

# КВАЗИДВУМЕРНЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ ПРОВОДНИК $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl. КОНФОРМАЦИОННЫЙ БЕСПОРЯДОК И ЗАРЯДОВАЯ СТРУКТУРА ПРОВОДЯЩИХ СЛОЕВ

А. В. Кузьмин<sup>a,b\*</sup>, Э. И. Хасанова<sup>a</sup>, К. П. Мелетов<sup>a</sup>, В. Н. Зверев<sup>a</sup>, С. С. Хасанов<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук  
142432, Черноголовка, Россия

<sup>b</sup> Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»  
119048, Москва, Россия

Поступила в редакцию 6 апреля 2024 г.,  
после переработки 15 июля 2024 г.  
Принята к публикации 19 июля 2024 г.

Методами рентгеноструктурного анализа (РСА), спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) и квантово-химического моделирования были исследованы особенности температурного поведения термоактивированного конформационного беспорядка концевых этиленовых групп –C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>– молекул BEDT-TTF (или ET) в кристаллах квазидвумерного органического проводника  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl при температурах от 112 К до 289 К. При медленном охлаждении со скоростью –4 К/ч и шагом в 10 К были измерены параметры кристаллической решетки и для характерных точек проведен полный структурный анализ. Параметры кристаллической структуры проявляют аномальное поведение по температуре в интервале 175–250 К, в этой же области наблюдается аномалия в поведении частот внутримолекулярных колебаний молекулы ET, что связывается с изменением степени конформационного беспорядка. На основе полученных структурных данных методами квантово-химического моделирования было проанализировано влияние наблюдаемого беспорядка на электронную структуру проводящего слоя. В частности, результаты расчетов полуэмпирическим расширенным методом Хюккеля с оптимизированным под заданную систему базисом позволили установить характер распределения электронной плотности как внутри димера, так и внутри слоя в зависимости от конфигурации концевых этиленовых групп. Были выявлены основные типы перераспределения заряда между молекулами в димере ET<sub>2</sub>. Показано, как заселенность конфигураций и степень поляризации димеров влияют на устойчивость того или иного типа зарядового упорядочения внутри проводящего слоя и, в конечном счете, на проводящие свойства кристалла.

DOI: 10.31857/S0044451024120046

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Металлическая проводимость в низкоразмерных органических кристаллах на основе плоских  $\pi$ -сопряженных молекул BEDT-TTF (или ET) реализуется за счет их особой кристаллической структуры: слоистой укладки донорных молекул [1] с относительно большим перекрытием фронтальных молекулярных орбиталей (МО). Благодаря сильному взаимодействию соседних молекул, в таких слоях могут образовываться узкие энергетические зоны

электронных состояний. Донорные слои, как правило, чередуются со слоями сильных акцепторов — анионов, забирающих часть электронов из донорного слоя. В результате такого перераспределения заряда верхняя зона оказывается частично заполненной и может реализоваться металлическое состояние. Электроны, локализованные в анионном слое, в проводимости не участвуют, а носителями тока являются электроны донорных слоев. Проводимость такого типа носит квазидвумерный характер [2], а анизотропия проводимости вдоль и поперек слоев составляет  $10^3$ – $10^4$ .

\* E-mail: kuzminav@issp.ac.ru

В широком классе ЕТ-проводников металлорганическая соль  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl выделяется нетривиальными физико-химическими свойствами. Соединение может быть получено в двух фазовых состояниях: моттовского диэлектрика (фаза  $\kappa$ -Cl) и так называемой  $\kappa'$ -Cl фазы — металла при нормальных условиях, который переходит в сверхпроводящее состояние при  $T_c = 11.5$  К [3]. Кристаллы  $\kappa$ -Cl и  $\kappa'$ -Cl имеют похожую слоистую структуру [4], причем молекулы ЕТ в проводящем слое димеризуются и образуют треугольную решетку, что характерно для  $\kappa$ -фазы. Одним из примечательных свойств кристаллов  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl является скачкообразное изменение сопротивления в зависимости от приложенного напряжения, что может применяться для создания логических элементов на их основе [5].

Физико-химические свойства соли  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl сильно зависят от деталей внутренней структуры катионных и анионных слоев. Предполагается, что проводимость связана со структурным беспорядком в этиленовых группах —C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>— молекул ЕТ [5], который может влиять на распределение сосредоточенной на ЕТ электронной плотности. Это, в свою очередь, является предпосылкой к появлению экзотических состояний «кристалла с парными электронами» или «квантового дипольного кристалла» [6] и «квантовой дипольной жидкости» [7]. Считается, что беспорядок —C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>— имеет термоактивационную природу и стеклуется при температурах около 70 К [8–10]. Очевидно, что упорядочение этиленовых групп — это классический релаксационный процесс, а связанные с ним физико-химические свойства объекта обусловлены кинетическими эффектами и зависят от скоростей охлаждения/нагрева. Такие явления часто наблюдаются в ван-дер-ваальсовых кристаллах «подвижных» макромолекул, в частности фуллеритов — кристаллов квазисферических фуллеренов C<sub>60</sub>, где кинетические эффекты выражены достаточно ярко [11, 12]. В случае же  $\kappa$ -фаз эти вопросы освещены слабо, особенно со структурной точки зрения, и поверхностное описание конфигурационного беспорядка в опубликованных структурах  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl только подтверждает это заключение.

Целью данной работы является устранение пробела в изучении процессов упорядочения в кристаллах  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl, столь важных для прогнозирования их функциональных свойств. На основе структурных данных, собранных в широком диапазоне температур, изучено температурное

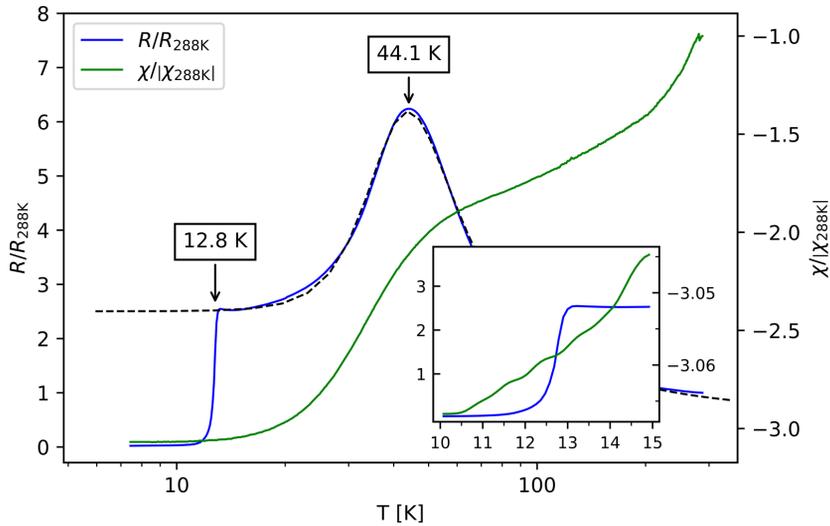
поведение беспорядка этиленовых концевых групп ЕТ и проведены квантово-химические расчеты, учитывающие частичную активацию той или иной конфигурации группы в проводящем слое. Результаты расчетов позволили сделать выводы о связи конфигурационной неустойчивости ЕТ и зарядовой структуры слоя, которую невозможно детектировать только стандартными методами рентгеноструктурного анализа.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллы  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl были получены методом электрокристаллизации по описанной ранее методике [13]. Образцы высокого качества с хорошей огранкой исследовались методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа (РСА) с использованием лабораторного дифрактометра Gemini R Rigaku-Oxford Diffraction и  $K_\alpha$ -излучения Мо. Дифрактометр оснащен четырехкратным гониометром в  $\kappa$ -геометрии, двухкоординатным CCD-детектором Atlas S2 и криогенной приставкой продувочного типа Cryojet от Oxford Instruments. Структурные модели исследуемых образцов были получены прямыми методами при помощи программы SHELXT и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов в программе SHELXL (обе входят в программный пакет SHELX [14, 15]). Параметры неводородных атомов были уточнены в анизотропном приближении. Положения атомов водорода найдены геометрически и уточнены в изотропном приближении с ограничениями  $U_{iso} = 1.2U_{eq}$ , где  $U_{eq}$  — эквивалентные тепловые параметры атома углерода, с которым непосредственно связан атом водорода.

Расчеты электронных характеристик периодической системы были выполнены в рамках теории расширенного метода Хюккеля (PMX или ЕНТ — Extended Huckel Method) с использованием несмещенной сетки специальных  $k$ -точек плотностью  $7 \times 2 \times 7$ , построенной по схеме Монкхорста–Пака [16]. Для уточнения параметров PMX в программе ORCA [17] было выполнено квантово-химическое моделирование электронного спектра изолированных димеров методом теории функционала плотности (ТФП или DFT — Density Functional Theory) и гибридного функционала B3LYP в базисном наборе 6-31G [18].

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) были получены в геометрии обратного рассеяния на спектрографе Acton SpectraPro-2500i с детектором Pixis 2K (рабочий температурный



**Рис. 1.** График измерений нормированного поперечного сопротивления  $R/R_{288\text{K}}$  и магнитной восприимчивости  $\chi/\chi_{288\text{K}}$  ( $R_{288\text{K}}$  и  $\chi_{288\text{K}}$  — сопротивление и магнитная восприимчивость при соответствующих температурах) кристаллов  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$ ]Cl (фаза  $\kappa'$ -Cl)

режим CCD-матрицы составляет около  $-70^\circ\text{C}$ ) и микроскопом Olympus BX51. Для возбуждения КРС использовались непрерывный твердотельный лазер мощностью до 100 мВт и длиной волны  $\lambda = 532\text{ нм}$  с диодной накачкой и краевой фильтр для этой длины волны с полосой пропускания порядка  $60\text{ см}^{-1}$ . Лазерный пучок фокусировался на образец при помощи объектива Olympus  $50\times$  в пятно диаметром около 1.3 мкм. Температурный контроль осуществлялся с помощью азотного криостата с холодной загрузкой образцов, оснащенного регулятором температуры на основе резистивного нагревателя, контроллера температуры ТЕРМОДАТ-08М3 и силового блока СБ10М3.

