

Письма в ЖЭТФ, том 15, вып 11, стр. 655 – 659

5 июня 1972 г.

ЛОКАЛИЗОВАННЫЙ ХАРАКТЕР ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ В ХОРОШО ПРОВОДЯЩЕМ КОМПЛЕКСЕ ТЦХМ С ДИТОЛУОЛХРОМОМ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Р. Б. Любовский, М. К. Макова, М. Л. Хидекель

И. Ф. Щеголев, Э. Б. Ягубский

1. Комплексные соединения тетрацианхинодиметана (ТЦХМ) с типичным составом $K^+ T\text{ЦХМ}^-$ (простые соли) и $K^+(T\text{ЦХМ})_2^-$ (сложные соли), где K – молекула второго компонента комплекса, представляют интерес как объекты, обладающие заметной электронной проводимостью квазиодномерного типа (обзор их свойств дан в [1]). Общей особенностью кристаллической структуры этих соединений является наличие слабо связанных друг с другом стопок молекул ТЦХМ, вдоль которых могут более или менее свободно перемещаться электроны, поставляемые вторым компонентом комплекса.

С точки зрения формальных аргументов зонной теории по крайней мере некоторые из комплексов ТЦХМ должны были бы быть металлами, однако в действительности температурная зависимость их проводимости, измеренная на монокристаллах, в большей части температурного диапазона носит активационный характер. Одной из причин подобного поведения мог бы быть переход от металлического (или почти металлического) состояния к состоянию моттовского изолятора с локализованными на узлах электронами. Известные в настоящее время рентгеновские данные показывают, что в хорошо проводящих сложных солях ТЦХМ все молекулы ТЦХМ в стопке при *комнатной температуре* имеют одинаковую молекулярную геометрию, промежуточную между ТЦХМ⁺ и ТЦХМ⁻ [2], что свидетельствует о делокализации внешнего электрона. Однако неизвестно, сохраняется ли такая делокализация при низких температурах.

Этот вопрос в некоторых случаях можно выяснить, измеряя paramagnитные сдвиги линий протонного резонанса молекул ТЦХМ в хорошо проводящих сложных солях. В настоящей работе мы сообщаем о

результатах изучения с помощью ЯМР комплекса ТЦХМ с дитолуолхромом (ДТХ) состава (ДТХ) (ТЦХМ)₂, свидетельствующих о том, что при низких температурах в этой хорошо проводящей сложной соли внешний электрон локализован на каждой второй молекуле ТЦХМ.

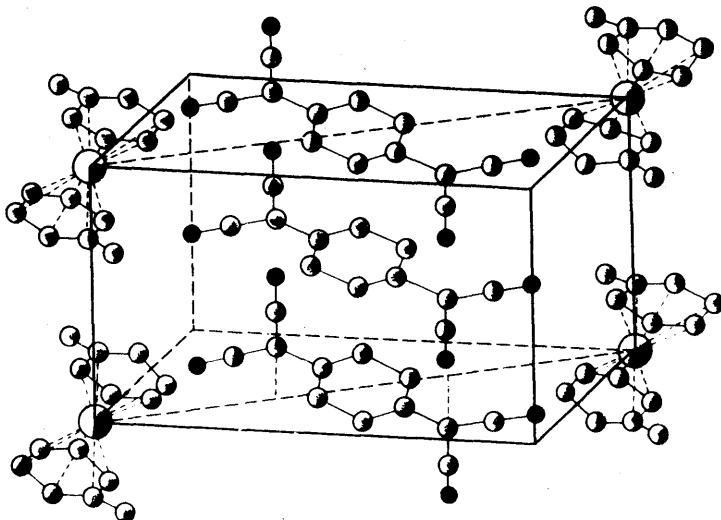


Рис. 1. Строение элементарной ячейки комплекса (ДТХ)(ТЦХМ)₂. На рисунке для ясности опущены некоторые молекулы ДТХ, которые находятся в каждой вершине параллелепипеда

