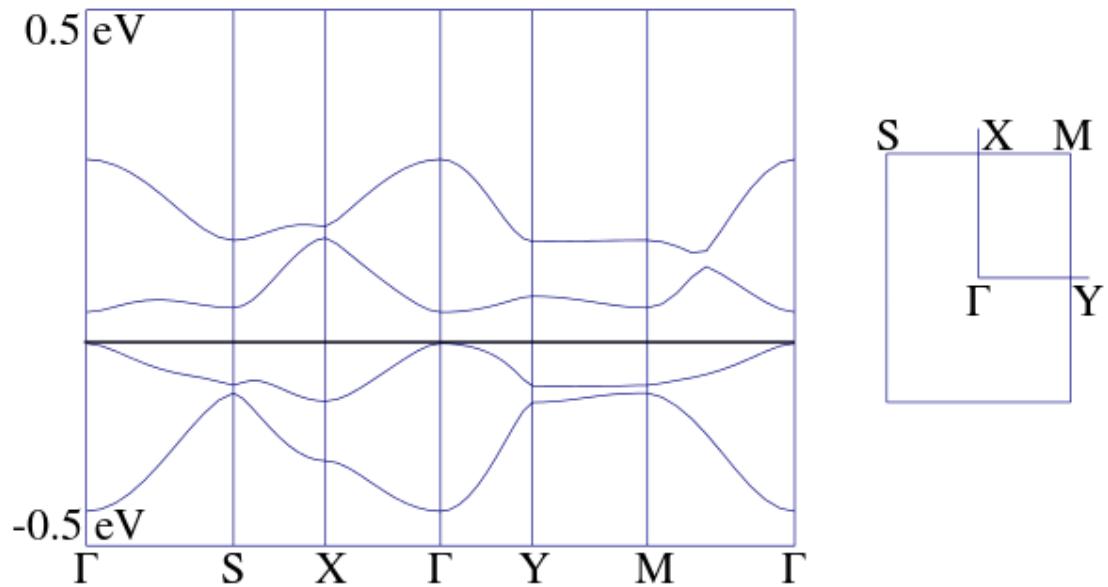


Рис. 9: Зонная структура и поверхность Ферми $\alpha\text{--(ET)}_8(\text{ReCl}_6)_2(\text{DCE})_4$, $q(\text{ET}) = 0.5$.

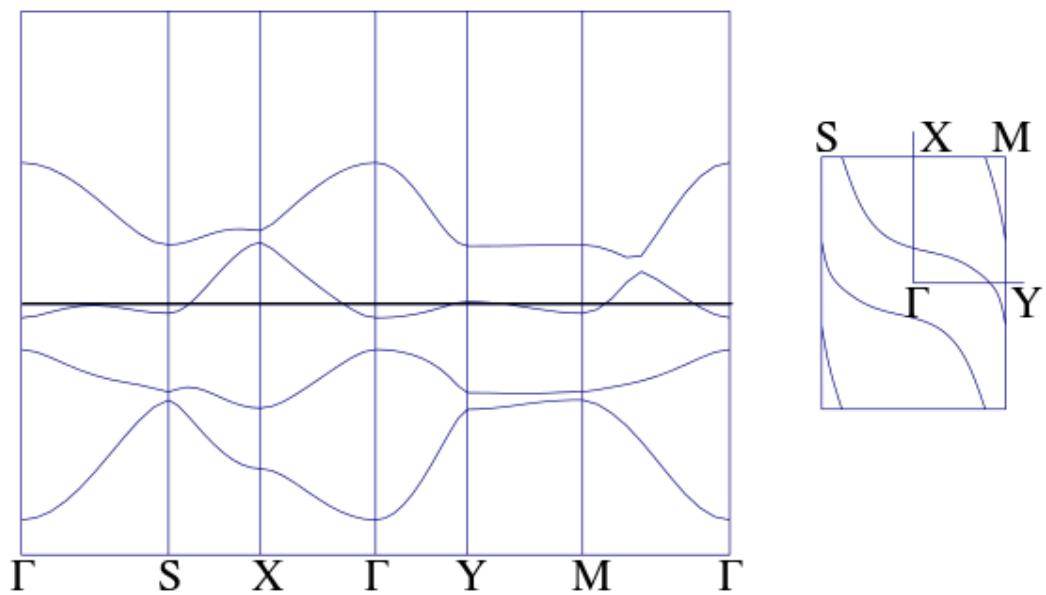


Рис. 10: Зонная структура и поверхность Ферми $\alpha\text{--(ET)}_8(\text{ReCl}_6)_{2.4}$, $q(\text{ET}) = 0.6$.