Температурные зависимости поперечного сопротивления были получены по методике четырехточечного измерения магнитосопротивления с величиной зондового тока 1 мА. Для измерений были выбраны плоские, хорошо ограненные кристаллы с размерами  $0.5 \times 0.1 \times 0.5\text{ мм}^3$ , предварительно прошедшие РСА.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1 Апробация кристаллов $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$ ]Cl

Как упоминалось ранее, соединение  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$ ]Cl может быть синтезировано в двух различных состояниях: фазах  $\kappa$ -Cl и  $\kappa'$ -Cl. Первая является моттовским диэлек-

триком, а последняя демонстрирует металлические свойства с переходом в сверхпроводящее состояние при температурах 11.3–11.9 К и нормальном давлении [4]. Обе эти фазы имеют похожие параметры кристаллической решетки и идентичную структуру вплоть до беспорядка в концевых этиленовых группах ET. Чтобы определить принадлежность наших кристаллов  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$ ]Cl к одной из этих фаз, были проведены измерения магнитосопротивления. Температурная зависимость магнитной восприимчивости и относительного сопротивления поперек проводящих слоев показаны на рис. 1. Они были получены в условиях нормального давления и скорости охлаждения  $-120\text{ K/ч}$ .

Из графика поперечного сопротивления  $R/R_{288\text{K}}(T)$  следует, что используемые кристаллы  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$ ]Cl испытывают плавный переход в сверхпроводящее состояние при температуре около 12.8 К. При этом явного скачка на кривой магнитной восприимчивости  $\chi/\chi_{288\text{K}}(T)$  не наблюдается (см. вставку на рис. 1), что не характерно для данного семейства соединений. Температурный диапазон «размытого» фазового перехода близок к заявленному ранее для кристаллов  $\kappa'$ -Cl, хотя и наступает на несколько градусов выше относительно известных температур превращения металл  $\leftrightarrow$  сверхпроводник для последних.

Причина такого поведения  $R$  и  $\chi$  не совсем ясна и, возможно, связана с эффектом частичного шун-

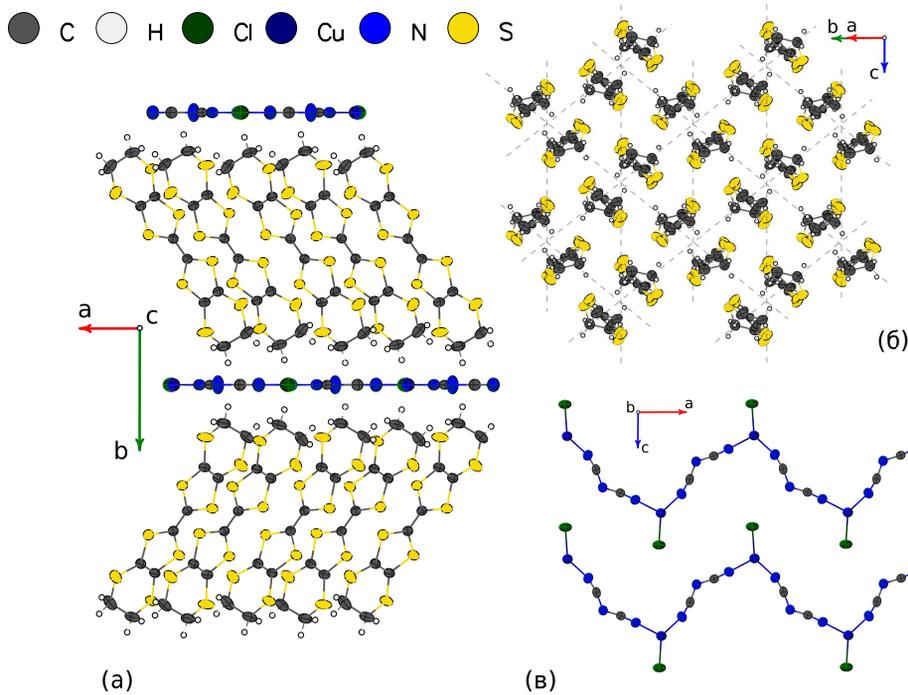


Рис. 2. Слоистая структура кристаллов  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl (а); катионный проводящий слой (б); анионный изолирующий слой (в)

тирования сверхпроводящими доменами, в том случае если фазовое превращение испытывают только отдельные области образца. При этом образуется сверхпроводящий кластер, «зануляющий» сопротивление образца, но доли сверхпроводящей фазы недостаточно для образования циркулярных токов, выталкивающих магнитный поток. Второй критической точкой является температура 44.1 К, при которой происходит смена характера температурной зависимости сопротивления. В литературе ее принято называть температурой Бринкмана–Райса ( $T_{BR}$ ) и ассоциировать с переходом по типу кроссовера металл↔полупроводник [19]. Аппроксимация кривой сопротивления суммой металлической [20] и бoльцмановской частей температурных зависимостей

$$R^{-1} = R_m^{-1} + R_s^{-1},$$

где  $R_m = R(0) + AT^n$ , а  $R_s = R_0 \exp(E_g/2k_B T)$ , дает энергию активации  $E_g = 243.7$  К и показатель степени  $n = 5.54$ . Значение последнего близко к теоретическому для простых металлов [21]. В совокупности, наличие сверхпроводящего перехода и металлического состояния при атмосферном давлении позволяет утверждать, что наши образцы  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl ближе по электрон-

ным свойствам к  $\kappa'$ -фазе, чем к известному моттовскому изолятору  $\kappa$ -Cl.

Структурные данные были получены на хорошо ограниченном кристалле  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl с линейными размерами около 200 мкм в температурном диапазоне от 112 К до 289 К. Параметры элементарной ячейки уточнены в ходе мультитемпературного эксперимента с шагом 10 К, а при температурах 112 К, 147 К, 194 К и 289 К были проведены полные рентген-дифракционные эксперименты с последующим PCA. Эффективная скорость охлаждения с учетом остановок на шестичасовые эксперименты составила  $-4$  К/ч. Таким образом, нами были собраны структурные данные высокого разрешения с факторами достоверности  $R_1 \leq 5\%$ , допускающие применение расчетных полуэмпирических методов.

Модели структуры  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl с разной степенью точности были описаны ранее в работах [22, 23]. Кристаллы имеют слоистое строение с чередованием проводящих катионных и изолирующих анионных слоев (см. рис. 2 а). Структура кристалла — орторомбическая  $Pmna$  с параметрами элементарной ячейки  $a = 12.9457(6)$  Å,  $b = 29.8856(13)$  Å,  $c = 8.4576(3)$  Å и объемом  $V = 3272.2(2)$  Å<sup>3</sup> при комнатной температуре. Основной структурной единицей проводящего

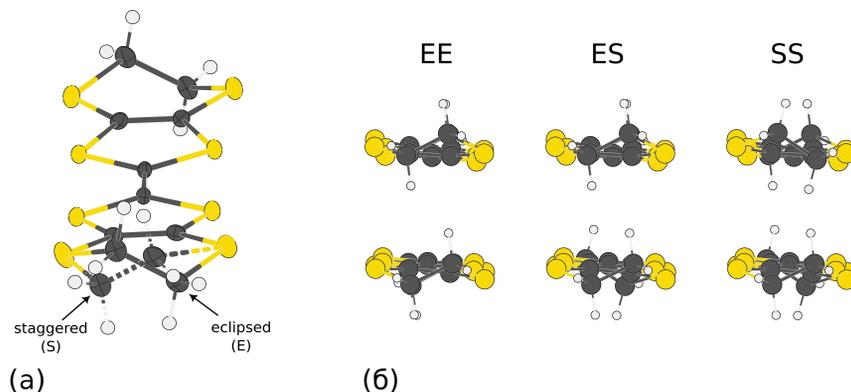


Рис. 3. Две конфигурации этиленовых групп молекул ET: заторможенная (staggered, S) и заслоненная (eclipsed, E) (а), возможные конфигурации димеров  $ET_2^+$ : EE — eclipsed-eclipsed, ES — eclipsed-staggered, SS — staggered-staggered (б)

катионного слоя являются димеры донорных молекул BEDT-TTF или ET (см. рис. 2 б), упакованные в треугольную решетку. Плоская молекула BEDT-TTF представляет собой гетероцикл из восьми атомов серы и десяти атомов углерода. Края молекулы замыкают особо подвижные концевые этиленовые группы  $-CH_2-CH_2-$ , выходящие за плоскость молекулы. Считается, что атомы серы, входящие в состав ET, «укрепляют» димерный слой, так как способствуют формированию сетки межмолекулярных  $S \cdots S$ -контактов, в то время как этиленовые группы, наоборот, препятствуют  $\pi$ -взаимодействию молекул. Анионный слой представляет собой зигзагообразные цепочки анионов  $Cu[N(CN)_2]Cl$ , вытянутые вдоль кристаллографического направления  $a$ . Анион  $Cu[N(CN)_2]Cl$  включает в себя атомы  $Cu^{1+}$ , связанные с двумя дицианоамидными группами  $[(NC)N(CN)]^-$  и концевым атомом Cl (см. рис. 2 в).

В кристаллах  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2Cu[N(CN)_2]Cl$ , как и в большинстве подобных соединений с ET, концевые этиленовые группы  $-C_2H_4-$  одного из шестичленных колец молекул ET склонны к структурному беспорядку. При комнатной температуре эти группы занимают два положения с вероятностями 0.8 и 0.2. В структурном анализе эти вероятности принято характеризовать параметром, называемым заселенностью позиции атомов. В структурах с беспорядком значения заселенностей атомов оптимизируются в процессе уточнения структурной модели. Более вероятная конфигурация молекулы (с наибольшей заселенностью группы  $-C_2H_4-$ ) называется eclipsed (E) или заслоненная, а менее вероятная — staggered (S) или заторможенная (см. рис. 3 а). По

своей природе беспорядок этиленовых групп является динамическим, а соотношение заселенностей E : S меняется в зависимости от температуры. Принимая во внимание две конфигурации группы  $-C_2H_4-$ , можно сформировать три типа димеров: EE, когда оба мономера находятся в конфигурации E, SS — оба мономера в конфигурации S, и ES для смешанных димеров (см. рис. 3 б).

