

# **AUTOREFERAT**

**IWONA OLEJNICZAK**

**INSTYTUT FIZYKI MOLEKULARNEJ  
POLSKIEJ AKADEMII NAUK  
ZAKŁAD KRYSZTAŁÓW MOLEKULARNYCH**

**POZNAŃ 2019**

**Imię i nazwisko:** Iwona Olejniczak

**1. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe (nazwa, miejsce i rok uzyskania):**

**Dyplom doktora nauk fizycznych:**

Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu, specjalność: fizyka – spektroskopia molekularna, 1994

Praca doktorska pod tytułem „*Sprzężenia elektron-drganie molekularne w kryształach TEA(TCNQ)<sub>2</sub> z nieporządkiem strukturalnym*”

Promotor: prof. Dr hab. Andrzej Graja

Recenzenci: prof. Dr hab. J. Prochorow, prof. Dr hab. B. Kozankiewicz

**Dyplom magistra fizyki:**

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Matematyczno-Fizyczny, fizyka doświadczalna, 1988

**2. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych:**

1989-1994	Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu, doktorant
1994	Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu, stanowisko techniczne,
1995-2006	Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu, Adiunkt (specjalista ds. fizyki),
2006	Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu, stanowisko techniczne,
1998-1999	State University of New York at Binghamton, USA, staż podoktorski
2007-2016	Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu, Asystent
2016-2017	Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu, Fizyk
2018-	Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu, Asystent

**3. Wskazanie osiągnięcia naukowego wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 66, poz. 595 ze zm.)**

Tytuł osiągnięcia naukowego:

**SPEKTROSKOPOWE BADANIA STANÓW PODSTAWOWYCH  
NISKOWYMIAROWYCH PRZEWODNIKÓW ORGANICZNYCH:  
LOKALIZACJA ŁADUNKU, NADPRZEWODNICTWO,  
DWUFUNKCYJNOŚĆ**

a. Wykaz publikacji wchodzących w skład osiągnięcia naukowego (\* - Autor korespondencyjny)

- [H1] I. Olejniczak\*, J. Choi, J.L. Musfeldt, Y.J. Wang, J.A. Schlueter, and R.A. Klemm  
*Magnetic field dependent vibrational modes in  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu(SCN)<sub>2</sub>*  
Phys. Rev. B 2003, 67, 174502/1-6
- [H2] J. Choi\*, J.L. Musfeldt, I. Olejniczak, Y.J. Wang, J.A. Schlueter, and A.M. Kini  
*Magnetic field dependent vibrational modes in isotopically decorated  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu(SCN)<sub>2</sub>*  
Phys. Rev. B 2003, 68, 214523/1-6
- [H3] R. Wesołowski\*, J.T. Haraldsen, J. Cao, J.L. Musfeldt, I. Olejniczak, J. Choi, Y.J. Wang, and J.A. Schlueter  
*Understanding the totally symmetric intramolecular vibrations in  $\kappa$ -phase organic superconductors*  
Phys. Rev. B 2005, 71, 214514/1-5
- [H4] I. Olejniczak, B.R. Jones, Z. Zhu, J. Dong, J.L. Musfeldt\*, J.A. Schlueter, E. Morales, U., Geiser, P.G. Nixon, R.W. Winter and G.L. Gard  
*Optical Properties of  $\beta''$ -(ET)<sub>2</sub>SF<sub>5</sub>RSO<sub>3</sub> (R=CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>): Changing Physical Properties by Chemical Tuning of the Counterion*  
Chem. Mater. 1999, 11, 3160-3165
- [H5] B.R. Jones, I. Olejniczak\*, J. Dong, J.M. Pigas, Z.T. Zhu, A.D. Garlach, J.L. Musfeldt, H.-J. Koo, M.-H. Whangbo, J.A. Schlueter, B.H. Ward, E. Morales, A.M. Kini, R.W. Winter, J. Mohtasham, and G.L. Gard  
*Optical Spectra and Electronic Band Structure Calculations of  $\beta''$ -(ET)<sub>2</sub>SF<sub>5</sub>RSO<sub>3</sub> (R=CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub> and CHF): Changing Electronic Properties by Chemical Tuning of the Counterion*  
Chem. Mater. 2000, 12, 2490-2495 (2000)
- [H6] I. Olejniczak\*, B. Barszcz, A. Szutarska, A. Graja, R. Wojciechowski, J.A. Schlueter, A.N. Hata, and B.H. Ward  
*Infrared and Raman spectra of  $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>RCH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (R = SF<sub>5</sub>, CF<sub>3</sub>): dimerization related to hydrogen bonding*  
Phys. Chem. Chem. Phys. 2009, 11, 3910-3920
- [H7] I. Olejniczak\*, A. Frąckowiak, R. Świątlik, T. G. Prokhorova, and E. B. Yagubskii  
*Charge Fluctuations and Ethylene Groups Ordering Transition in the  $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>[(H<sub>3</sub>O)Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]-Y Molecular Charge-Transfer Salts*  
ChemPhysChem 2013, 14, 3925-3935

- [H8] I. Olejniczak\*, J.L. Musfeldt, G.C. Papavassiliou and G.A. Mousdis  
*Optical Investigation of a  $\tau$ -Phase Organic Molecular Conductor:  $\tau$ -(EDO-(S,S)-DMEDT-TTF)<sub>2</sub>(AuBr<sub>2</sub>)(AuBr<sub>2</sub>)<sub>y</sub> with  $y \approx 0.75$*   
 Phys. Rev. B 2000, 62, 15634-15639
- [H9] F. Pop, P. Auban-Senzier, A. Frąckowiak, K. Ptaszyński, I. Olejniczak, J.D. Wallis, E. Canadell, and N. Avarvari\*  
*Chirality Driven Metallic versus Semiconducting Behavior in a Complete Series of Radical Cation Salts Based on Dimethyl-Ethylenedithio-Tetrathiafulvalene (DM-EDT-TTF)*  
 J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 17176-17186
- [H10] I. Olejniczak\*, A. Frąckowiak, K. Ptaszyński, F. Pop, N. Avarvari  
*Charge Fluctuations in the Dimer-Mott Insulating State of (rac-DM-EDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>*  
 J. Phys. Chem. C 2017, 121, 21975-21984

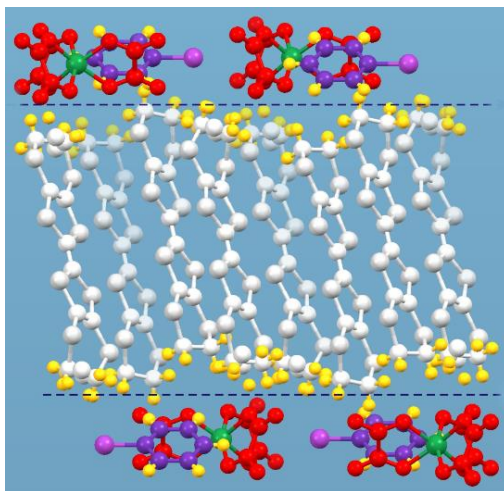
- b. Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