2. По своим физическим свойствам и кристаллической структуре комплекс (ДТХ) (ТЦХМ)₂ принадлежит к классу хорошо проводящих комплексов ТЦХМ [3]. Строение элементарной ячейки комплекса схематически изображено на рис. 1 [4]. Хотя формально-химически в состав комплекса входит одна нейтральная молекула ТЦХМ и один анион-радикал ТЦХМ⁻, все молекулы ТЦХМ в стопке находятся на одинаковых расстояниях друг от друга 3,29 Å и имеют одинаковое взаимное расположение. В элементарной ячейке имеются две кристаллографически неэквивалентные молекулы ТЦХМ, различающихся по катионному окружению, поэтому с точки зрения зонной теории стопки молекул ТЦХМ должны были бы быть металлическими с наполовину заполненной зоной проводимости. В работе [3] было показано, что в данном комплексе существуют две практически независимых системы спинов, одна из которых связана с катион-радикалами ДТХ, а другая – с анион-радикалами ТЦХМ.

3. На рис. 2 представлены записи производных линий ядерного магнитного резонанса от протонов ТЦХМ, снятые при гелиевых температурах. Наличие неспаренного спина на молекулах ДТХ приводит к сильному парамагнитному смещению их протонных линий, которые при самых низких температурах располагаются за пределами показанного на рисунке интервала полей. Именно это обстоятельство и делает выбранный комплекс уникальным объектом, позволяющим проследить за поведением электронов цепочек ТЦХМ с помощью ядерного магнитного резонанса.

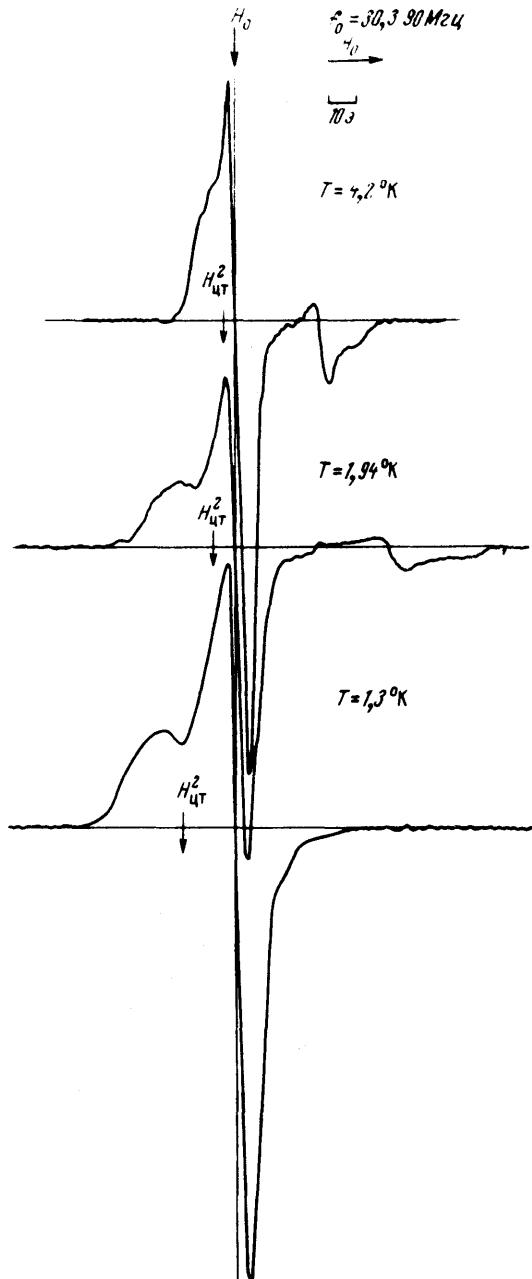


Рис. 2. Записи производных линий ядерного магнитного резонанса от протонов ТЦХМ, снятые при гелиевых температурах

Все четыре протона молекулы ТЦХМ эквивалентны, однако, как видно из рисунка, спектр представляет собой плохо разрешенный дублет, расстояние между компонентами которого возрастает с понижением температуры. Положение одной линии дублета, более узкой, с точностью до ошибок измерения ($\pm 2 \text{ э}$) совпадает с положением протонной линии в диамагнитном соединении. Другая линия смешена в парамагнитную сторону и сильно уширена.

