

УДК 535.375

РЕЗОНАНСНЫЕ СПЕКТРЫ
КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ
ПРОВОДЯЩИХ КОМПЛЕКСОВ ТЕТРАЦИАНОХИНОДИМЕТАНА,
ТЕТРАТИОТЕТРАЦЕНА И ТЕТРАСЕЛЕНОТЕТРАЦЕНА

Л. М. Качапина, М. Г. Каплунов, А. И. Котов,
Э. Б. Ягубский и Ю. Г. Бородыко

Изучены резонансные спектры комбинационного рассеяния (РСКР) проводящих комплексов тетрацианохинодиметана (TCNQ), тетратиотетрацена (TTT) и тетраселено-тетрацена (TSeT) с проводимостью $2 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^3$ ($\Omega \cdot \text{см}$) $^{-1}$. В РСКР исследованных соединений наблюдаются четкие линии колебаний нейтральных молекул и однозарядных ионов. Предложена интерпретация полученных РСКР на основе модели движущихся зарядов с временем жизни заряда на данной молекуле $\tau \geq 10^{-13} - 10^{-12}$ с. Отмечено существенное различие в ширинах ИК и КР линий высокопроводящих соединений.

Одним из важных факторов, связанных с проводимостью квазиодномерных органических проводников — ион-радикальных солей на основе тетрацианохинодиметана (TCNQ), тетратиотетрацена (TTT) и тетраселено-тетрацена (TSeT), — является зарядовое состояние молекул в этих комплексах. Наряду с другими экспериментальными методами (рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией, рентгеноструктурным анализом, данным по проводимости и т. д.) для оценки основного состояния частиц в соединениях этого типа может быть использован метод резонансной спектроскопии комбинационного рассеяния (РСКР). Так, для среднепроводящей соли Cs_2TCNQ_3 , в структуре которой в проводящих стопках чередуются соли TCNQ^- и нейтральная молекула TCNQ^0 [1], в РСКР наблюдаются линии TCNQ^- ($570, B_{2g}$ и $724 \text{ см}^{-1}, A_g$) и TCNQ^0 ($587, B_{2g}$ и $709 \text{ см}^{-1}, A_g$) [2]. В настоящей работе изучены РСКР ряда соединений TCNQ , TTT и TSeT с проводимостью от $2 \cdot 10^{-3}$ до $2 \cdot 10^3$ ($\Omega \cdot \text{см}$) $^{-1}$, стехиометрический состав которых формально соответствует переносу от катиона на анион дробного электронного заряда. В структуре таких соединений по данным рентгеноструктурного анализа имеется только один усредненный тип катионов (или анионов). В резонансных СКР этих соединений наблюдаются четкие линии, принадлежащие колебаниям нейтральных молекул и однозарядных ионов. Для анализа зарядового состава изученных комплексов использованы полученные ранее РСКР TTT 0 , TSe G^0 , TTT $^+$ и TSeT $^+$ [3].

Экспериментальные результаты и обсуждение

Комpleксы TCNQ . Наиболее изученными в литературе являются комплексы TCNQ . В настоящей работе исследованы среднепроводящие соли $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}(\text{TCNQ})_2$ (I), $\text{CS}_2(\text{TCNQ})_3$ (II) и хорошо проводящий комплекс (TTT) · $(\text{TCNQ})_2$ (III), проводимости которых равны соответственно 4 , $2 \cdot 10^{-3}$ [4] и $\sim 10^2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [5]. Их РСКР приведены на рис. 1 и в табл. 1, спектры поглощения в видимой области — на рис. 2. Возбуждение излучением 6328 \AA соли I в растворе ацетона, концентрация 10^{-2} M/l , дает РСКР анион-радикала TCNQ^- [6, 7]. В РСКР соли II,

полученном от этой же возбуждающей, проявляется только TCNQ^- , в то время как в состав этого комплекса входят TCNQ^- и TCNQ^0 в соотношении 2 : 1 [1]. Факт отсутствия колебательных линий TCNQ^0 в РСКР I и II, полученных при возбуждении линией 6328 Å, обусловлен тем, что линия 6328 Å находится вне электронного поглощения TCNQ^0 [4] и интенсивность комбинационного рассеяния TCNQ^0 существенно меньше, чем TCNQ^- при возбуждении этой линией (по грубой оценке, по крайней мере, на порядок), поскольку при этом для TCNQ^- осуществляется условие резонансного возбуждения [8].