## SPIS TREŚCI

4.1. Wprowadzenie .....	5
4.2. Cel naukowy .....	8
4.3. Własności optyczne przewodników organicznych .....	9
a. Wzbudzenia elektronowe .....	10
b. Widma oscylacyjne .....	12
4.4. Badane materiały i metodyka badań .....	14
a. Sole $\kappa$ -(BEDT-TTF) <sub>2</sub> X .....	15
b. Sole BEDT-TTF krystalizujące w fazie $\beta''$ .....	16
c. Sole chiralnych pochodnych tetrathiafulwalenu .....	18
4.5. Wyniki .....	20
a. Sole $\kappa$ -(BEDT-TTF) <sub>2</sub> X w polu magnetycznym: drgania wewnątrzcząsteczkowe w stanie nadprzewodzącym .....	20
b. Lokalizacja ładunku w solach BEDT-TTF o strukturze $\beta''$ .....	24
c. Lokalizacja ładunku w solach z chiralnymi molekułami donora .....	32
4.6. Podsumowanie .....	36
4.7. Literatura .....	39

## 4.1 WPROWADZENIE

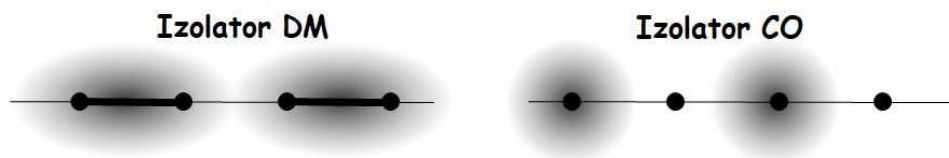
Od swoich początków ludzie poszukiwali przydatnych materiałów o cechach pożądanых na danym etapie cywilizacyjnego rozwoju. Kolejne odkrycia następowały zasadniczo w nieregularnych odstępach czasu, aż do zeszłego stulecia, kiedy to gwałtowny rozwój technologii chemicznych umożliwił syntezę substancji o nieznanych wcześniej, unikalnych własnościach. Pojawiło się wówczas mnóstwo nowych materiałów organicznych, takich jak polimery, fulereny, nanorurki węglowe i grafen, a także niskowymiarowe półprzewodniki i przewodniki organiczne. Dość wcześnie okazało się, że ich własności fizyczne cechuje silna anizotropia, a stan podstawowy zależy od złożonych oddziaływań elektron-elektron, elektron-fonon oraz szczegółów struktury molekularnej. Wykazują one przy tym szereg własności ważnych z punktu widzenia zastosowań, na przykład duże przewodnictwo elektryczne, przejście fazowe metal-izolator, uporządkowanie magnetyczne i nadprzewodnictwo, które można modyfikować za pomocą stosunkowo niewielkich zmian parametrów zewnętrznych: temperatury, ciśnienia, pola magnetycznego czy pola elektrycznego. Wadą materiałów organicznych są niekorzystne własności mechaniczne oraz niekiedy niestabilność chemiczna, jednak niewątpliwą zaletę stanowią stosunkowo niedroga synteza i łatwość uzyskiwania nowych materiałów przez modyfikacje chemiczne już istniejących. Nadal poszukuje się więc dla nich możliwości zastosowań we współczesnym przemyśle [1]. Z drugiej strony ze względu na unikalną możliwość testowania modeli teoretycznych opisujących różnorodne stany podstawowe w warunkach obniżonej wymiarowości, materiały te budzą niesłabnące zainteresowanie badaczy.



Rysunek 1: Struktura warstwowa BEDT-TTF na przykładzie soli  $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>[(H<sub>3</sub>O)Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]·Y. Molekuły BEDT-TTF oznaczono jasnym kolorem.

Historycznie ważnym impulsem do rozwoju tej dziedziny niskowymiarowych przewodników organicznych była praca W. Little'a, która sugerowała możliwość uzyskania nadprzewodnictwa w tej grupie materiałów w bardzo wysokich temperaturach [2]. Zainicjowane w ten sposób intensywne poszukiwania doprowadziły do odkrycia pierwszego nadprzewodnika organicznego (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> w warunkach podwyższonego ciśnienia [3]

(TMTSF = tetrametylotetraselenafulwalen), oraz soli  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  o temperaturze przejścia do fazy nadprzewodzącej pod ciśnieniem normalnym  $T_c = 1.4 \text{ K}$  [4]. Niniejsza rozprawa dotyczy innej podgrupy organicznych materiałów przewodzących, w których występuje nadprzewodnictwo – przewodników o strukturze kwazidwuwymiarowej (2D), w których donorem jest płaska molekula bis(etylenoditio)tetratiafulwalenu (w skrócie BEDT-TTF) lub jej pochodne [5]. W solach tych przewodzące warstwy donora ułożone są naprzemiennie z nieprzewodzącymi warstwami anionowymi (rys. 1), przy czym ułożenie molekuł donora w warstwie przewodzącej prowadzi do przekrycia częściowo wypełnionych orbitali molekularnych  $\pi$  i delokalizacji nośników ładunku. Zwiększone przewodnictwo elektryczne występuje w kierunku największego przekrycia, a wypełnienie pasma przewodnictwa zależy od ładunku przeniesionego pomiędzy molekułami donora i akceptora. Szczególnym zainteresowaniem od wielu lat cieszą się sole o wzorze ogólnym  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{X}$ , gdzie X jest jonem uzupełniającym, a formalne wypełnienie pasma w opisie przewodnictwa dziurowego wynosi  $1/4$ . Stan podstawowy w tych modelowych układach przewodzących zależy od subtelnej równowagi różnych czynników, z których najważniejsze są charakterystyczne dla tych materiałów, silne w porównaniu z szerokością pasma przewodnictwa, oddziaływania Coulomba pomiędzy nośnikami ładunku na tym samym węźle sieci (U) lub na sąsiednich węzłach (V) [5-7]. W układach silnie zdimeryzowanych z efektywnym wypełnieniem pasma  $1/2$ , oddziaływania niesparowanych spinów prowadzą do stabilizacji izolatorowego stanu dimerowego Motta (*Dimer-Mott*, DM) (rys. 2) lub nadprzewodnictwa (SC) [8]. Dobrym przykładem jest tutaj nadprzewodnik  $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$  o temperaturze przejścia do fazy nadprzewodzącej  $T_c = 11.6 \text{ K}$  – najwyższej w tej grupie materiałów [9,10].