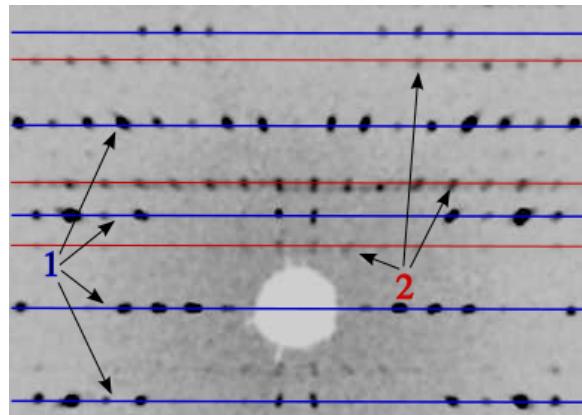


Рис. 11: Сечение обратного пространства плоскостью (a^*, b^*) . 1 - рефлексы катионной подрешётки, 2 - сверхструктурные рефлексы.

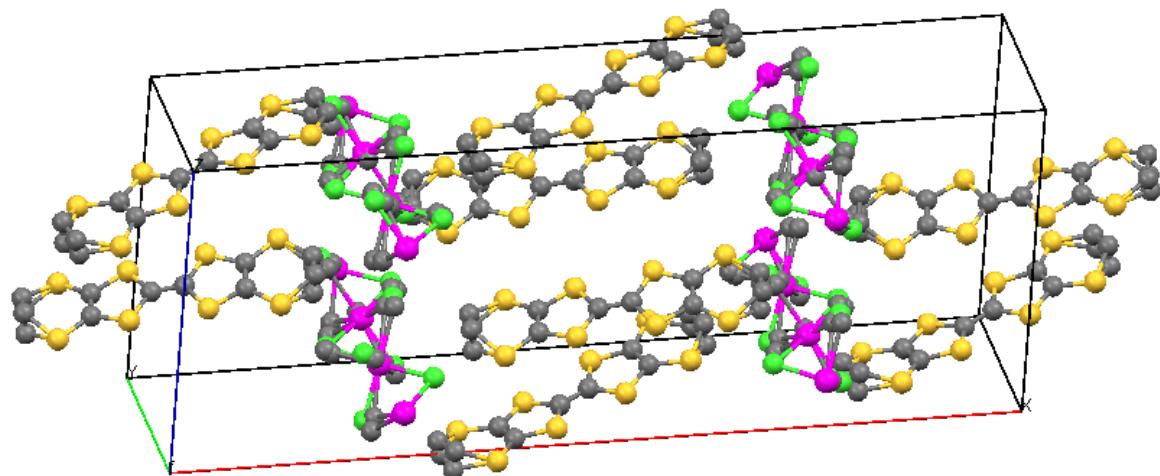


Рис. 12: Структура $\delta-(ET)_8(ReCl_6)_{3.0}(CB)_{1.0}$.