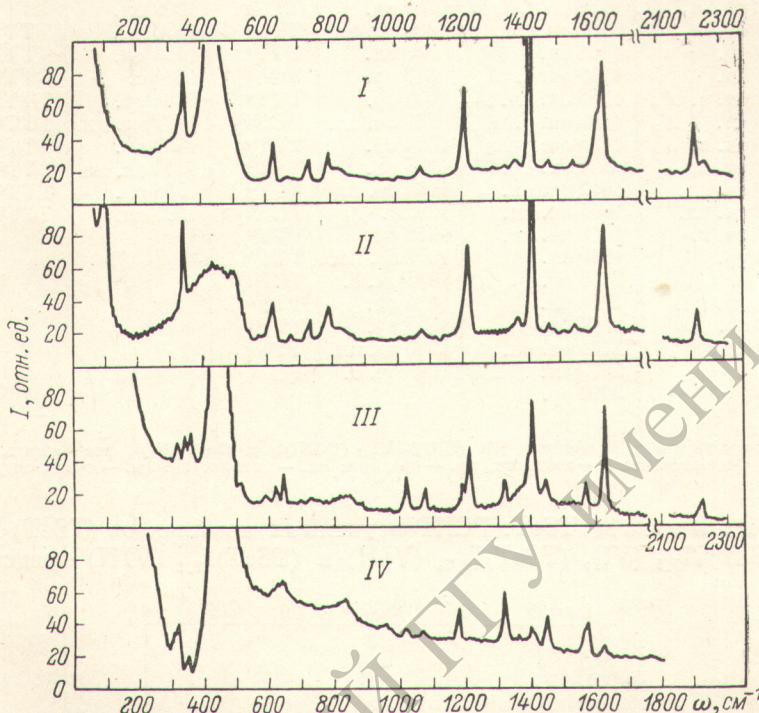


Рис. 1. Резонансные спектры КР комплексов I (раствор в ацетоне, концентрация 10^{-2} М/л); II (раствор в ацетоне, концентрация 10^{-2} М/л); III (таблетка с KBr); IV (таблетка с KBr).

Наиболее интересным является высокопроводящий комплекс (TTT) \times $\times (\text{TCNQ})_2$ (I). В его РСКР, возбужденном излучением $\lambda = 6328$ Å, проявляются линии TTT* и TCNQ^- (рис. 1, табл. 1, [8]), причем, как видно из спектров поглощения [3, 4], TCNQ^- возбуждается резонансно, а TTT* — предрезонансно. Отсутствие линий КР TCNQ^0 в этом случае, как и в случаях I и II, объясняется тем, что возбуждается TCNQ^0 не-резонансно и сечение КР для TCNQ^0 существенно меньше, чем для TTT* и TCNQ^- . Линия 1307 cm^{-1} , проявляющаяся в СКР изученного образца, принадлежит резонансно возбуждаемой TTT⁰, по-видимому, имеющейся здесь в виде примеси.

Комплекс (TTT)_{I_{1.5}} (IV). РСКР высокопроводящего комплекса (TTT)_{I_{1.5}} (IV) (проводимость $\sim 10^3$ Ом⁻¹ · см⁻¹ [9]) представлен на рис. 1 и в табл. 1; его электронный спектр поглощения показан на рис. 2. Линии КР $1304, 1397, 1544$ и 1605 cm^{-1} принадлежат резонансно возбуждаемой нейтральной молекулой TTT⁰; линии $361, 1050, 1384\text{ cm}^{-1}$ — предрезонансно возбуждаемому катиону TTT⁺ [3], а $316, 627, 1002, 1165, 1432$ и 1556 cm^{-1} — общие для TTT⁰ и TTT⁺. Таким образом, РСКР (IV) однозначно обнаруживает наличие в этом соединении нейтральной молекулы TTT⁰ и катиона TTT⁺.