На температурной зависимости параметров ячейки (см. рис. 4 а) видна особенность в области температур от 175 К до 250 К, выраженная в изменении наклона температурных зависимостей. Например, на кривой объема элементарной ячейки наблюдается резкое падение его значений, причем в высокотемпературной области  $V(T)$  убывает с понижением температуры согласно квадратичному закону

$$V(T) = \beta(T)T + 3202.8,$$

где коэффициент объемного термического расширения  $\beta$  линейно зависит от температуры:

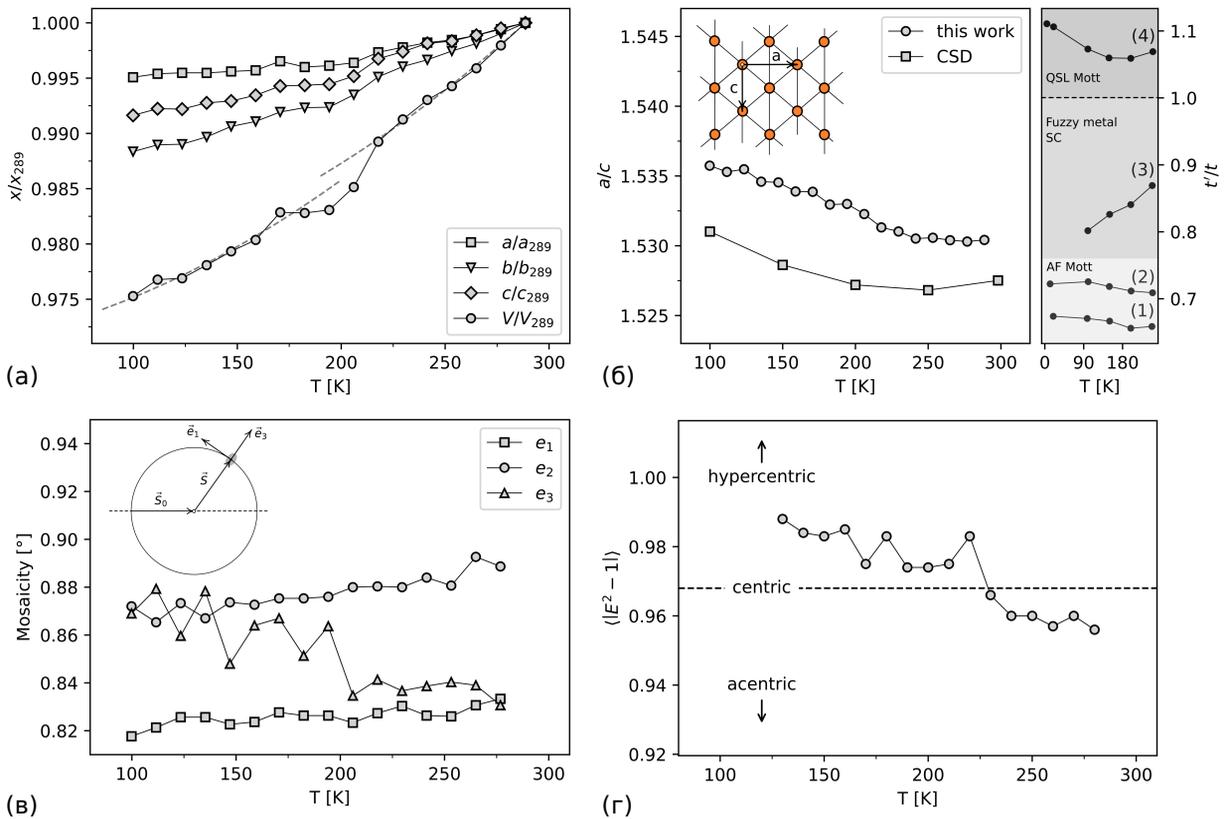
$$\beta(T) = 9.27 \cdot 10^{-4}T + 0.018.$$

После прохождения аномальной области и небольшого плато около  $T = 160$  К, темп падения температурной зависимости восстанавливается, и кривая  $V(T)$  продолжает квадратично убывать. Аппроксимация объемной кривой  $V(T)$  в низкотемпературной области дает уравнение

$$V(T) = \beta(T)T + 3187.7,$$

где

$$\beta(T) = 9.47 \cdot 10^{-4}T + 0.065.$$



**Рис. 4.** Температурное поведение параметров ячейки кристаллов  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl (а), отношение параметров  $a/c$  (CSD — данные по чистой  $\kappa$ -фазе из кембриджской базы [9]) и рассчитанные значения отношения интегралов переноса  $t'/t$  для  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br — 1,  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl — 2,  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub> — 3,  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(CN)<sub>3</sub> — 4 согласно [9] (б), температурная зависимость параметров мозаичности  $e_1$ ,  $e_2$  и  $e_3$  кристалла  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl (обозначения  $\vec{S}_0$  и  $\vec{S}$  на упрощенной схеме дифракционного эксперимента показывают направления падающего и дифрагирующего рентгеновского луча) (в), моменты  $\langle |E^2 - 1| \rangle$  распределений нормализованных экспериментальных структурных амплитуд  $E = |F|^2 / \langle |F|^2 \rangle$  согласно [30] (г)

Согласно аппроксимирующим уравнениям, различие двух температурных областей проявляется главным образом в значениях температурно-независимых констант  $V(T)$ :  $3202.8 \text{ \AA}^3$  и  $3187.7 \text{ \AA}^3$  соответственно для температур выше и ниже 175 К.

С точки зрения взаимодействия электронов в катионном слое интересным параметром является отношение  $a/c$ , так как оно напрямую влияет на величины интегралов переноса  $t'$  и  $t$  между димерами в слое [24]. В идеальной изотропной треугольной решетке  $a/c = \sqrt{3} \approx 1.732$ . На рис. 4 б видно, что выше  $T = 200$  К отношение  $a/c$  меняется слабо вблизи 1.531, однако ниже этой температуры начинаются процессы «изотропизации» треугольной решетки — значение  $a/c$  медленно возрастает, хотя и остается все еще меньше  $\sqrt{3}$ . При сопоставлении значений

$a/c$  для  $\kappa'$ -фазы с литературными данными для чистой  $\kappa$ -фазы, опубликованными в кембриджской базе структур (CSD, Cambridge Structural Database), видно, что обе зависимости возрастают при уменьшении температуры. При этом отношение  $a/c$  в  $\kappa'$  больше аналогичного в  $\kappa$ -фазе во всем температурном интервале вплоть до 100 К. В общем случае значение отношения  $a/c$  коррелирует с отношением в двумерном слое  $t'/t$  и его повышенное значение может объяснить, почему, в отличие от моттовского изолятора  $\kappa$ -Cl,  $\kappa'$ -фаза является металлом при нормальных условиях и похожа по проводящим свойствам на  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>CuNCS)<sub>2</sub> [9].

На рис. 4 в, г показаны результаты предварительной обработки дифракционных данных серии низкотемпературных экспериментов. На рис. 4 в по-

казано температурное поведение параметров мозаичности: ширины дифракционного пятна в градусах в направлениях внутренней ортогональной системы координат отражения  $\{\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3\}$  — общепринятой в монокристалльном анализе меры дифракционного качества образца [25]. Система координат  $e_i$  вводится таким образом, что векторы  $\vec{e}_1$ , и  $\vec{e}_2$ , — тангенциальные к сфере Эвальда, а вектор  $\vec{e}_3$ , — перпендикулярен поверхности сферы (см. вставку на рис. 4 в), т. е. приближенно соответствует направлению сканирования обратного пространства [26, 27]. При таком определении базисного набора значение мозаичности  $e_3$  является аналогом профилей кривых качания. Видно, что в процессе медленного охлаждения образца параметры мозаичности  $e_1$  и  $e_2$  медленно спадают, как это и ожидается вследствие общего понижения амплитуды тепловых колебаний атомов. Однако угловой размер дифракционного пятна вдоль  $e_3$  ведет себя не монотонно. До 200 К он сохраняет некоторое среднее, близкое к  $e_1$  значение, однако при дальнейшем охлаждении резко возрастает по величине. Возрастание параметра мозаичности — углового размера дифракционного пятна, свидетельствует об изменениях микроструктуры областей когерентного рассеяния [28, 29] (доменов) и интерпретируется как увеличение разброса значений параметров решетки доменов и/или угловой разориентировки доменов.

Вызывает интерес поведение температурной зависимости статистического распределения экспериментальных интенсивностей  $|F|^2$ . На рис. 4 в показаны температурные зависимости смещенных моментов  $\langle |E^2 - 1| \rangle$  нормированных интегральных интенсивностей  $E = |F|^2 / \langle |F|^2 \rangle$  для ряда температур, а также приведены точные теоретические значения моментов для центросимметричной, нецентросимметричной и гиперцентросимметричных кристаллографических систем [30]. Судя по статистике интенсивностей, кристаллографическая система близка к центросимметричной, однако в области относительно высоких температур (до 225 К) моменты  $\langle |E^2 - 1| \rangle$  лежат ниже своих теоретически ожидаемых значений. В процессе дальнейшего охлаждения моменты резко возрастают по величине и приходят в область ожидаемых для гиперцентросимметричных систем, хотя и довольно далеки от соответствующих теоретических значений. Гиперцентросимметричность системы означает наличие дополнительных центров инверсии в симметрично независимой части кристаллической ячейки (базисе). В структуре  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl базис содержит одну молекулу ET, которая, как уже было описа-

но выше, находится в двух конфигурациях — E или S с суммарной заселенностью 1.0 (см. рис. 3 а). Если провести тесты на наличие элементов точечных групп симметрии для каждой из конфигураций, то окажется, что для группы  $C_i$  значения среднеквадратичных отклонений позиций атомов от симметричных (или  $R(C_i)$ ) в случае конфигурации E равно 0.366, что почти в два раза меньше, чем для конфигурации S, у которой  $R(C_i) = 0.583$ . Наблюдаемая тенденция к смещению значений  $\langle |E^2 - 1| \rangle$  к «гиперцентросимметричному», по-видимому, может быть связана с возрастанием доли конфигураций E в процессе медленного охлаждения образца.