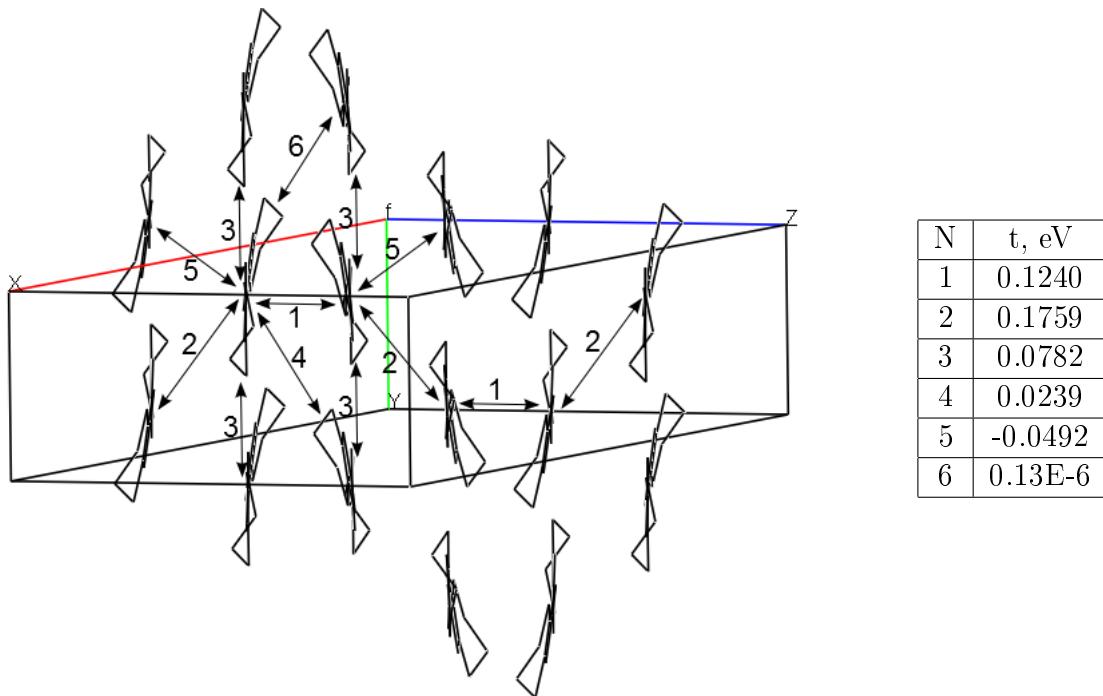


Таблица 3: Интегралы переноса $\delta-(\text{ET})_8(\text{ReCl}_6)_3(\text{CB})_{1.0}$.

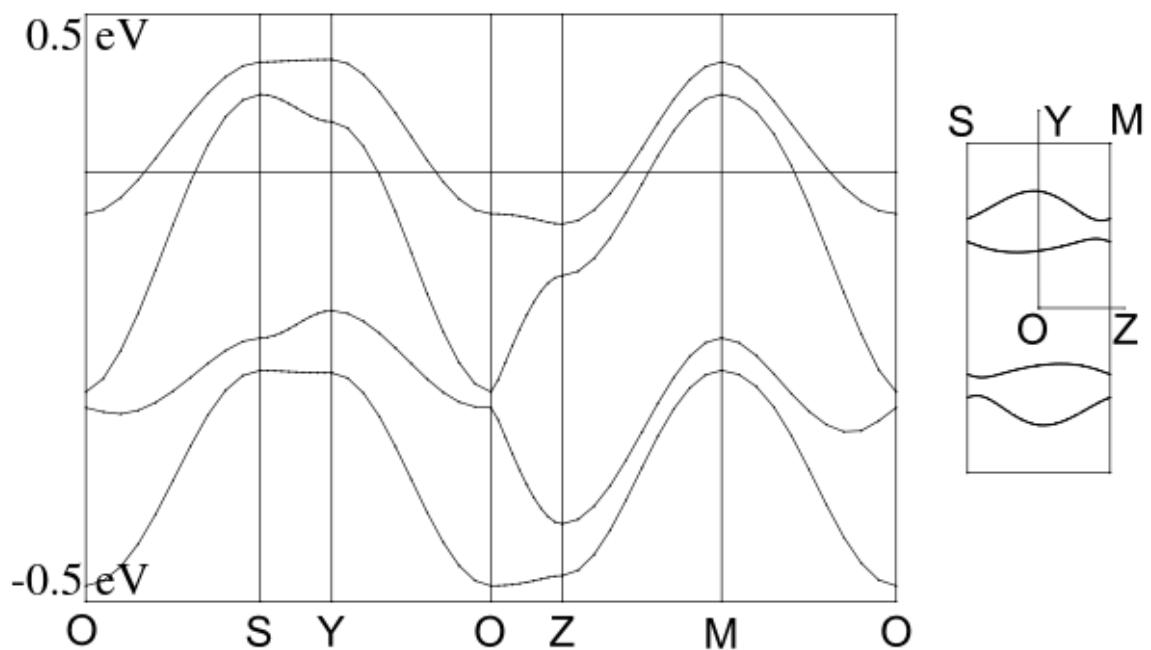


Рис. 13: Зонная структура и поверхность Ферми $\delta-(\text{ET})_8(\text{ReCl}_6)_3(\text{CB})_{1.0}$, $q(\text{ET}) = 0.75$.