Таблица 1
Резонансные спектры КР комплексов TCNQ и TTT

№/п/п	$(C_6H_5)_3NH \cdot (TCNQ)_2$ (I)	$Cs_2(TCNQ)_3$ (II)	$(TTT) \cdot (TCNQ)_2$ (III)	$(TTT) \cdot I_{1.5}$ (IV)		
	$\nu, \text{см}^{-1}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	отнесение	$\nu, \text{см}^{-1}$	отнесение
1	147 оч. с.	339 оч. с. A_g	308 спр.	TTT+	316 спр.	TTT+
2	339 с. A_g	614 спр. A_g, B_g	344 спр.	TCNQ-	361 спр.	TTT+
3	612 спр. A_g, B_g	736 спр. A_g, B_g	357 спр.	TTT+	1002 сл.	TTT ⁰ , TTT ⁺
4	728 спр. A_g, B_g	789 спр.	508 спр. пл.	TTT+	1050 сл.	TTT ⁺ , TT ⁰
5	789 спр.	1062 сл.	583 сл.	TTT+	1165 спр.	TTT ⁰ , TT ⁺
6	1066 сл.	1200 оч. с. A_g	618 спр.	TCNQ-	1304 с.	TTT ⁰
7	1197 оч. с. A_g	1356 оч. сл. A_g	639 спр.	TTT+	1384 спр.	TTT+
8	1355 сл. A_g	1396 оч. с. A_g	728 оч. сл.	TCNQ-	1397 сл. пл.	TTT ⁰ , TTT ⁺
9	1390 оч. с. A_g	1455 оч. сл. A_g	1015 спр.	TTT+	1432 спр.	TTT ⁰
10	1456 оч. сл.	1534 оч. сл.	1067 спр.	TTT+	1544 сл. пл.	TTT ⁰
11	1539 оч. сл.	1612 оч. сл.	1183 спр. пл.	TTT+	1556 спр.	TTT ⁰ , TTT ⁺
12	1602 оч. сл.	1615 оч. сл.	1202 с.	TCNQ-	1605 сл.	TTT ⁰
13	1617 оч. с.	1918 оч. сл.	1312 спр.	TTT ⁰		
14	1951 спр.	1950 спр.	1377 спр. пл.	TTT+		
15	2197 с.	2193 спр.	1391 оч. с.	TCNQ-		
16	2226 сл. пл.	2234 сл.	1434 спр.	TTT+		
17	2533 спр.	2584 спр.	1557 спр.	TTT+		
18	2590 сл.	2781 оч. сл.	1596 сл. пл.	TTT+		
19		2809 сл.	1608 оч. с.	TCNQ-		
20		3003 спр.				

Примечание. В спектре КР $(C_6H_5)_3NH \cdot (TCNQ)_2$ и $Cs_2(TCNQ)_3$ все частоты относятся к $TCNQ^-$. Обозначения: с. — сильная, спр. — средняя, сл. — слабая, оч. сл. — очень слабая, пл. — плечо.

Комплексы TSeT, РСКР изученных комплексов $(TSeT) \cdot (SCN)_{0.5}$ (V), $(TSeT)Cl_{0.5}$ (VI), $(TSeT)I_{0.75}$ (VII) и $(TSeT)I_{2.2}$ (VIII) представлены

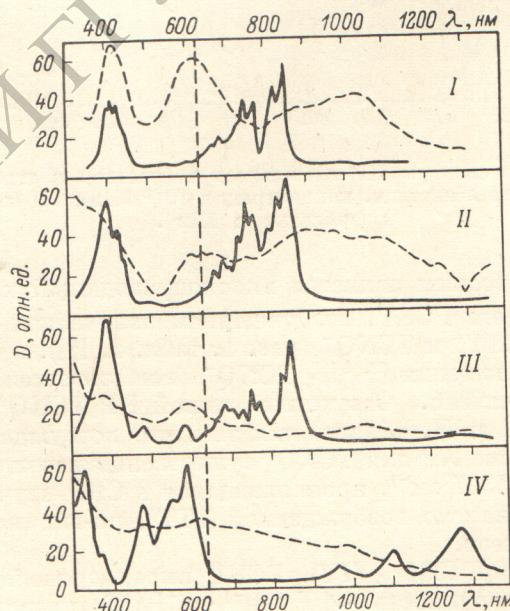


Рис. 2. Электронные спектры поглощения комплексов I—IV.