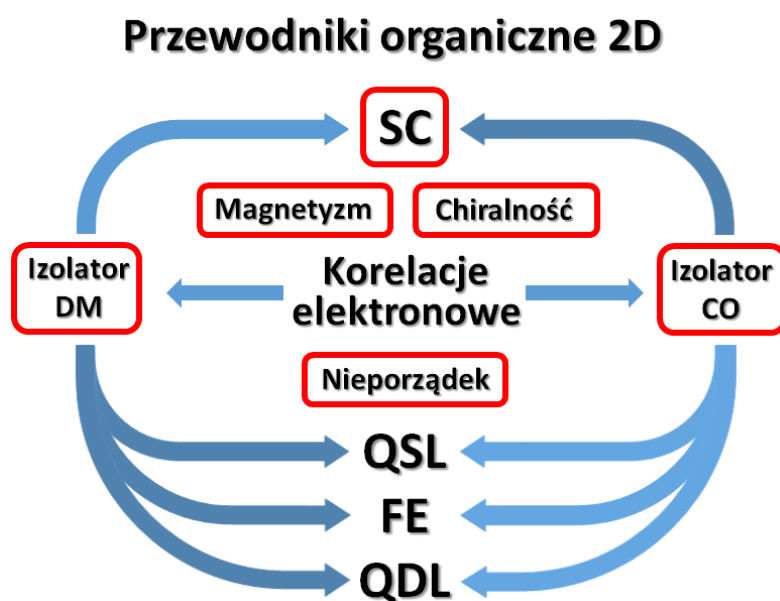


Rysunek 2: Schematyczne przedstawienie stanów izolatorowych, dimerowego Motta (DM, po lewej) oraz z uporządkowaniem ładunku (CO, po prawej). Węzły sieci obrazują czarne kropki, dimery – pogrubione odcinki pomiędzy węzłami. Zlokalizowany ładunek elektryczny pokazano szarym kolorem.

W słabo zdimeryzowanych solach  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{X}$  obserwuje się stan podstawowy izolatora z uporządkowaniem ładunku (*Charge Order*, CO) (rys. 2) [11-13]. Pojawia się on w obecności znaczących oddziaływań Coulombowskich V i jest intensywnie badany ze względu na możliwy związek z występowaniem nadprzewodnictwa w niektórych materiałach tej grupy [14]. Niedawno pokazano, zarówno teoretycznie jak i eksperymentalnie, że w niektórych solach  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{X}$  stan z uporządkowaniem ładunku, który ma niekiedy charakter dynamiczny (są to tzw. fluktuacje ładunku), współistnieje ze stanem izolatora Motta [15-19]. Takie dipole elektryczne w obrębie dimerów prowadzą do pojawienia się ferroelektryczności elektronowej (FE) [20-22]. Mają też związek ze stabilizacją w niskiej temperaturze kwantowej cieczy dipolowej (*Quantum Dipole Liquid*, QDL), której obecność niedawno wykazano w przypadku izolatora Motta  $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Hg}(\text{SCN})_2$  [23]. Ten egzotyczny stan materii związany z obecnością dipoli elektrycznych fluktuujących do najniższych mierzalnych temperatur, w

obecności sprzężenia ładunków i spinów może współistnieć z kwantową cieczą spinową (*Quantum Spin Liquid*, QSL), którą zaobserwowano w przypadku dwóch innych materiałów tej grupy,  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2$ Ag $_2$ (CN) $_3$  oraz  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$  [24-25].

Chociaż zakres wiedzy dotyczącej stanów podstawowych w niskowymiarowych przewodnikach organicznych ostatnio bardzo się poszerzył, nie wszystkie problemy zostały wyjaśnione. Jednym z nich jest rola nieporządku strukturalnego, którego obecność w solach (BEDT-TTF) $_2$ X może być związana z warstwą anionową lub/hoặc molekułami donora w warstwie przewodzącej [26,27]. Ważnym kierunkiem badań jest również poszukiwanie nowych materiałów o użytecznych własnościach, utworzonych z innych molekuł niż te wykorzystywane do tej pory. Aby uzyskać materiały wielofunkcyjne, w syntezie wykorzystuje się na przykład molekuły zawierające jony magnetyczne [28-30] lub molekuły chiralne [31]. Dalszy rozwój w dziedzinie przewodników organicznych wymaga jednak dogłębnego poznania roli wszystkich oddziaływań biorących udział w przejściach fazowych oraz wpływających na własności fizyczne materiału. Niniejsza praca stanowi właśnie przyczynek do tego obszaru wiedzy. Współczesne kierunki badań przewodników organicznych o strukturze kwazidwuwymiarowej pokazano na schemacie poniżej, przy czym wyróżniono te, które się wiążą z problematyką niniejszej rozprawy (rys. 3).



Rysunek 3: Kierunki badań w dziedzinie przewodników organicznych 2D: izolator dimerowy Motta (DM), izolator z uporządkowaniem ładunku (CO), nadprzewodnictwo (SC), kwantowa ciecz spinowa (QSL), ferroelektryczność elektronowa (FE), kwantowa ciecz dipolowa (QDL), magnetyzm, chiralność, nieporządek (strukturalny). Czerwone ramki oznaczają zagadnienia, które mają związek z badaniami prezentowanymi w ramach niniejszej rozprawy.

## 4.2 CEL NAUKOWY

Spektroskopia optyczna jest mikroskopową metodą badawczą, która dostarcza precyzyjnych informacji na temat struktury elektronowej, a także lokalnych oddziaływań elektron-elektron oraz elektron-fonon w materiale. W szczególności, widma wzbudzeń elektronowych w średniej podczerwieni umożliwiają wyznaczenie przerwy energetycznej oraz całek przeniesienia, które są odpowiedzialne za przewodnictwo elektryczne układu, a na podstawie widm oscylacyjnych można wyznaczyć rozkład ładunku na molekułach. W tym kontekście, korzystając z metod spektroskopii optycznej, zrealizowano następujące projekty badawcze:

- **Badania nadprzewodników organicznych  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>X w polu magnetycznym [H1-H3]**

W badaniach tych koncentrowaliśmy się na widmach oscylacyjnych w podczerwieni. Interesowało nas zachowanie się silnych pasm pełnosymetrycznych drgań molekularnych aktywowanych w wyniku sprzężenia elektron-drganie wewnątrz-molekularne (Electron - Molecular Vibration, EMV) w stanie nadprzewodzącym i przy przejściu fazowym do stanu normalnego. Nadrzędnym celem była dyskusja ewentualnych efektów w odniesieniu do sugerowanej przez niektórych badaczy możliwości, że drgania te uczestniczą w parowaniu elektronów. Aby zrealizować zaplanowane cele badawcze wystąpiliśmy z wnioskiem grantowym na współpracę. Realizacja przyznanego grantu umożliwiła sfinansowanie badań w polu magnetycznym w National High Magnetic Field Laboratory (NHMFL) w USA. Zbadano następujące materiały: nadprzewodniki  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(SCN)<sub>2</sub>,  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(SCN)<sub>2</sub> z podstawieniami izotopowymi,  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br oraz ich analog niewykazujący nadprzewodnictwa  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl.