Совокупность наблюдаемых структурных явлений указывает на то, что причины температурных особенностей в интервале от 175 К до 250 К могут быть связаны с динамическим беспорядком конфигураций E ↔ S. Интересно сопоставить поведение структурных параметров с результатами других методов, более чувствительных к колебательному движению — C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>—. В частности, вызывают интерес измерения нормированных на температуру времен <sup>1</sup>H спин-решеточной релаксации  $(T_1 T)^{-1}$  как результат обработки серии спектров ядерного магнитного резонанса (ЯМР или NMR) в магнитном поле, направленном перпендикулярно проводящим слоям кристаллов  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl [31]. В оригинальной работе авторами не уточняется, о каких именно образцах идет речь, но вероятнее всего, измерения были проведены на чистой фазе  $\kappa$ -Cl. Измерения показывают, что на графиках  $(T_1 T)^{-1}$  выделяются два четких максимума. Формирование первого широкого максимума вблизи  $T = 280$  К начинается с резкого роста обратных времен релаксации выше  $T = 200$  К, который авторы объясняют термоактивационными колебаниями этиленовых групп и дают оценки энергии активации  $2600 \pm 100$  К. Учитывая, что интенсивности подобного рода колебаний атомов спадают экспоненциально с температурой, второй острый максимум при  $T = 50$  К авторы связывают с явлениями чисто электронной природы и магнитными переходами. Границей, ниже которой ослабевают тепловые эффекты в группах —C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>—, авторы называют температуру 162 К. В широком интервале от 160 К до острого пика около 27 К структура спектров ЯМР практически не меняется, а сама граничная температура соответствует нижнему вытянутому минимуму на температурной зависимости  $(T_1 T)^{-1}$ . Примечательно, что в некоторых изоструктурных соединениях, а именно  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br, данные ЯМР обнаруживают аномалии около той же температуры

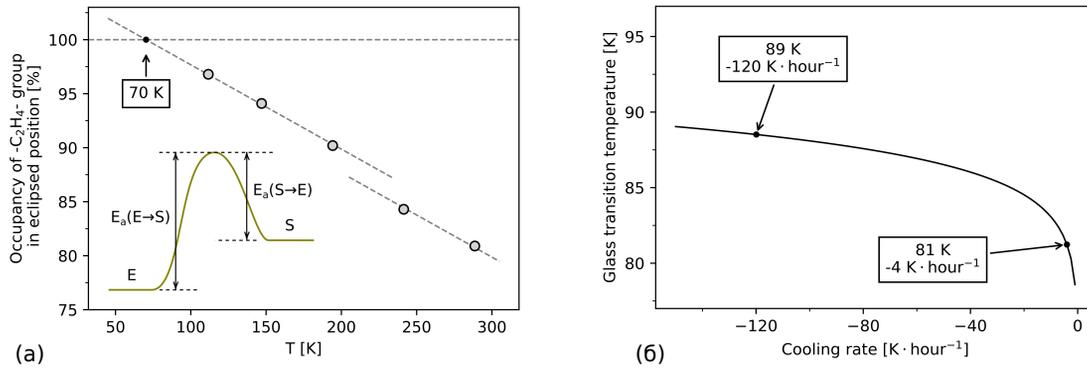


Рис. 5. Заселенность E-конфигурации этиленовых хвостов ET-молекул в зависимости от температуры в  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl (а), теоретическая зависимость температуры стеклования от скорости охлаждения для  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br (б)

— 160 К, которую принято связывать с формированием несогласованной структуры из частично упорядоченных этиленовых слоев [32–34].

### 3.2. Разупорядоченность в катионном слое

Детальный кристаллохимический анализ структурных данных позволил установить температурное поведение параметров беспорядка в концевых этиленовых группах ET-молекул (рис. 3 а). Температурные зависимости параметра заселенностей этиленовых групп (см. рис. 5 а) монотонно приближаются к 100%, так что предполагаемое полное упорядочение в структуре катионного слоя может быть достигнуто при температурах близких к  $T_{BR}$ . Линейная экстраполяция температурной зависимости заселенности в область низких температур указывает на полную стабилизацию этиленовых групп в E-конфигурациях при температуре около 70 К. Следует отметить, что при низких температурах также возможно явление стеклования беспорядка, на которое часто ссылаются в литературе [8, 35, 36]. При стекловании кривая заселенности будет постепенно выходить на плато после  $T = 70$  К, что означает сохранение остаточной заселенности минорной позиции этиленовых групп (S-конфигурация). Определение столь малых значений заселенностей рентгеноструктурными методами проблематично, и исследование таких процессов требует более чувствительных экспериментальных подходов и методов.

Относительно низкая температура упорядочения/стеклования отличает  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl от других  $\kappa$ -солей, в частности от  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>, у которых видимое по структуре упорядочение возникает около 130–150 К. На рис. 5 б показана зависимость темпе-

ратуры стеклования  $T_g$  от скорости охлаждения  $r_c$  в соответствии с теоретической моделью системы из двух состояний, разделенных температурно-независимым энергетическим барьером (см. вставку на рис. 5 а) [8, 37].

Следствием предложенной авторами модели является связь  $T_g$  и  $r_c$  через уравнение

$$\frac{T_g^2}{|r_c|} \frac{k_B}{E_a} = \nu_0^{-1} \exp\left(\frac{E_a}{k_B T_g}\right).$$

Для изоструктурной соли  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br с учетом определенных авторами параметров

$$E_a(S \rightarrow E) = E_a = 3200 \pm 300 \text{ К},$$

$$\nu_0 = 5.0 \cdot 10^{15 \pm 1.5} \text{ Гц}$$

уравнение дает зависимость температуры стеклования  $T_g(|r_c|)$  с точностью  $\pm 15.6$  К. Эта упрощенная теоретическая модель предсказывает, что увеличение  $r_c$  почти в 30 раз смещает  $T_g$  только на 8 К, поэтому сильные различия в температурах упорядочения/стеклования  $\kappa$ -солей связано главным образом с особенностями структуры каждого отдельного соединения, а не с изменением скоростей охлаждения/нагрева.

В целом заселенность E-конфигурации  $O(T)$  меняется в исследуемой области температур почти линейно со скоростью

$$dO(T)/dT = -7.8 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}.$$

При температурах около 200 К на графике наблюдается небольшой излом, связанный со скачкообразным изменением температурно-независимой части  $O(T)$ . Его положение коррелирует с особенностями,

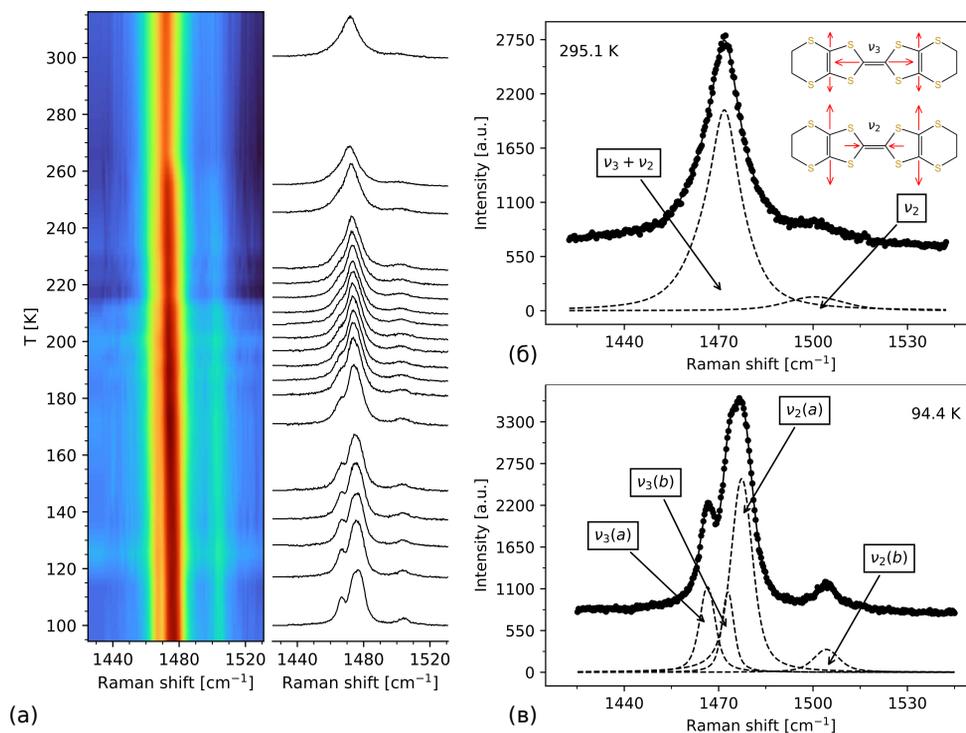


Рис. 6. Спектры комбинационного рассеяния света для кристаллов  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$ ]Cl (а), разложение пиков характеристических мод в интервале 1410–1530  $\text{cm}^{-1}$  для высоких и низких температур (б, в)

обнаруженными на графиках параметров ячейки и статистических кривых (см. рис. 4), что свидетельствует об общности вызывающих их причин.

### 3.3. Оптические свойства кристаллов $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$ ]Cl

Для подтверждения связи термоактивационных «переключений»  $E \leftrightarrow S$  с нетривиальным поведением структурных характеристик кристаллов  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$ ]Cl в интервале от 175 K до 250 K нами была проведена серия мультитемпературных оптических исследований методом спектроскопии КРС. Особое внимание было уделено спектральной области частот 1410–530  $\text{cm}^{-1}$ , где расположены внутримолекулярные колебательные моды отдельных ET-молекул [38].

Спектры КРС кристаллов  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$ ]Cl были измерены при 19 различных температурах в диапазоне от 94 K до 295 K, результаты их обработки представлены на рис. 6. В низкотемпературных спектрах (см. рис. 6 б) отчетливо видны три пика, при этом форма центрального пика асимметрична, что предполагает его дублетную структуру. Согласно литературным данным, частоты в этом диапазоне относятся к нор-

мальным колебательным модам  $\nu_3$  и  $\nu_2$  мономеров ET [38, 39]. Мода типа  $\nu_3$  соответствует колебаниям центральной двойной связи  $C = C$  молекулы ET, а мода  $\nu_2$  — симметричным колебаниям двойных углеродных связей из периферийных пятичленных колец молекулы (см. вставку рис. 6 б). Смещение положения моды  $\nu_2$  часто используется в качестве маркера зарядового состояния ET в силу того, что ее положение чувствительно к заряду молекулы и линейно зависит от его величины [38, 40, 41]. Кроме того, полосы соответствующих мод имеют тенденцию расщепляться на две и более компонент, если в кристаллах присутствуют неоднородности по заряду ET.