Сплошной линией показаны спектры в растворах IV в DMSO, остальные — в ацетоне, концентрация $\sim 10^{-4}$ М/л; штриховой — суспензий с вазелиновым маслом; вертикальной штриховой прямой показано положение возбуждающей линии 6328 Å.

на рис. 3 и в табл. 2; их электронные спектры поглощения — на рис. 4. Проводимости указанных соединений равны соответственно ~ 10 , $\sim 2 \times$

$\times 10^3$ [10]; $\sim 10^2$ [10], $\sim 10^2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [11]. В спектрах КР всех изученных комплексов TSeT (за исключением VI) проявляются колебательные линии в области частот нейтральной молекулы TSeT⁰ (295, 986, 1306, 1544, 1606 см^{-1}) и катиона TSeT⁺ (634, 911, 1054, 1381, 1484 см^{-1}) [3] с различным соотношением интенсивностей. Очевидно, на соотношение интенсивностей линий КР TSeT⁰ и TSeT⁺ в каждом комплексе влияет не только соотношение концентраций этих частиц в соответствующих образцах, но и вибронная структура актуальных электронных уровней, через которые происходит резонансное КР [8].

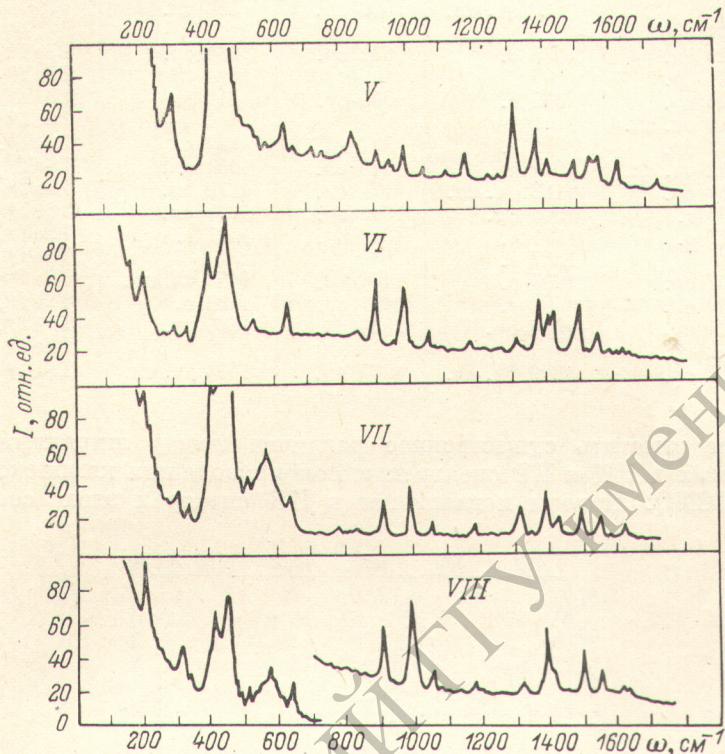


Рис. 3. Резонансные спектры КР комплексов V—VIII (таблетки с KBr).

В РСКР VI (рис. 3) проявляются преимущественно линии TSeT⁺. Линия 1307 см^{-1} , принадлежащая TSeT⁰ (предположительно отнесенная нами к коллективному колебанию нафтаценового кольца типа A_g [3]), здесь малоинтенсивна. Однако сделать определенный вывод о соотношении концентраций TSeT⁰ и TSeT⁺ в этом комплексе, как и остальных, можно только на основании измеренных интенсивностей линий КР нейтральных молекул и катионов и интенсивностей КР и коэффициентов поглощения этих соединений.

Изученные РСКР электропроводящих ион-радикальных комплексов TCNQ, TTT и TSeT показывают, что в исследованных соединениях присутствуют нейтральные молекулы и однозарядные катионы и анионы. Однако маловероятно, чтобы эти заряды были постоянно локализованы на отдельных молекулах, так как это не согласуется с высокой проводимостью исследованных соединений. Полученные данные можно объяснить, предположив, что в проводящих комплексах происходит движение зарядов от молекулы к молекуле; при этом систему можно характеризовать временем жизни заряда на данной молекуле τ . Наблюдение колебаний нейтральных и заряженных молекул показывает, что время жизни частиц в данном зарядовом состоянии превышает период нормальных колебаний, т. е. $\tau \geq 10^{-13} \div 10^{-12}$ с.