- **Badania lokalizacji ładunku w solach BEDT-TTF o strukturze  $\beta''$  [H4-H7]**

W szczególności zbadano widma odbiciowe w podczerwieni oraz widma Ramana kilku materiałów z rodziny soli z dużymi dyskretnymi anionami organicznymi  $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, gdzie R<sub>1</sub> = SF<sub>5</sub>, CF<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, CHF, CH<sub>2</sub>. Jednym z przedstawicieli tej grupy materiałów jest modelowy nadprzewodnik organiczny  $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>SF<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, w którym parowanie elektronów, jak się przypuszcza, przebiega przy udziale fluktuacji rozkładu ładunku. Dodatkowo przebadano spektroskopowo rodzinę dwufunkcyjnych soli  $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>[(H<sub>3</sub>O)Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]·Y, gdzie Y = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN)<sub>0.17</sub>, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br)<sub>0.83</sub>, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN)<sub>0.4</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>F)<sub>0.6</sub>, w której również występuje nadprzewodnictwo. Celem badań było wyjaśnienie mechanizmów lokalizacji elektronowej w tych materiałach i powiązaniu jej ze szczegółami struktury molekularnej.

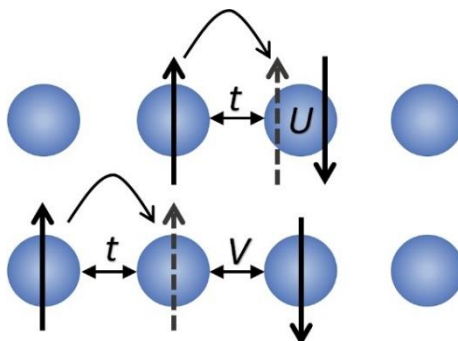
- **Badania stanów podstawowych z lokalizacją ładunku w solach z chiralnymi molekułami donora, należącymi do rodziny pochodnych tetratiafulwalenu [H8-H10]**

W szczególności przeprowadzono spektroskopowe badania w podczerwieni dwóch soli z chiralnymi molekułami donora,  $\tau$ -(EDO-(S,S)-DMEDT-TTF) $_2$ (AuBr $_2$ )(AuBr $_2$ ) $_y$ , ( $y \approx 0.75$ ), oraz (rac-DM-EDT-TTF) $_2$ PF $_6$ . W przypadku drugiego z tych materiałów zbadano również widma Ramana. Celem nadrzędnym badań była dyskusja mechanizmów lokalizacji elektronów w niskiej temperaturze.

W skład rozprawy habilitacyjnej wchodzi 10 prac opublikowanych w czasopismach o zasięgu międzynarodowym.

### 4.3 WŁASNOŚCI OPTYCZNE PRZEWODNIKÓW ORGANICZNYCH

Własności fizyczne niskowymiarowych przewodników organicznych w wygodny sposób opisać można za pomocą hamiltonianu zaproponowanego przez J. Hubbarda w roku 1963 [32], który jest uproszczonym modelem używanym w przypadku układów charakteryzujących się pojedynczym, wąskim pasmem przewodnictwa w pobliżu powierzchni Fermiego. Model ten w sposób poprawny opisuje stany metaliczne, przejścia fazowe metal-izolator oraz własności magnetyczne układów niskowymiarowych. W swojej najprostszej postaci model Hubbarda uwzględnia jedynie całkę przeskoku (przeniesienia)  $t$ , która jest miarą energii kinetycznej nośników ładunku, oraz oddziaływanie Coulomba  $U$  pomiędzy nimi na tym samym węźle sieci.



Rysunek 4: Schematyczne przedstawienie jednowymiarowego łańcucha węzłów sieci z pasmem wypełnionym w  $1/4$ , z zaznaczonymi najważniejszymi oddziaływaniami - całką przeskoku  $t$ , oraz oddziaływaniami Coulomba na tym samym węźle ( $U$ , górny rząd) i pomiędzy sąsiednimi węzłami ( $V$ , dolny rząd).

Ponieważ z punktu widzenia stabilizacji stanu z uporządkowaniem ładunkowym bardzo ważnym oddziaływaniem jest odpychanie Coulombowskie  $V$  pomiędzy elektronami na sąsiednich węzłach sieci, uwzględniamy je dodając człon zawierający parametr  $V$  [33-35]):

$$H = \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} t_{\langle ij \rangle} (c_{i, \sigma}^{\dagger} c_{j, \sigma} + c_{j, \sigma}^{\dagger} c_{i, \sigma}) + U \sum_i n_{i, \uparrow} n_{i, \downarrow} + \sum_{\langle ij \rangle} V_{ij} n_i n_j \quad (1)$$

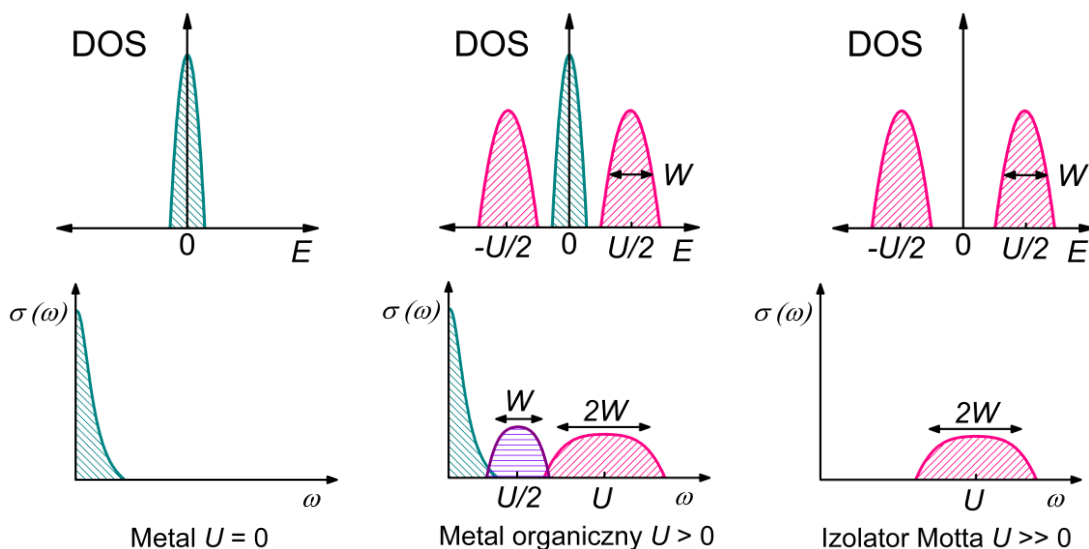
gdzie  $i$  oraz  $j$  definiują węzły sieci,  $\langle ij \rangle$  oznacza parę węzłów sieci,  $\sigma$  jest parametrem spinu przyjmującym wartości  $\uparrow$  oraz  $\downarrow$ ,  $t_{\langle ij \rangle}$  jest całką przeskoku określoną dla pary węzłów sieci,  $n_{i, \uparrow}$  i  $n_{i, \downarrow}$  operatorami liczby cząstek, a  $c_{i, \sigma}^{\dagger}$  oraz  $c_{i, \sigma}$  odpowiednio operatorami kreacji i anihilacji. Całka przeskoku  $t$  jest funkcją odległości międzymolekularnych  $r_{ij}$  oraz wzajemnej orientacji

orbitali molekularnych. W przypadku przewodników organicznych  $t$  jest wielkością rzędu 100 meV [36], która zanika eksponencjalnie wraz ze wzrostem  $r_{ij}$ , a oddziaływania Coulomba  $U$  i  $V$  są około rząd wielkości większe [5], przy czym  $V \sim 1/r_{ij}$ . Sens fizyczny parametrów modelu Hubbarda w odniesieniu do jednowymiarowego łańcucha równomiernie rozłożonych molekuł z wypełnieniem pasma przewodnictwa  $1/4$  pokazuje rysunek 4.