Так как линии не разрешаются полностью даже при самой низкой температуре, их относительные интенсивности не могут быть хоро-

шо определены, однако отношение 1:1 является наиболее правдоподобным. В этом случае сдвиг центра тяжести Δ смещенной линии будет равен удвоенному сдвигу центра тяжести всего спектра и может быть легко измерен. На рис. 3 видно, что при понижении температуры Δ возрастает по закону, близкому к $1/T$.

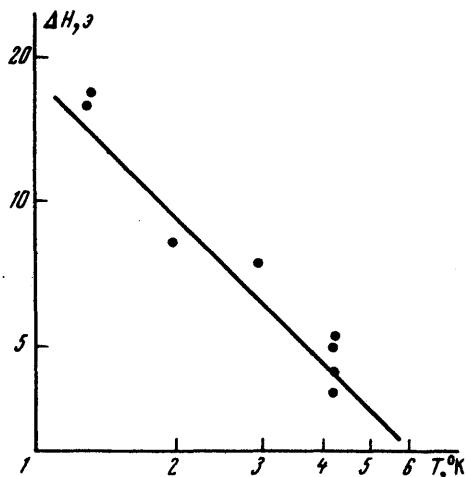


Рис. 8. Температурная зависимость сдвига линий ЯМР

4. Неэквивалентность молекул ТЦХМ в изучаемом комплексе несколько усложняет интерпретацию результатов. При наличии небольшой ковалентности в связи между ДТХ и ТЦХМ спиновая плотность с катиона может частично передаваться на ближайший анион, и могло бы показаться, что наличие двух линий от протонов молекул ТЦХМ может быть целиком связано только с этим обстоятельством. Однако эта ковалентная добавка будет осуществляться, главным образом, именно тем электроном, который обеспечивает высокую проводимость вдоль цепочек, потому что вклад от внутренних электронов ТЦХМ должен быть гораздо более слабым из-за большой энергии их связи. Поэтому передаваемая спиновая плотность распределялась бы по цепочке, в основном, в соответствии с характером распределения плотности внешнего электрона, т. е. равномерно, если он делокализован, и неравномерно в противоположном случае, приводя лишь к небольшой модификации эффективного поля.

С другой стороны, если предположить, что наблюдаемое расщепление линий связано все-таки с передачей спиновой плотности катиона через внутренние электроны молекул ТЦХМ, в то время как ее внешний электрон делокализован, то нужно было бы ожидать общего сдвига обеих линий на величину, во всяком случае не меньшую, чем величина расщепления, чего не наблюдается в действительности.

Таким образом, можно заключить, что при гелиевых температурах экстра-электроны линейных проводящих цепочек в комплексе $(\text{ДТХ})(\text{ТЦХМ})_2$ являются локализованными. Если бы при комнатной температуре эти электроны были бы делокализованы, как и в других хорошо проводящих сложных солях ТЦХМ, то можно было бы заключить, что при понижении

температуры в изучаемом комплексе происходит нечто подобное мот-
товскому переходу. К сожалению, ввиду невысокой точности определе-
ния длин связей в $(\text{ДТХ})(\text{TЦХМ})_2$ при комнатной температуре ($\pm 0,03 \text{\AA}$)
[4] нельзя считать это утверждение окончательным. Более точные
рентгеновские измерения представляются в этой связи весьма интерес-
ными.

Выражаем благодарность Р.П.Шибаевой за полезное обсуждение
структуры исследованного комплекса и А.И.Ларкину за ценные заме-
чания.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
24 апреля 1972 г.

Литература

- [1] И.Ф.Шеголев. *Phys. Stat. sol.*, (в печати).
 - [2] A.Hoekstra, T.Spoelder, A.Vos. *Acta Cryst.*, B28, 14, 1972.
 - [3] А.В.Зварыкина, Ю.С.Каримов, Р.Б.Любовский, М.К.Макова, М.Л.Хи-
декель, Э.Б.Ягубский. *Mol. Cryst. and Ligu.Cryst.*, 11, 217, 1970.
 - [4] Р.П.Шибаева, Л.О.Атовмян, М.Н.Орфанова. *Chem. Comm.*, 24,
1494, 1969.
-