В целом спектральная картина, наблюдаемая для образцов  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$ ]Cl, является типичной для ET-соединений. При высоких температурах спектр в области 1410  $\text{cm}^{-1}$ –1530  $\text{cm}^{-1}$  состоит из двух широких максимумов, один из которых соответствует частотам моды  $\nu_2$ , другой, согласно литературным данным, образован преимущественно из полосы моды  $\nu_3$  с возможной примесью второй компоненты  $\nu_2$  (см. рис. 6 б). Спектр практически не меняется до примерно 260 K, а при дальнейшем охлаждении интенсивный максимум становится

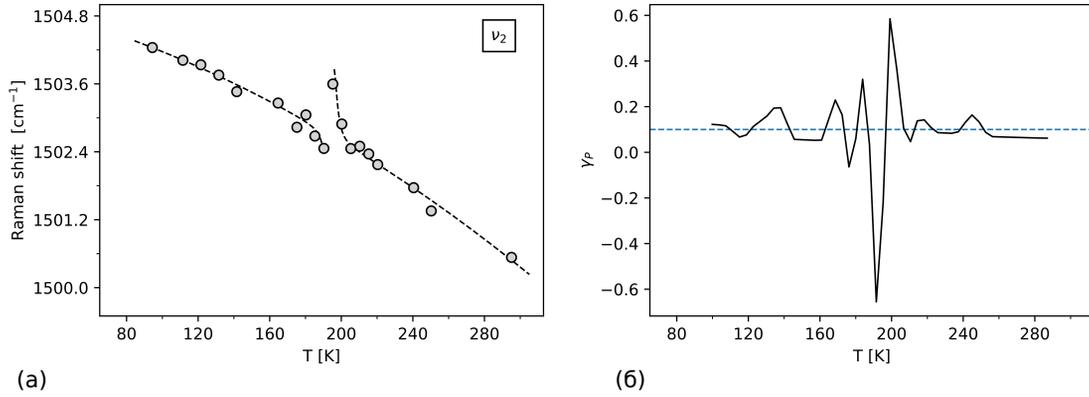


Рис. 7. Температурная зависимость смещения моды  $\nu_2$  (а), значения параметра параметр Грюнайзена  $\gamma_P(T)$  (б)

ся несимметричным. Асимметрия возрастает с понижением температуры и приводит к его тройному расщеплению при  $T = 94$  К (см. рис. 6 в). Три компонента бывшего широкого максимума идентифицируются как наложенные друг на друга пики мод  $\nu_3(a)$ ,  $\nu_3(b)$  и  $\nu_2(a)$ , где  $a, b$  — обозначение новых компонент после расщепления. Наблюдаемое раздвоение мод  $\nu_3$  и  $\nu_2$  говорит о том, что неоднородность по заряду молекул ЕТ сохраняется в широком интервале температур.

Остановимся подробнее на единичном максимуме  $\nu_2$  с частотой около  $1500\text{ см}^{-1}$  в высокоэнергетической области спектра. Максимум почти не меняется при высоких температурах, оставаясь небольшим по величине, но ниже  $T = 200$  К его интенсивность увеличивается и он приобретает более четкий контур. В целом с охлаждением частота моды  $\nu_2$  плавно увеличивается, однако сильно отклоняется от монотонной зависимости и демонстрирует сингулярность в области  $175 - 200$  К с первоначальным выбросом в сторону больших значений (см. рис. 7 а). Резкий скачок частоты колебаний моды  $\nu_2$  хорошо согласуется с данными ядерного магнитного резонанса [31], согласно которым на графиках времен  $^1\text{H}$  спин-решеточной релаксации присутствует максимум, связанный с термоактивационными колебаниями этиленовых групп [31].

Помимо явных расщеплений максимумов моды  $\nu_2$ , их смещение в спектре также является маркером изменения зарядового состояния молекулы ЕТ [38, 41]. За исключением аномальной зоны  $175 - 200$  К, температурное поведение моды, вызванное сжатием (расширением) кристаллической решетки, можно описать экспоненциальным законом

$$\nu_2(T) = \nu_2^0 \exp(-\gamma\beta_0 T - \gamma\beta_1 T^2/2),$$

который получен путем интегрирования уравнения на температурно-независимый одномодовый параметр Грюнейзена  $\gamma$ :

$$\frac{1}{\nu_2^0} \frac{d\nu_2}{dT} = -\gamma\beta(T),$$

где  $\beta(T) = \beta_0 + \beta_1 T$  [39, 42]. Здесь под  $\beta$  подразумевается коэффициент термического расширения,  $\beta_0$  и  $\beta_1$  — коэффициенты его линейной зависимости от температуры,  $\nu_2^0$  — нормировочная константа. Аппроксимация экспериментальных данных по позиции максимумов  $\nu_2$  нелинейным методом наименьших квадратов дает следующие значения констант:

$$\begin{aligned} \nu_2^0 &= 1505.13\text{ см}^{-1}, \\ \gamma\beta_0 &= 4.3072 \cdot 10^{-6}\text{ К}^{-1}, \\ \gamma\beta_1 &= 4.1804 \cdot 10^{-8}\text{ К}^{-2}. \end{aligned}$$

Эти параметры близки к таковым для чистой фазы  $\kappa\text{-Cl}$  [39], однако в последней никаких видимых изменений в оптических спектрах обнаружено не было [43].

На рис. 7 б показан график температурной зависимости безразмерного одномодового параметра Грюнайзена [44]

$$\gamma_P(T) = -\frac{\partial \ln \nu_2}{\partial \ln V},$$

рассчитанного на основе экспериментальных рентгеноструктурных и оптических данных:  $V(T)$  (см. рис. 4 а) и  $\nu_2(T)$ . Параметр  $\gamma_P$  объединяет в себе результаты оптических и рентгеноструктурных измерений и позволяет оценить поправку на частотный сдвиг вследствие теплового расширения (сжатия) кристаллической решетки. Его величина является мерой ангармонизма соответствующих коле-

бательных мод атомов в кристалле. В случае, если колебания являются гармоническими,  $\gamma_P$  должен быть равен или близким к нулю. В кристаллах  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl среднее значение  $\gamma_P$  в интервале температур от 94 К до 295 К равно 0.01, при этом сам параметр относительно слабо отклоняется от среднего за исключением области около 200 К. Такое поведение  $\gamma_P$  показывает, что скачки значений частоты  $\nu_2(T)$  в узком температурном диапазоне около 200 К носят исключительно внутримолекулярный характер. Они свидетельствуют о нелинейной по амплитуде вынуждающей силе (ангармонизме) внутримолекулярных колебаний, чувствительных к заряду связей ET-молекул в этой области температур и напрямую не связаны с тепловым сжатием (расширением) кристаллической решетки.

### 3.4. Распределение заряда в ET<sub>2</sub><sup>+</sup>-слое

Заслуживает внимания вопрос о влиянии тепловых колебаний концевых этиленовых групп отдельных ET-молекул на общие свойства проводящего слоя, непосредственно связанные с проводимостью, фазовыми превращениями металл ↔ сверхпроводник и др. Наиболее доступными подходами для анализа электронного спектра системы являются численные методы квантово-химического моделирования, основанные на экспериментальных рентгеноструктурных данных.

Существуют несколько способов учесть влияние структурного беспорядка в расчетах электронного спектра системы: приближение виртуального кристалла [45], приближение когерентного потенциала [46] и метод суперячейки. Первые два приближения, как правило, используются для моделирования неорганических материалов (в основном сплавов) и имеют ряд ограничений. Метод суперячейки заключается в построении и расчете упорядоченной ячейки большего размера (кратного исходной) и усреднением результатов. В силу своей специфики такой подход очень требователен к вычислительным ресурсам, однако при использовании упрощенных расчетных методов (например полуэмпирических), он может быть совмещен с методом Монте-Карло для анализа систем с динамическим беспорядком, каковым является конформационный беспорядок этиленовых групп в ET<sub>2</sub><sup>+</sup>-слое.

Применяемый в работе расширенный метод Хюккеля (PMX или ЕНТ), являясь полуэмпирическим, частично использует в своем алгоритме

фиксированные экспериментально найденные параметры. Например, потенциалы ионизации используются в качестве диагональных элементов гамильтониана  $H_{ii}$ . Стандартные параметры, поставляемые вместе с программой YAeHMOP [47], не всегда дают качественно верную картину распределения электронных уровней рассчитываемых систем. По этой причине для корректного описания энергетического спектра молекул необходимо провести оптимизацию внутренних параметров метода PMX. Процедура оптимизации параметров заключалась в их изменении таким образом, чтобы рассчитанные данным методом энергетические спектры димеров EE, ES и SS лучшим образом соответствовали аналогичным спектрам, но рассчитанным в рамках более строгой теории функционала плотности (ТФП или DFT). В качестве критерия соответствия была взята усредненная сумма квадратов разностей энергий 18 фронтальных орбиталей димеров

$$\text{RMSD} \propto \sqrt{\sum_{i=\text{HOMO}-9}^{\text{HOMO}+8} (E_i^{\text{ЕНТ}} - E_i^{\text{DFT}})^2},$$

которая минимизировалась нелинейным методом наименьших квадратов относительно параметров PMX. В набор варьируемых параметров вошли предэкспоненциальные и экспоненциальные множители базисных функций слэтеровского типа (STO) для атомов C, H, S и константа Вольфсберга – Гельмгольца. Результаты оптимизации параметров показаны на диаграммах энергетических спектров димеров (см. рис. 8).

Для расчетов электронной структуры димера методами теории функционала плотности использовалась программа ORCA [17]. Рассчитывались все три вида димеров ET<sub>2</sub><sup>+</sup> без учета влияния кристаллического поля. В качестве входных параметров использовались неоптимизированные координаты атомов, полученные в результате PCA  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl при  $T = 280$  К. В рамках данного, более строгого в сравнении с PMX, расчета были уточнены базовые характеристики изолированных димеров — полная энергия электронной системы и дипольные моменты. Относительные энергии трех различных конфигураций димеров, рассчитанные методом ТФП, составили:  $E_{ES} = E_0 + 0.4565$  эВ,  $E_{SS} = E_0 + 0.91432$  эВ, где  $E_0 = E_{EE}$ , а эффективные дипольные моменты равны  $\mu_{EE} = 7.3 \cdot 10^{-3}$  Д,  $\mu_{ES} = 1.12 \cdot 10^{-1}$  Д,  $\mu_{SS} = 7.1 \cdot 10^{-3}$  Д (значения указаны в Дебаях, единицах измерения дипольного момента молекул).