Rozważmy przypadek modelu Hubbarda dla  $V = 0$ . Układ taki jest metalem w przypadku granicznym  $U = 0$ . W drugim granicznym przypadku  $U \gg t$ , ładunek elektryczny zlokalizowany jest równomiernie na węzłach sieci; taki stan podstawowy nazywamy izolatorem Motta. Zależy on od wypełnienia pasma – pojawia się często w układach z wypełnieniem pasma  $1/2$ , do których należą układy zdimeryzowane (rys. 2). Jeżeli jednak odpychanie Coulomba  $V$  jest znaczące, co ma miejsce w układach słabo zdimeryzowanych z wypełnieniem pasma  $1/4$ , elektrony zostają zlokalizowane w stanie izolatora na co drugim węźle sieci w stanie z uporządkowaniem ładunku (CO) (rys. 2).

### a. WZBUDZENIA ELEKTRONOWE

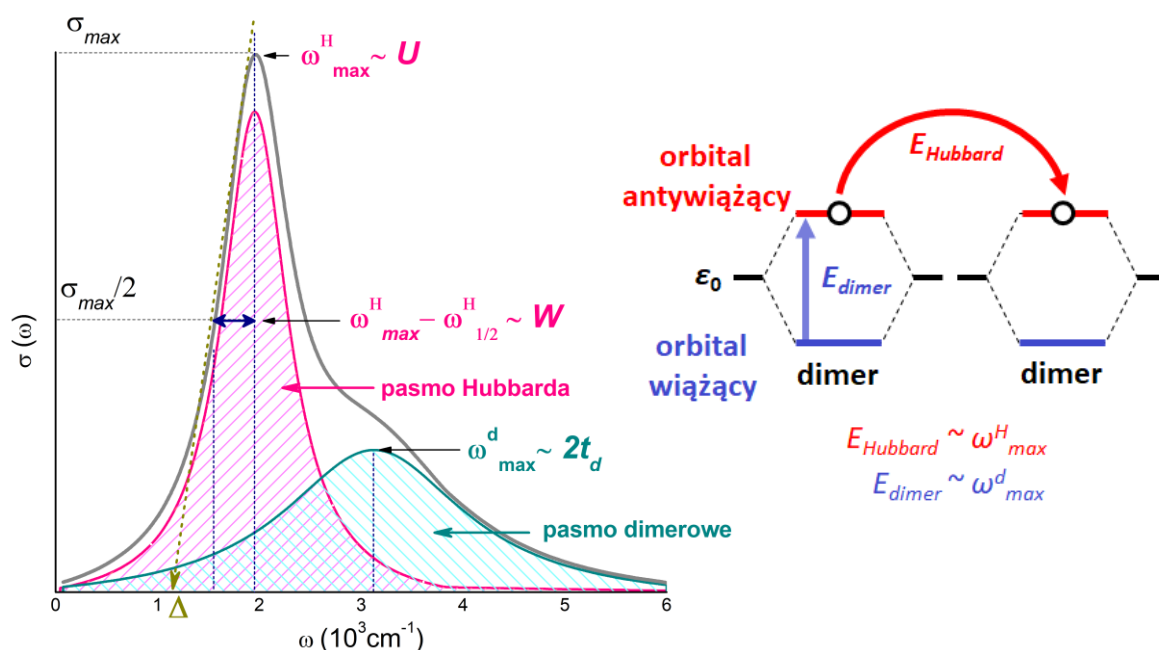
W klasycznych metalach stan metaliczny opisuje się przy pomocy modelu Drudego, w którym zakłada się, że elektrony nie oddziałują ze sobą, a tylko z siecią i domieszkami – oddziaływanie to uwzględnione jest w stałej rozpraszania. Zakładając, że nie ma oddziaływań



Rysunek 5: Gęstości stanów (DOS) oraz odpowiadające jej widma przewodnictwa optycznego dla metalu (po lewej), oraz dla przewodnika organicznego (w środku) i izolatora Motta (po prawej) opisanych modelem Hubbarda.  $U$  oznacza oddziaływanie Coulomba na tym samym węźle sieci,  $W$  - szerokość pasma (za Rozenberg i in. [37]).

Coulombowskich ( $U = 0$ ), w układzie istnieje tylko jedno pasmo na poziomie Fermiego związane ze swobodnymi nośnikami ładunku opisywanymi funkcją Drudego, z gęstością stanów (Density Of States, DOS) skoncentrowaną w okolicach maksimum tego pasma. Widmo przewodnictwa optycznego takiego metalu składa się z jednego pik Drudego przy częstotliwości  $\omega$

= 0 (rys. 5, po lewej). W modelu Hubbarda gęstość stanów dla metalu organicznego składa się z podobnego pasma na poziomie Fermiego oraz z dwóch pasm Hubbarda oddzielonych przerwą energetyczną szerokości  $U$ . W takim układzie w widmie przewodnictwa optycznego oprócz pikę Drudego występuje szerokie pasmo dla częstości  $U$  zwane pasmem Hubbarda, związane z przejściami pomiędzy dwoma pasmami Hubbarda w DOS. Możliwe jest też pojawienie się dodatkowego pasma dla częstości  $U/2$  związanego z przejściami pomiędzy pasmami Hubbarda a środkowym pasmem swobodnych nośników ładunku (rys. 5, środek). W przypadku izolatora Motta, w gęstości stanów dla modelu Hubbarda występują tylko dwa pasma Hubbarda, więc przejścia pomiędzy nimi generują w widmie przewodnictwa optycznego jedno pasmo absorpcyjne dla częstości  $U$  (rys. 5, po prawej).