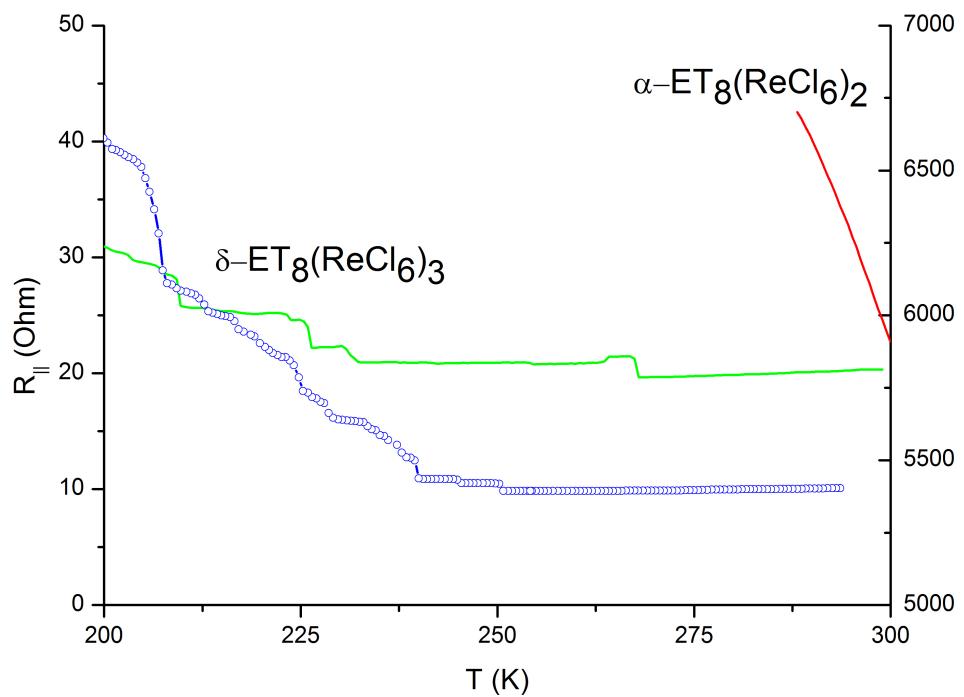


Рис. 14: Температурная зависимость сопротивления кристаллов

4.3 Проводящие свойства кристаллов

Кристаллы первого типа проявляют полупроводниковый ход сопротивления по температуре, а кристаллы второго типа при высоких температурах демонстрируют подение сопротивления при охлаждении, что свидетельствует о металлическом характере проводимости. При более низких температурах кристалл начинает “трещать” и диэлектрическуются.

5 Заключение

В данной работе были

- определены кристаллические структуры двух различных солей ЕТ с анионом $[ReCl_6]^{2-}$,
- расчитаны их электронные зонные структуры, согласно которым кристаллы первого типа должны быть полупроводниками, а второго типа - металлами,
- измерены температурные зависимости проводимости этих солей.

Согласно измерениям проводимости кристаллы первого типа действительно являются полупроводниками, а кристаллы второго типа - металлами.

Таким образом, выполненное в работе изучение новых органических квазидвумерных проводников позволило установить корреляцию “структура-свойства” в классе катион-радикальных солей органического π -донора ЕТ. Результаты этой работы являются частью комплексного исследования в цепочке “синтез - кристаллическая структура - электронная зонная структура - свойства”, итогом которого может быть разработка возможных путей химического модифицирования соответствующих макромолекулярных систем с целью изменения их физических свойств.

Список литературы

- [1] Saito G. Ishiguro T., Yamaji K. Organic superconductors. *Berlin: Heidelberg, Springer-Verlag*, page 522, 1998.
- [2] Р.П. Шибаева. Структура органических сверхпроводников на основе BEDT-TTF. *Структурная кристаллография*, pages 41–58, 1992.
- [3] G.M. Sheldrick. *Acta Cryst.*, A64:112–122, 2008.
- [4] E. Canadell, M.-L. Doublet, and Iung C. *Orbital Approach to the Electronic Structure of Solids*. Oxford University Press, 2012.
- [5] R. Rousseau, M. Gener, and E. Canadell. Step-by-step construction of the electronic structure of molecular conductors: Conceptual aspects and applications. *Advanced Functional Materials*, 14(3):201–214, 2004.
- [6] T. Mori, A. Kobayashi, Y. Sasaki, H. Kobayashi, G. Saito, and H. Inokuchi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57:627, 1984.
- [7] P. Guionneau, C.J. Kepert, G. Bravic, D. Chasseau, M.R. Truter, M. Kurmoo, and P. Day. Determining the charge distribution in bedt-ttf salts. *Synthetic Metals*, 86(1–3):1973 – 1974, 1997.