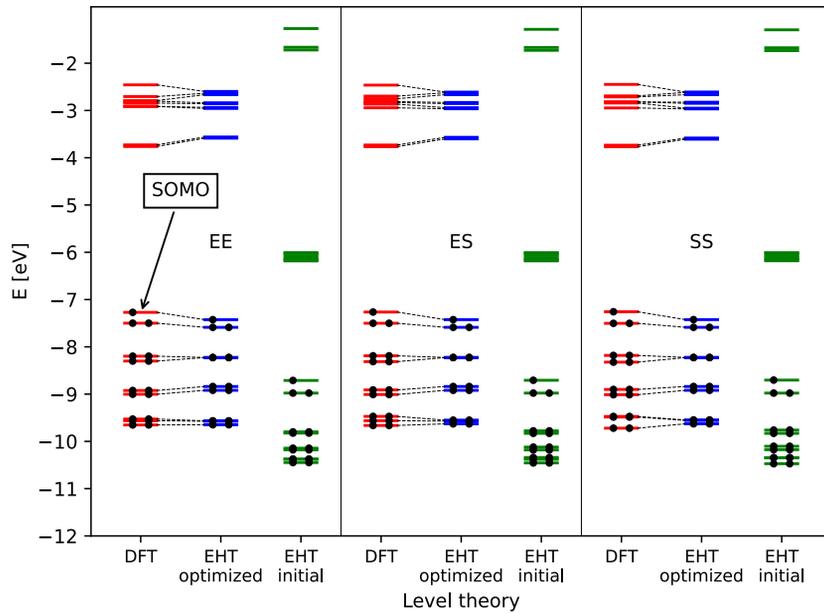


Рис. 8. Диаграммы энергии молекулярных уровней димеров  $ET_2^+$  в двух конфигурациях, рассчитанные методами теории функционала плотности, стандартным расширенным методом Хюккеля и расширенным методом Хюккеля с оптимизированными параметрами. SOMO — полузаполненная молекулярная орбиталь димера

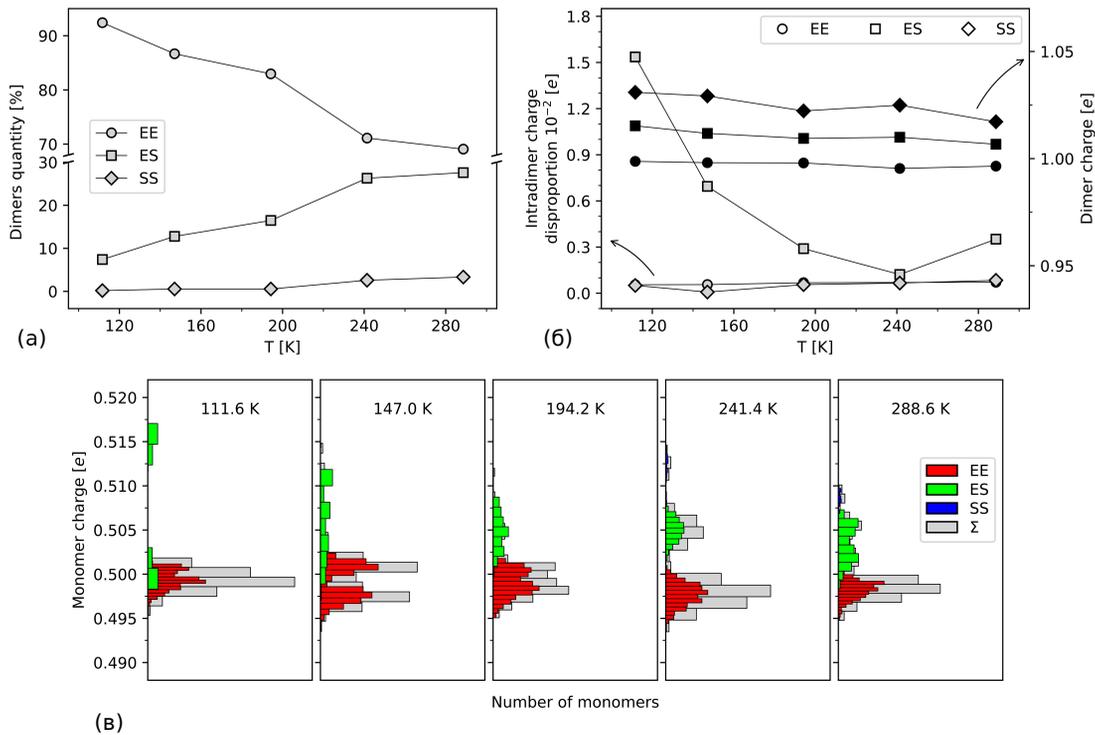


Рис. 9. Распределения зарядов и типов димеров в проводящем слое: процентное содержание димеров в выборках при разных температурах (а), средний заряд димеров EE, ES и SS и средняя разница заряда между их мономерами (б), гистограммы распределения зарядов мономеров в слое (в)

Таким образом расчеты предсказывают, что ES-димер обладает на два порядка бóльшим дипольным моментом, чем симметричные димеры EE и SS-димеры.

Для расчетов электронных характеристик разупорядоченного катионного слоя ET на основе структурных данных была применена вариация метода Монте-Карло, алгоритм действий которой заключался в следующем. Для пяти температурных точек были построены суперячейки  $3 \times 1 \times 3$  с утроенными периодами трансляций вдоль плоскости слоя. Каждая из таких суперячеек была размножена до набора в 30 экземпляров со случайным выбором конфигураций групп  $-C_2H_4-$  и жестким выполнением условия на соотношение общего количества E- и S-конфигураций при данной температуре (см. рис. 5 а). Итоговыми результатами расчетов являлись полные электронные энергии и зарядовые состояния молекул, рассчитанные по схеме Малликена (Mulliken population analysis) [48], и другие базовые характеристики системы. Такая схема вычисления поправки к атомной электронной плотности была выбрана как наиболее распространенная из тех, которые учитывают матрицы пространственных интегралов перекрывания  $S_{ij}$  атомных базисных функций  $i$  и  $j$ .

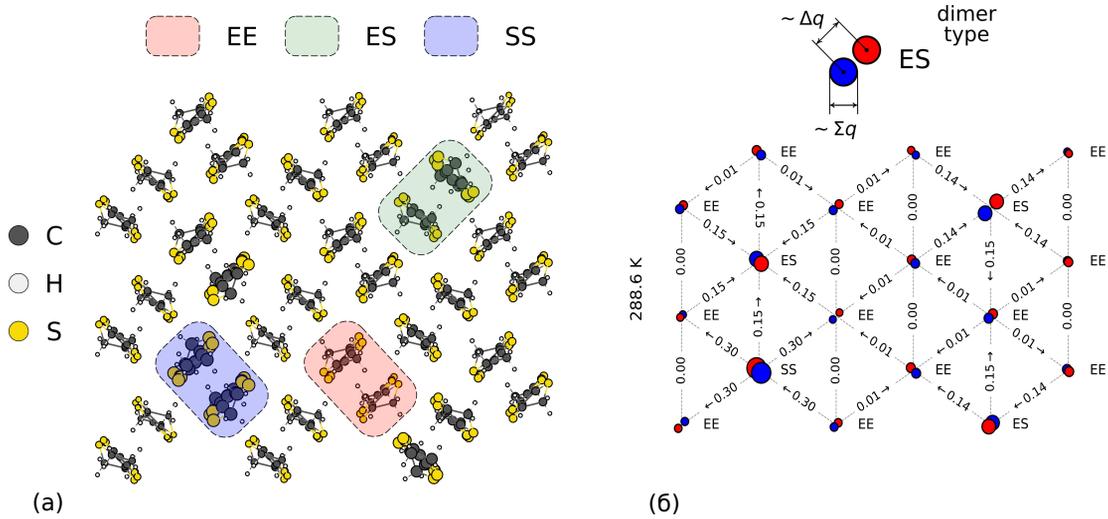
Кратко результаты моделирования распределения зарядов по димерам представлены на рис. 9. С учетом набора из 30 суперячеек суммарное количество димеров и мономеров, участвующих в анализе для каждой температурной точки, равны 540 и 1080 соответственно. Относительные количества димеров в слое в процентах показаны на рис. 9 а. Они полностью соответствуют заселенностям E- и S-конфигураций этиленовых групп, полученных из РСА. Кривые на рис. 9 б и рис. 9 в показывают усредненные величины суммарного заряда димера и разницы между минимальным и максимальным зарядами мономеров в димерах. Видно, что в симметричных димерах (с центром инверсии) EE и SS диспропорция в распределении зарядов невелика, а мономеры таких димеров заряжены симметрично. В несимметричных димерах типа ES ситуация иная. Диспропорция в распределении зарядов ES-димеров присутствует во всем температурном интервале, а сама кривая перераспределения имеет параболический вид с минимумом при  $T = 234$  К. При указанной температуре у всех димеров происходит выравнивание зарядов мономеров и перераспределение заряда исчезает, хотя суммарные заряды димеров продолжают сильно различаться (см. рис. 9 б). При относительно низких температурах (100–150 К) раз-

ница в зарядах мономеров димера ES максимальна и составляет  $0.015e$ , а различие в распределении электронной плотности мономеров становится более очевидным.

Наглядная схема зарядовой структуры проводящего ET-слоя представлена на рис. 10 а. на примере температурной точки 288.6 К. На схеме размеры атомов в молекулах пропорциональны суммарному заряду молекулы, что позволяет визуализировать перераспределение заряда в димерах. Видно, что в сравнении с димерами EE и SS, димеры смешанного состава ES сильно неоднородны, что соответствует более высокому значению их дипольного момента. Димеры EE и SS заряжены равномерно, однако SS-димеры демонстрируют недостаток электронной плотности в сравнении со своим «антиподом» EE. Зарядовое разнообразие димеров показывает, что даже в условиях действия периодического потенциала слоя, который применяется в методе РМХ, корреляция зарядовых неоднородностей с результатами ТФП-расчетов дипольных моментов изолированных димеров сохраняется. Следует отметить, что полный заряд слоя — сумма зарядов атомов без учета усреднения по молекулам, не меняется и является одним из базовых фиксированных параметров расчета.