Rysunek 6: Widmo przewodnictwa optycznego dimerowego izolatora Motta (po lewej). Pokazano dwie składowe pasma elektronowego obserwowanego w średniej podczerwieni: pasmo Hubbarda związane z przeniesieniem ładunku pomiędzy dimerami, oraz pasmo dimerowe związane z przeniesieniem ładunku w obrębie dimeru. Na rysunku oznaczono najważniejsze parametry: przerwę energetyczną  $\Delta$ , częstość w maksimum pasma Hubbarda  $\omega_{max}^H$ , której wartość wyznacza wielkość oddziaływań Coulomba  $U$ , jego szerokość połówkową  $\omega_{max}^H - \omega_{1/2}^H$ , która odpowiada szerokości pasma  $W$ , a także częstość w maksimum pasma dimerowego  $\omega_{max}^d$ , która w układach silnie zdimeryzowanych odpowiada wartości  $2t_d$ , gdzie  $t_d$  oznacza całkę przeniesienia w dimerze. Z prawej strony pokazano uproszczony schemat przejść elektronowych pomiędzy orbitalami wiążącymi i antywiązącymi dimeru, związanych z pasmem dimerowym ( $E_{dimer}$ ) i z pasmem Hubbarda ( $E_{Hubbard}$ ).

W rzeczywistych materiałach z wypełnieniem pasma  $1/4$ , które są w mniejszym lub większym stopniu zdimeryzowane, orbitale HOMO (*High Occupied Molecular Orbital*) pojedynczych molekuł tworzą orbitale dimerowe, które ulegają rozszczepieniu na orbital wiążący i antywiązący. Prowadzi to do pojawienia się dodatkowego pasma absorpcyjnego w zakresie średniej podczerwieni – pasma dimerowego, które związane jest z przejściem elektronowym w obrębie dimeru, pomiędzy poziomami energetycznymi orbitalu wiążącego i antywiążącego (rys. 6) [38-40]. Korelacje elektronowe nie wpływają na pasmo dimerowe. Zazwyczaj pojawia się ono w widmie przy nieco wyższej częstości niż związane z korelacjami pasmo Hubbarda, którego częstość umożliwia oszacowanie efektywnego oddziaływania

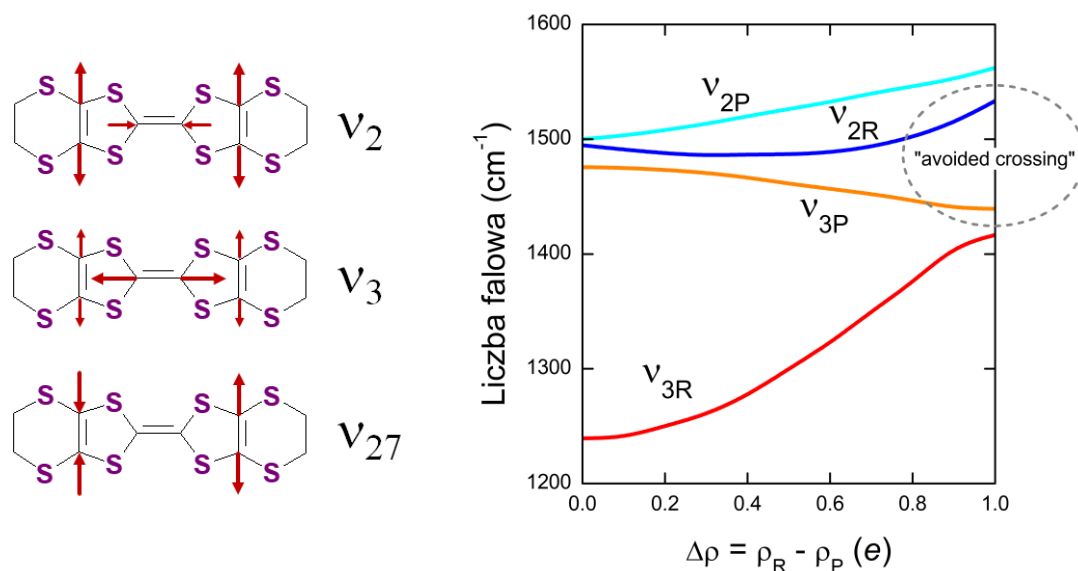
Coulomba  $U$  na dimerze. Kształt widma silnie zależy od stopnia dimeryzacji. W układach słabo zdimeryzowanych oba pasma tworzą pojedyncze pasmo przesunięte w stronę niższych częstości, poniżej  $2500\text{ cm}^{-1}$ . W przypadku granicznym silnej dimeryzacji, pasmo dimerowe przesunięte jest znacznie powyżej pasma Hubbarda, a jego maksimum znajduje się w okolicach częstości odpowiadającej podwojonej wartości całki przeniesienia  $t_d$  w dimerze [18].

Stan izolatora z uporządkowaniem ładunku (CO) pojawia się w materiałach skorelowanych, w których oddziaływania  $V$  są znaczące. Nie zależy on od wymiarowości układu i w odróżnieniu od izolatora Motta, nie jest związany z charakterystyczną odpowiedzią elektronową w średniej podczerwieni. Kształt pasma elektronowego w tym przypadku zależy przede wszystkim od rodzaju uporządkowania w strukturze molekuł bogatych i ubogich w ładunek, które mogą tworzyć pasy (pionowe, poprzeczne lub skośne) lub szachownicę [41,42]. Charakterystyczne pasma elektronowe związane z uporządkowaniem bądź fluktuacjami ładunku mogą pojawić się w widmach w dalekiej podczerwieni [43,44], jednak badania takie wykraczają poza tematykę niniejszej pracy. Bardzo charakterystyczne dla stanu CO są za to specyficzne – przesunięte bądź rozszczepione – pasma oscylacyjne, których częstość zależy od ładunku zlokalizowanego na drgającej molekułe. Omówiono je w następnym podrozdziale.

## **b. WIDMA OSCYLACYJNE**

W widmach w podczerwieni soli o wzorze  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{X}$  oprócz pasm elektronowych związanych z przeniesieniem ładunku, obserwujemy stosunkowo silne pasma drgań wewnątrz-molekularnych, w większości modów oscylacyjnych molekuły BEDT-TTF. Niektóre z nich ze względu na symetrię są normalnie aktywne w podczerwieni. Inne – drgania pełnosymetryczne – w przypadku molekuły izolowanej mogą być obserwowane jedynie w widmie Ramana, jednak w przewodnikach organicznych, ze względu na sprzężenie z przeniesieniem ładunku, tzw. sprzężenie elektron-drganie wewnątrz-molekularne (EMV), pojawiają się w widmach w podczerwieni jako silne poszerzone pasma przesunięte w stronę niższych częstości w porównaniu z częstością odpowiedniego pasma w widmie Ramana. Sprzężenie EMV wynika z faktu, że niektóre drgania dynamicznie modulują energię orbitali molekularnych HOMO molekuł, mogą więc wpływać na przeniesienie ładunku pomiędzy nimi. Takie sprzężenie w obrębie dimeru prowadzi do powstania oscylującego dipola [45]. Zjawisko to zostało wyjaśnione na gruncie modelu dimerowego [46], zgodnie z którym w centrosymetrycznym dimerze sprzężeniu EMV ulegają drgania w przeciwfazie jego składowych. W przypadku każdego modu pełnosymetrycznego efekt sprzężenia jest inny i zależy od stałej sprzężenia elektron-drganie wewnątrz-molekularne. Szczególnie silne sprzężenie obserwuje się w przypadku rozciągającego drgania dotyczącego głównie środkowego wiązania podwójnego  $\text{C}=\text{C}$ , które to drganie w symetrii  $D_{2h}$  oznaczamy jako  $\nu_3$  (rys. 7). Przesunięcie tego pasma w widmie w podczerwieni w stosunku do jego częstości w widmie Ramana silnie zależy od całek przeniesienia w najbliższym otoczeniu drgającej molekuły [47]. Dlatego też położenie pasma  $\nu_3$  zależy od lokalnych zmian struktury w materiale i może być wykorzystywane do badania przejść fazowych.