Таблица 2
Резонансные спектры КР проводящих комплексов TSeT

№ II/II	(TSeT)(SCN) _{0.5} (V)	(TSeT)Cl _{0.5} (VI)	(TSeT)I _{0.75} (VII)	(TSeT)I _{2.2} (VIII)	
	ν , см ⁻¹	ν , см ⁻¹	ν , см ⁻¹	ν , см ⁻¹	отнесение
1		205 ср.	211 ср.	207 с.	TSeT ⁺
2	304 с.	300 оч. сл.	307 сл.	306 сл.	TSeT ⁰ , TSeT ⁺
3		331 сл.	337 сл.		TSeT ⁺
4		520 оч. сл.	506 сл.	503 сл.	
5	577 сл.				TSeT ⁺
6	629 сл.	635 с.	632 ср.	634 ср.	TSeT ⁰
7	831 ср.				TSeT ⁺
8	905 ср.	895 с.	905 ср.	911 с.	TSeT ⁰
9	940 оч. сл.	979 с.	987 ср.	990 с.	TSeT ⁺ , TSeT ⁰
10	983 ср.	1044 ср.	1049 сл.	1054 сл.	TSeT ⁺
11	1042 оч. сл.		1171 сл.	1172 сл.	TSeT ⁰
12	1167 ср.	1168 оч. сл.			TSeT ⁰
13	1307 с.	1306 сл.	1306 ср.	1307 сл.	TSeT ⁺ , TSeT ⁰
14	1377 с.	1371 с.	1380 ср.	1381 с.	TSeT ⁺
15		1397 с.			TSeT ⁺
16	1407 ср.	1405 с.	1408 ср.	1405 сл. пл.	TSeT ⁺
17	1480 ср.	1480 с.	1481 ср.	1486 с.	TSeT ⁺ , TSeT ⁰
18	1524 ср.	1534 ср.	1534 ср.	1536 ср.	TSeT ⁺ , TSeT ⁰
19	1542 ср.				TSeT ⁰
20	1606 ср.	1606 оч. сл.	1605 сл.	1605 оч. сл.	TSeT ⁰

Следует отметить существенное различие между ширинами линий, наблюдавшихся в ИК и КР спектрах высокопроводящих комплексов TTT, TSeT и TCNQ. Полосы поглощения в ИК спектрах этих соединений

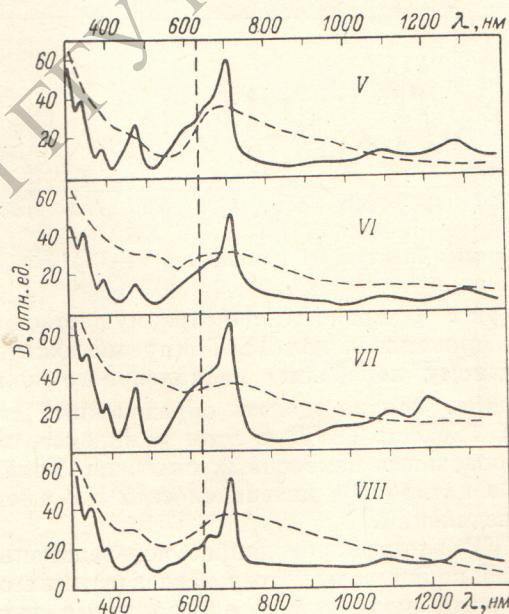


Рис. 4. Электронные спектры поглощения комплексов V—VIII.

Сплошной линией показаны спектры в растворах III — в нитробензоле, остальные — в DMSO, концентрация $\sim 10^{-4}$ М/л; штриховой — суспензий с вазелиновым маслом. Вертикальной штриховой прямой показано положение возбуждающей линии 6328 Å.