Комбинированный график на рис. 9 в содержит гистограммы распределения заряда мономеров ET в проводящем слое. Гистограммы дают наиболее полную информацию о зарядовой структуре слоя, однако для их анализа необходима дополнительная информация о типизации димеров. По распределениям заряда видно, что большинство мономеров имеют близкий к стехиометрическому заряд, так как сосредоточены в большом максимуме чуть ниже  $1/2e$ . Сопоставив данные о концентрациях димеров, их среднем заряде и перераспределении, отметим, что этот максимум сформирован преимущественно из мономеров типа EE. При температуре 194.2 К пик начинает немного уширяться, а при 147 К он расщепляется на два узких максимума. Такое расщепление обусловлено некоторым изменением в характере перераспределения заряда внутри мономера и, возможно, связано с формированием несоразмерной зарядовой сверхструктуры, экспериментально наблюдаемой в некоторых ET-содержащих слоистых кристаллах.

В некотором смысле противоположная ситуация наблюдается для высокотемпературных распределений. Отдельно необходимо рассмотреть гистограмму при  $T = 241.4$  К, так как эта температура предшествует области, где наблюдаются «аномалии» в



**Рис. 10.** Зарядовая структура проводящего слоя при  $T = 288.6$  К (слева) и ее модельное представление (справа). На рисунке слева показана атомная структура, полученная из рентгеноструктурного анализа за тем исключением, что размеры неводородных атомов в каждой отдельной молекуле пропорциональны суммарному заряду на этой молекуле. Треугольная сетка на рисунке справа соответствует сетке димеров, два круга в узле сетки отображают два мономера в димере, расстояние между кругами — разность зарядов мономеров в димере  $\Delta q$  (поляризацию димера), размер кругов — суммарный заряд димера  $\sum q$ . Цветовая дифференциация кругов синий-красный соответствует избытку и недостатку электронной плотности на мономере. Числа на схеме справа показывают разницу энергий фронтальных полузаполненных орбиталей (SOMO, см. рис. 8)  $\Delta E_{ij} = |E_i^{SOMO} - E_j^{SOMO}|/2$  двух соседних димеров  $i$  и  $j$  в мэВ, стрелки — направление увеличения энергии SOMO

поведении структурных характеристик (см. рис. 4). На гистограмме присутствуют три четких пика, которые концентрируют в себе мономеры только определенного типа димеров: EE (нижний, самый большой пик), ES (средний пик) и SS (верхний пик с максимально заряженными димерами). Следовательно, наблюдаемые неоднородности заряда «охватывают» целиком весь димер, т.е. привязаны к конкретно узлу треугольной подрешетки слоя. Интересно отметить сходство температурных кривых разницы зарядов мономеров ES и отношения параметров  $a/c \sim t'/t$  (см. рис. 4б), что говорит о связи геометрических параметров треугольной решетки и распределения электронной плотности в слое.

Из анализа распределений заряда ET можно сделать два вывода. Во-первых, раздвоение нижнего максимума на низкотемпературных гистограммах (см. рис. 9в) свидетельствует о возможном формировании нетривиальных зарядовых взаимодействий в проводящем слое при медленном охлаждении, например, возникновении состояний так называемого квантового дипольного кристалла. Реальные случаи такого состояния описывались ранее в работах по сравнительному анализу спектров КРС и частот внутримолекулярных колебаний связей C=C в образцах некоторых  $\kappa$ -фаз:  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Hg(SCN)<sub>2</sub>Cl,  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> и  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Hg(SCN)<sub>2</sub>Br [7]. Применительно к  $\kappa$ -солям суть данного явления заключается в изменении типов взаимодействующих объектов. В анизотропном треугольном слое с сильно поляризованными димерами необходимо рассматривать электронные взаимодействия уже между отдельными молекулами ET, а не димерами ET<sub>2</sub><sup>+</sup>. В этом случае константа обменного взаимодействия  $J = 4t^2/U$  ( $t$  — интеграл переноса, а  $U$  — энергия взаимодействия электронов на узле)кратно уменьшается по сравнению с  $J$  для изотропной решетки неполяризованных димеров вследствие перехода  $U$  от энергии магнитных взаимодействий внутри димера на кулоновскую энергию электронных взаимодействий на отдельной молекуле. Теоретические оценки дают  $J \approx 80$  К для дипольного кристалла и  $J \approx 250$  К для моттовского изолятора с простой решеткой из неполяризованных димеров (приведено значения для  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>). Второй вывод заключается в том, что в узкой области температур около минимума на графике перераспределения заряда мономеров ES вид-

кулярных колебаний связей C=C в образцах некоторых  $\kappa$ -фаз:  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Hg(SCN)<sub>2</sub>Cl,  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> и  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Hg(SCN)<sub>2</sub>Br [7]. Применительно к  $\kappa$ -солям суть данного явления заключается в изменении типов взаимодействующих объектов. В анизотропном треугольном слое с сильно поляризованными димерами необходимо рассматривать электронные взаимодействия уже между отдельными молекулами ET, а не димерами ET<sub>2</sub><sup>+</sup>. В этом случае константа обменного взаимодействия  $J = 4t^2/U$  ( $t$  — интеграл переноса, а  $U$  — энергия взаимодействия электронов на узле)кратно уменьшается по сравнению с  $J$  для изотропной решетки неполяризованных димеров вследствие перехода  $U$  от энергии магнитных взаимодействий внутри димера на кулоновскую энергию электронных взаимодействий на отдельной молекуле. Теоретические оценки дают  $J \approx 80$  К для дипольного кристалла и  $J \approx 250$  К для моттовского изолятора с простой решеткой из неполяризованных димеров (приведено значения для  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>). Второй вывод заключается в том, что в узкой области температур около минимума на графике перераспределения заряда мономеров ES вид-

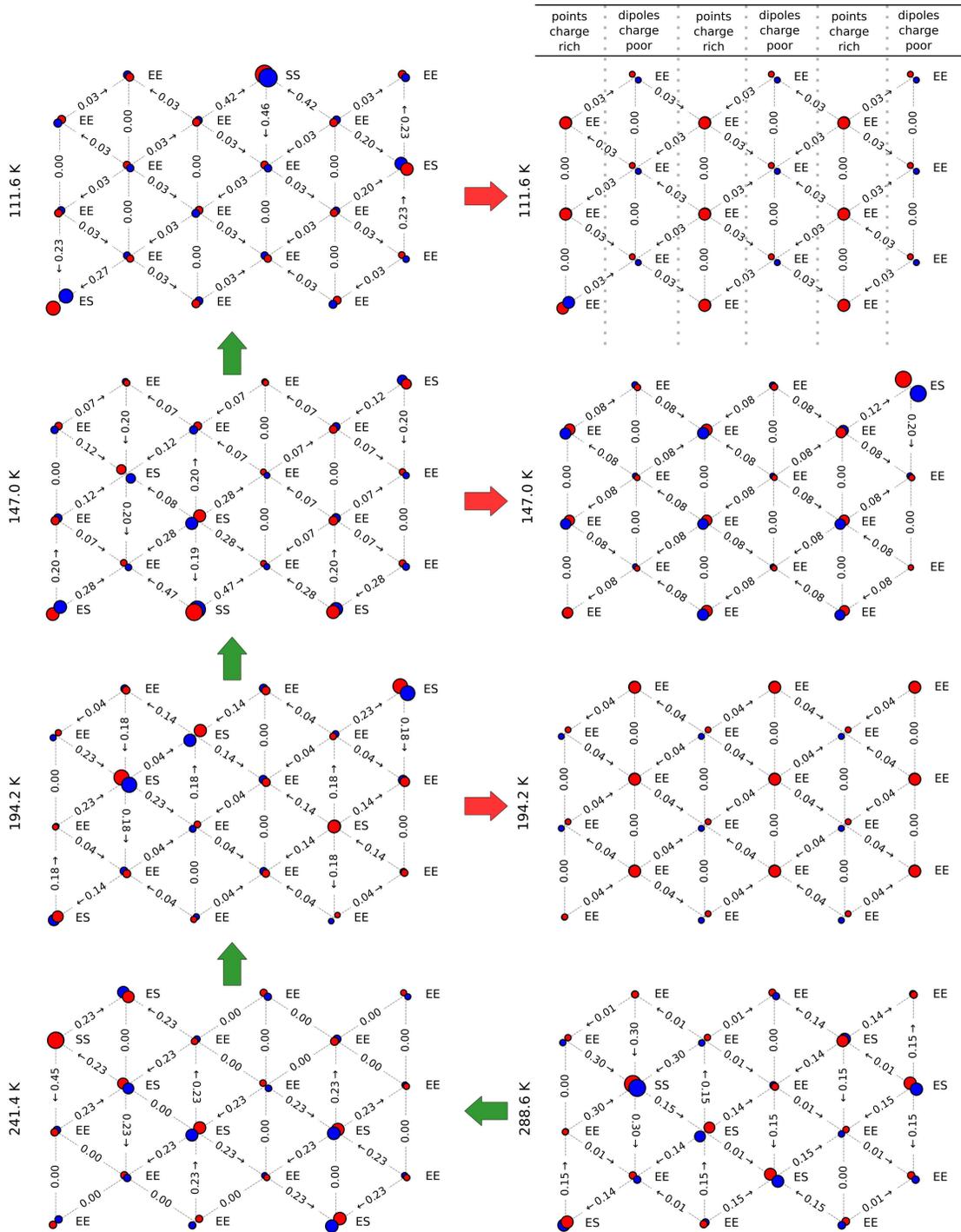


Рис. 11. Типичные схемы зарядовых состояний димеров в проводящем слое при разных температурах. Зеленые стрелки показывают направление последовательного охлаждения, красные стрелки показывают альтернативные варианты распределений зарядов, если таковые встречаются в конкретной выборке. Значения размеров и смещений кругов в узлах решеток соответствуют описанию к рис. 10. При построении сетки величины  $\Delta q$  и  $\sum q$  нормировались на их средние значения в данном слое

ны предпосылки для формирования состояния с треугольной анизотропной решеткой из слабо поляризованных димеров, похожего на моттовский изолятор  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>. В системе зарядов, распределенных по этому типу, слабо поляризованные димеры имеют разный заряд, поэтому такая система лишь похожа на слой  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>, но не соответствует им в точности.

Приведенный анализ зарядов мономеров и димеров в слое подтверждает высказанные предположения и, более того, предсказывает формирование нетривиальных картин распределений зарядов. На рис. 11 показана диаграмма рассчитанных зарядовых состояний слоев ET, возникающих по мере перетасовки димеров разных типов в процессе медленного охлаждения образца. Под зарядовым состоянием здесь понимается распределение электронной плотности, полученное в ходе решения задачи минимизации полной электронной энергии системы оптимизированным РМХ. Для наглядности при построении схем величины перераспределения зарядов мономеров и суммарных зарядов димеров нормировались на их средние значения в слое (так димеры ES для  $T = 111.6$  К поляризованы значительно сильнее чем димеры ES для  $T = 241.4$  К, хотя визуально выглядят одинаково). Графические пояснения к построению схем зарядовых состояния слоя представлены на рис. 10 б.