сильно уширены, по-видимому, из-за электрон-фононного взаимодействия [12, 13] (например, для (TTT)·(TCNQ)₂ полуширины некоторых ИК полос достигают 150 см⁻¹ [13]). В СКР этих соединений наблюдаются узкие линии с полуширинами, характерными для колебательных линий

КР (рис. 2, 3). Так, в спектре КР (ТТТ) (TCNQ_2) линии 1202 (A_g) и 1391 (A_g) имеют полуширины $10 \div 15 \text{ см}^{-1}$. Линия 1307 см^{-1} в спектре КР ТТТ и всех исследованных высокопроводящих соединений имеет полуширину $10 \div 12 \text{ см}^{-1}$.

Методика эксперимента

Изученные соединения были синтезированы по методикам, описанным в [4, 9, 11]. Спектры комбинационного рассеяния регистрировались на спектрометре Coderg PHO с Не—Не лазером ($\lambda_{\text{возб.}} = 6328 \text{ \AA}$) мощностью $50 \div 80 \text{ мВт}$. Решетка градуировалась по линиям гелий-неоновой плазмы. Образцы всех проводящих комплексов для КР готовились в виде таблеток с KBr ($0.5 \div 5$ мольных процента), использовалась методика на отражение. Спектры КР солей I и II получены для растворов этих соединений с концентрацией $\sim 10^{-2} \text{ M/l}$ по методике на просвет. Отсутствие разложения образцов при записи спектров КР контролировалось под микроскопом, а также повторными регистрациями спектров одного и того же образца. Электронные спектры поглощения получены на спектрофотометре СФ-8, образцы брались в виде разбавленных растворов ($\sim 10^{-4} \text{ M/l}$) или суспензий порошков комплексов с вазелиновым маслом.

Авторы выражают благодарность Г. И. Зверевой за предоставление (ТТТ)I_{1,5}.

Литература

- [1] C. I. Fritchie, R. Arthur. *Acta Cryst.*, **21**, 139, 1966.
- [2] A. Girlando, R. Bozio, C. Pecile. *Chem. Phys. Lett.*, **25**, 409, 1974.
- [3] Л. М. Качапина, М. Г. Каплунов, А. И. Котов, О. Н. Еременко, Э. Б. Ягубский, Ю. Г. Бородъко. Ж. прикл. спектр., № 5, 28, 1978.
- [4] L. R. Melby, R. J. Harder, W. R. Hertler, W. Maler, R. E. Benson, W. E. Mocheil. *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3374, 1962.
- [5] Л. И. Буравов, О. Н. Еременко, Р. Б. Любоуский, Л. П. Розенберг, М. Л. Хидекель, Р. П. Шибаева, Э. Б. Якубский. Письма ЖЭТФ, **20**, 457, 1974.
- [6] R. Bozio, A. Girlando, C. Pecile. *J. Chem. Soc., Farad. Trans.*, **71**, 1237, 1976.
- [7] D. L. Isamtaire, R. P. Van Duyn. *J. Amer. Chem. Soc.*, **98**, 4029, 1976.
- [8] П. П. Шорыгин. Усп. физ. наук, **109**, 293, 1973.
- [9] L. I. Bugarov, G. I. Zvereva, V. F. Kaminskii, L. P. Rogenberg, M. L. Khidekel, R. P. Shibaeva, I. F. Schegolev, E. B. Yagubskii. *Chem. Comm.* 720, 1976.
- [10] С. П. Золотухин, А. И. Котов, В. Ф. Каминский, Р. Б. Любоуский, М. Л. Хидекель, Р. П. Шибаева, И. Ф. Щеголов, Э. Б. Ягубский. Письма ЖЭТФ, **25**, 480, 1977.
- [11] С. П. Золотухин, В. Ф. Каминский, А. И. Котов, М. Л. Хидекель, Р. П. Шибаева, Э. Б. Ягубский. Изв. АН СССР, сер. хим., № 4, 1978.
- [12] M. G. Kaplunov, T. P. Panova, Yu. G. Vorod'ko. *Phys. Stat. Sol. (a)*, **713**, k67, 1972.
- [13] M. Г. Каплунов, Ю. М. Шульга, К. И. Походня, О. Н. Еременко, Э. Б. Ягубский, М. Л. Хидекель, Ю. Г. Бородъко. ТЭХ, **11**, 797, 1975.

Поступило в Редакцию 15 июля 1977 г.