Анализ выборки показывает, что у высокотемпературных структур при  $T = 288.6$  К и  $T = 241.4$  К, когда высоки концентрации асимметричных ES и «энергетически менее выгодных» димеров SS, слой представляют собой хаотичное расположение димеров как по отношению к суммарному заряду димера, так и к степени его поляризации. При дальнейшем понижении температуры характер расположения зарядов меняется: среди множества хаотичных распределений (см. направление зеленых стрелок на рис. 11) начинают появляться слои с относительно упорядоченной зарядовой структурой (см. направление красных стрелок на рис. 11), причем число таких упорядоченных структур растет в выборках при переходе от  $T = 194.2$  К к  $T = 111.6$  К. Таким образом, в низкотемпературной области можно выделить два типа распределения: равномерное поле одинаково заряженных димеров EE с единичными вкраплениями перезаряженных димеров SS и поляризованных димеров ES или упорядоченная полосчатая структура димеров EE. Триггером переключения из одного состояний в другое является, по-

видимому, некоторое критическое значение концентрации димеров ES и SS, непосредственно связанное с остаточным значением заселенности минорной конфигурации этиленовых групп.

Отдельно следует коснуться низкотемпературных слоев с зарядовым упорядочением, которые показаны на правых панелях рис. 11. Слои представляют собой чередование цепочек-полос относительно сильно поляризованных и слабо поляризованных димеров EE, что отличается от гипотетических упорядоченных зарядовых структур, предлагаемых в литературе, включая состояния квантового дипольного кристалла [7]. Электронная плотность концентрируется в полосах с поляризованными димерами, при этом слабо поляризованные полосы перезаряжены положительно — в этом заключается смысл расщепления большого нижнего максимума на низкотемпературных гистограммах рис. 9. Независимо от степени поляризации димеры в каждой из полос заряжены одинаково. Это приводит к тому, что энергии их полузаполненных фронтальных орбиталей (SOMO) примерно равны, а полуразницы энергий  $\Delta E_{ij} = |E_i^{SOMO} - E_j^{SOMO}|/2 = 0$  (см. подпись к рис. 10). Для систем из идентичных компонентов величина  $\Delta E_{ij}$  в первом приближении равна интегралу переноса заряда между этими компонентами [49, 50], следовательно, нулевые значения  $\Delta E_{ij}$  говорят о слабом взаимодействии между одинаково заряженными димерами внутри полос. Для димеров соседних полос  $\Delta E_{ij} > 0$ , что является причиной перераспределения электронной плотности между полосами и соответствует направлениям «перетекания» заряда. Такая полосчатая структура может объяснить размытый переход, обнаруживаемый на кривых магнитной восприимчивости и поперечной проводимости (см. рис. 1), если предположить, что в сверхпроводящее состояние способны переходить только изолированные области слоя с повышенным значением  $\Delta E_{ij}$ .

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ деталей кристаллической структуры  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl, спектров комбинационного рассеяния света и квантово-химическое моделирование электронной структуры позволили установить, что особенности на графиках температурных зависимостей структурных параметров в интервале 175–250 К вызваны конформационной неустойчивостью концевых этиленовых групп в катионном слое.

Результаты основанного на структурных данных квантово-химического моделирования говорят о формировании в проводящих слоях нетривиальной зарядовой системы димеров, для которой характерны корреляции заряда димера и перераспределения заряда между его мономерами с типом конформации молекулы ЕТ. Наиболее поляризованными оказываются димеры, не связанные центром симметрии, причем степень поляризации зависит от температуры и минимальна в центре упомянутого температурного интервала. В высокотемпературной области димеры разной степени поляризации хаотично расположены внутри слоя, однако, в низкотемпературной области возникают случаи устойчивого зарядового упорядочения полосчатого типа.

Смена типов упорядочения предопределяет причину особенностей температурного поведения структурных параметров в области до и после интервала 175–250 К и позволяет однозначно ассоциировать экспериментально обнаруженные отклонения в температурном поведении чувствительных к заряду колебательных мод с конформационным переключением  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  групп. Наблюдаемые особенности проявляются только в случае крайне медленного контролируемого охлаждения  $r_c = -4 \text{ К/ч}$ , когда система проходит через близкие к равновесным состояния, а беспорядок в этиленовых группах успевает полностью отрелаксировать. Если же скорости охлаждения слишком велики, то особенность может не проявляться, что служит причиной ее отсутствия на графиках поперечной проводимости, фактически полученных в режиме шоковой заморозки  $r_c = -120 \text{ К/ч}$ .

**Финансирование** Экспериментальная часть работы выполнена в рамках госзадания, регистрационный номер АААА-А17-117121120049-3. Моделирование электронных свойств выполнено с использованием суперкомпьютерного комплекса НИУ ВШЭ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. T. G. Prokhorova and E. B. Yagubskii, *Russ. Chem. Rev.* **86**, 164 (2017).
2. J. M. Williams, A. J. Schultz, U. Geiser et al., *Science* **252**, 1501 (1972).
3. E. B. Yagubskii, N. D. Kushch, A. V. Kazakova et al., *J. Exp. Theor. Phys. Lett.* **82**, 93 (2005).
4. V. N. Zverev, A. I. Manakov, S. S. Khasanov et al., *Phys. Rev. B* **74**, 104504 (2006).
5. Y. Huang, Y. Hu, and S. Ren, *Appl. Mater. Today* **29**, 101569 (2022).
6. C. Hotta, *Phys. Rev. B* **82**, 241104 (2010).
7. N. Hassan, S. Cunningham, M. Mourigal et al., *Science* **360**, 1101 (2018).
8. J. Müller, M. Lang, F. Steglich et al., *Phys. Rev. B* **65**, 144521 (2002).
9. T. Hiramatsu, Y. Yoshida, G. Saito et al., *J. Mater. Chem. C* **3**, 1378 (2014).
10. J. Müller, M. Lang, F. Steglich et al., *J. De Physique Iv. Proc.* **114**, 341 (2004).
11. C. A. Angell, *Science* **267**, 1924 (1995).
12. F. Gugenberger, R. Heid, C. Meingast et al., *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3774 (1992).
13. T. Komatsu, T. Nakamura, N. Matsukawa et al., *Solid State Commun.* **80**, 843 (1991).
14. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr Sect. Found Adv.* **71**, 3 (2015).
15. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr Sect. C Struct. Chem.* **71**, 3 (2015).
16. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
17. F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2**, 73 (2012).
18. R. Ditchfield, W. J. Hehre and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **54**, 724 (1971).
19. Y. Saito, A. Löhle, A. Kawamoto et al., *Crystals* **11**, 817 (2021).
20. D. Cvijović, *Theor. Math. Phys.* **166**, 37 (2011).
21. D. P. Shoemaker, D. Y. Chung, H. Claus et al., *Phys. Rev. B* **86**, 184511 (2012).
22. J. M. Williams, A. M. Kini, H. H. Wang et al., *Inorg. Chem.* **29**, 3272 (1990).
23. Y. V. Sushko, V. A. Bondarenko, R. A. Petrosov et al., *J. Phys. II* **1**, 1015 (1991).
24. H. O. Jeschke, M. de Souza, R. Valentí et al., *Phys. Rev. B* **85**, 035125 (2012).

25. C. G. Darwin, *Philos. Mag. Ser. 6* **43**, 800 (1922).
26. E. Arnold and D. M. Himmel, *International Tables for Crystallography Volume F: Crystallography of Biological Macromolecules*, John Wiley & Sons Ltd., (2011).
27. D. H. Juers, C. A. Farley, C. P. Saxby et al., *Acta Crystallogr. Sect. D* **74**, 922 (2018).
28. D. H. Juers, J. Lovelace, H. D. Bellamy et al., *Acta Crystallogr. Sect. D* **63**, 1139 (2007).
29. A. Vahedi-Faridi, J. Lovelace, H. D. Bellamy et al., *Acta Crystallogr. Sect. D* **59**, 2169 (2003).
30. U. Shmueli, *International Tables for Crystallography. Volume B: Reciprocal Space*, Springer (2001).
31. K. Miyagawa, A. Kawamoto, Y. Nakazawa et al., *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1174 (1995).
32. M. A. Tanatar, T. Ishiguro, T. Kondo et al., *Phys. Rev. B* **59**, 3841 (1999).
33. P. Wzietek, H. Mayaffre, D. Jérôme et al., *J. Phys.* **6**, 2011 (1996).
34. P. Wzietek, H. Mayaffre, D. Jérôme et al., *Synthetic Met.* **85**, 1511 (1997).
35. X. Su, F. Zuo, J. A. Schlueter et al., *Phys. Rev. B* **57**, R14056 (1998).
36. S. Yasin, M. Dumm, B. Salameh et al., *Eur. Phys. J. B* **79**, 383 (2011).
37. P. Nagel, V. Pasler, C. Meingast et al., *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2376 (2000).
38. T. Yamamoto, M. Uruichi, K. Yamamoto et al., *J. Phys. Chem. B* **109**, 15226 (2005).
39. K. Yakushi, *Crystals* **2**, 1291 (2012).
40. H. H. Wang, J. R. Ferraro, J. M. Williams et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1893 (1994).
41. I. Olejniczak, B. Barszcz, P. Auban-Senzier et al., *J. Phys. Chem. C* **126**, 1890 (2022).
42. L. A. Hess and P. N. Prasad, *J. Chem. Phys.* **72**, 573 (1980).
43. S. Tomić, M. Pinterić, T. Ivek et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **25**, 436004 (2013).
44. L. A. Girifalco, *Statistical Mechanics of Solids*, Oxford University Press, (2000).
45. L. Bellaïche and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **61**, 7877 (2000).
46. P. Soven, *Phys. Rev.* **156**, 809 (1967).
47. G. Landrum, *YAEHMOP 3.0* (2023).
48. R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **23**, 1833 (1955).
49. H. Nishioka and K. Ando, *J. Chem. Phys.* **134**, 1 (2011).
50. A. Biancardi, S. C. Martin, C. Liss et al., *J. Chem. Theory Comput.* **13**, 4154 (2017).