Drganie  $\nu_3$  oraz dwa inne tryby rozciągające podwójnych wiązań C=C są również wrażliwe na ładunek zlokalizowany na molekuule donora. Dzieje się tak za sprawą zależności długości wiązań C=C od ładunku [48]. Długości wiązań zasadniczo można wyznaczyć w badaniach strukturalnych, jednak wartość ładunku oszacowanego tą metodą obarczona jest błędem rzędu  $0.1e$ , który może być jeszcze większy w przypadku materiałów z nieporządkiem strukturalnym [49]. Ponadto badania rentgenowskie dają wyniki uśrednione dla całej próbki. Dużo dokładniejszą metodą wyznaczania ładunku zlokalizowanego na molekuule jest obserwacja pasm odpowiednich drgań molekularnych w widmach oscylacyjnych podczerwieni (IR) oraz widmach Ramana. Ze względu na częstotliwość stosowanego promieniowania, spektroskopia oscylacyjna jest metodą mikroskopową. Z jej pomocą można badać nie tylko dalekozasięgowe uporządkowanie ładunku, ale i lokalne fluktuacje towarzyszące przejściom fazowym [50]. Jeżeli w soli z wypełnieniem pasma  $\frac{1}{4}$  wszystkie molekuły donora są ekwiwalentne, to ładunek na każdej z nich wynosi  $0.5e$ , a każdemu wyróżnionemu drganiu odpowiada jedno pasmo w widmie oscylacyjnym. Odmierna sytuacja panuje w stanie z uporządkowaniem ładunku, w której ładunek na molekułach zostaje rozdzielony nierównomiernie. Wówczas w materiale występują molekuły bogate w ładunek ( $\rho_R$ ), i molekuły ubogie w ładunek ( $\rho_P$ ), a wybrane pasma oscylacyjne ulegają rozszczepieniu na dwie składowe. Jeżeli ładunek w układzie fluktuuje wokół wartości  $0.5$ , wówczas zamiast rozszczepienia w widmach obserwuje się pasma poszerzone odpowiednio do szybkości i amplitudy fluktuacji. Dwie składowe takiego pasma można rozseparować korzystając z modelu przeskoków pomiędzy dwoma stanami („two-states-jump-model”) zaproponowanego przez Kubo [51].



Rysunek 7: Po lewej: drgania rozciągające molekuły BEDT-TTF w symetrii  $D_{2h}$  widoczne w widmach Ramana ( $\nu_2$  i  $\nu_3$ ), i w widmach w podczerwieni ( $\nu_{27}$ ). Rozciąganie środkowego wiązania C=C daje niewielki wkład do drgania  $\nu_2$ , a rozciąganie bocznych wiązań C=C niewielki wkład do drgania  $\nu_3$ . Po prawej: częstotliwości składowych  $\nu_2$  i  $\nu_3$  molekuł bogatych ( $\nu_{2R}$ ,  $\nu_{3R}$ ) i ubogich w ładunek ( $\nu_{2P}$ ,  $\nu_{3P}$ ) w funkcji różnicy ładunku  $\Delta\rho$  obliczone dla struktury  $\beta$  z różnie naładowanymi stosami molekuł (za Girlando i in. [50]). „avoided crossing” oznacza efekt nazywany „wzbronionym krzyżowaniem”.

W molekule BEDT-TTF są trzy wiązania podwójne C=C, a więc mamy do czynienia z trzema drganiami rozciągającymi te wiązania. Dla symetrii  $D_{2h}$  są to całkowicie symetryczne mody oscylacyjne  $\nu_2$  ( $A_g$ ) i  $\nu_3$  ( $A_g$ ) obserwowane w widmach Ramana, oraz niesymetryczny (*ungerade*) aktywny w widmach IR mod  $\nu_{27}$  ( $B_{1u}$ ) (rys. 7). Ich częstotliwości znacząco maleją przy przejściu od molekuly neutralnej do naładowanej [52,53]. Drganie  $\nu_2$  jest tylko w niewielkim stopniu zaburzone przez sprzężenie EMV, tak więc pasmo  $\nu_2$  może zostać wykorzystane do badań stanów CO. Zależność jego częstotliwości od ładunku jest w dużym zakresie ładunku liniowa. Jednak drganie  $\nu_3$ , którego częstota jest zbliżona do częstotliwości  $\nu_2$ , sprzęga się z elektronami na tyle silnie, że w pewnym stopniu, zależnym od amplitudy uporządkowania ładunkowego  $\Delta\rho = \rho_R - \rho_P$ , zaburza również drganie  $\nu_2$  w warunkach sieci krystalicznej [54]. Obliczenia teoretyczne częstotliwości składowych drgań  $\nu_2$  i  $\nu_3$  dla określonej jednostki strukturalnej, na przykład tetrameru [54] lub stosów molekuł różniących się ładunkiem [50], pokazują, że najbardziej zaburzona jest składowa  $\nu_{3P}$  molekuly ubogiej w ładunek, która oddziałuje ze składową  $\nu_{3R}$  molekuly bogatej w ładunek. W rezultacie częstota  $\nu_{3P}$  odpowiada uśrednionemu ładunkowi  $0.5e$ , i staje się z kolei powodem zaburzenia składowej  $\nu_{2R}$  molekuly bogatej w ładunek [54]. Przykładowy rezultat takich obliczeń przeprowadzonych przez Girlando i in. [50] pokazuje rysunek 7. Częstotliwość pasma  $\nu_{2R}$  zazwyczaj odbiega od zależności liniowej dla  $\Delta\rho > 0.2$ , ale efekt ten zależy od wielkości oddziaływań charakterystycznych dla danej struktury. Dla większych różnic ładunku efekty kwantowe, tzw. „avoided crossing” powodują zniekształcenie zarówno zależności  $\nu_{2R}$  jak i  $\nu_{3P}$  od ładunku (rys. 7). Częstota  $\nu_{2P}$  molekuly ubogiej w ładunek jest niezaburzona (rys. 7), jednak pasmo to w widmie Ramana jest bardzo słabe, niekiedy niewidoczne. Aby obliczyć ładunek na podstawie składowych pasma  $\nu_2$  korzystamy z zależności liniowej (częstotliwości w  $\text{cm}^{-1}$ ) [54]:

$$\nu_2(\rho) = 1447 + 120(1 - \rho) \quad (2)$$

Przy wyznaczaniu ładunku metodami spektroskopowymi, najlepszym obiektem badań jest drganie  $\nu_{27}$ , normalnie aktywne w podczerwieni i niezaangażowane w sprzężenie EMV. Moment dipolowy związany z tym drganiami jest równoległy do długiej osi molekuly BEDT-TTF [55,56], dlatego pasmo  $\nu_{27}$  obserwować można w większości materiałów jedynie w kierunku prostopadłym do najlepiej wykształconej płaszczyzny płaskiego kryształu, która jest równoległa do płaszczyzny przewodzącej. Jest to pewne utrudnienie, bo oznacza . Aby obliczyć ładunek na podstawie składowych pasma  $\nu_{27}$  (częstotliwości w  $\text{cm}^{-1}$ ) korzystamy z zależności liniowej [54]:

$$\nu_{27}(\rho) = 1398 + 140(1 - \rho) \quad (3)$$

## 4.4 BADANE MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

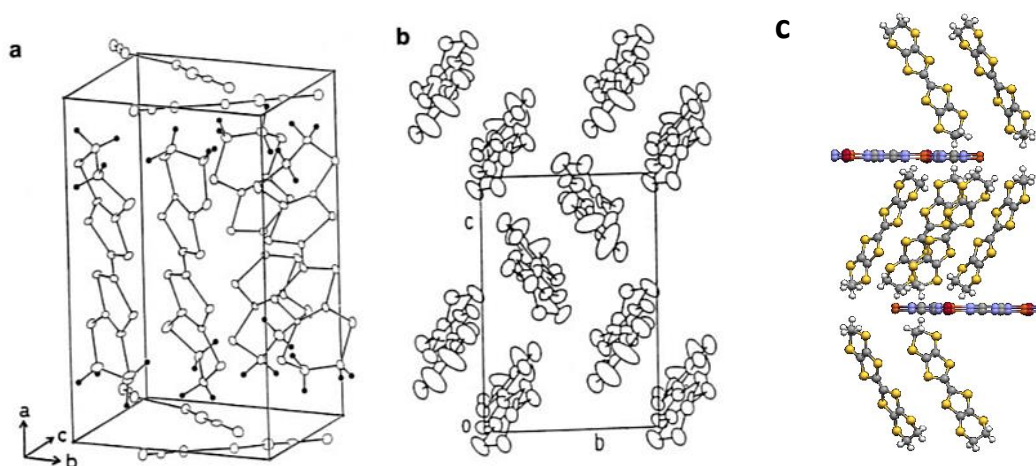
W ramach prowadzonych badań skoncentrowano się na trzech grupach przewodników organicznych. Wszystkie te materiały posiadają warstwy przewodzące o strukturze kwazidwuwymiarowej.

### a. SOLE $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>X [H1-H3]

Do badań widm oscylacyjnych w silnych polach magnetycznych wybrano kilka dobrze znanych nadprzewodników organicznych, które krystalizują w fazie  $\kappa$  (tabela poniżej), o rekordowych w tej grupie materiałów temperaturach przejścia do fazy nadprzewodzącej.

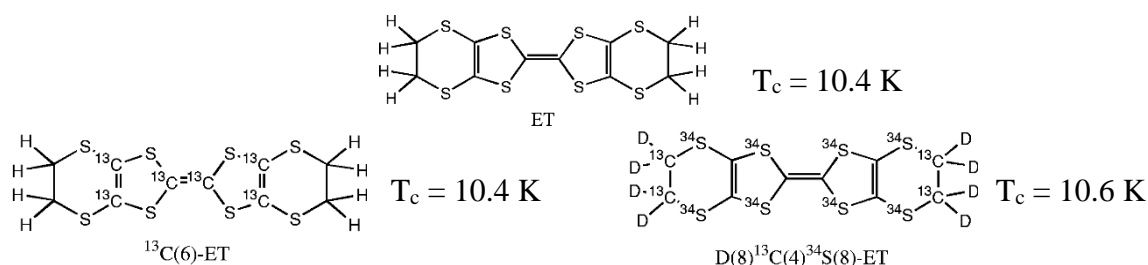
Nazwa	Temperatura krytyczna	Odkrywców
$\kappa$ -(BEDT-TTF) <sub>2</sub> Cu(SCN) <sub>2</sub> ,	$T_c = 10.4$ K	[57]
$\kappa$ -(BEDT-TTF) <sub>2</sub> Cu[N(CN) <sub>2</sub> ]Br,	$T_c = 11.6$ K	[9]
$\kappa$ -(BEDT-TTF) <sub>2</sub> Cu[N(CN) <sub>2</sub> ]Cl,	$T_c = 12.8$ K pod ciśnieniem 0.3 kbar	[58]

W warstwie przewodzącej typu  $\kappa$  nie ma wyraźnie wyróżnionych stosów molekuł BEDT-TTF, tworzą ją ortogonalnie ułożone, oddziałujące ze sobą dimery (rys. 8).



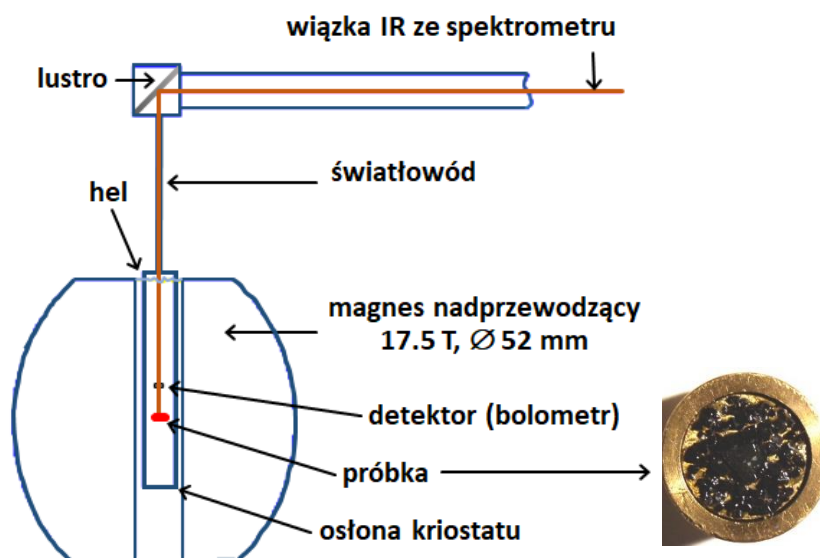
Rysunek 8: Komórka elementarna (a) i warstwa przewodząca (b) soli  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(SCN)<sub>2</sub> [57] oraz struktura warstwowa soli  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br (c).

Przebadano również dwie próbki z podstawieniami izotopowymi w molekuł BEDT-TTF. Do podstawień wykorzystano atomy deuteru, węgla <sup>13</sup>C oraz siarki <sup>34</sup>S (rys. 9).



Rysunek 9: Struktura molekuły BEDT-TTF (u góry) oraz dwa warianty zastosowanych podstawień izotopowych: <sup>13</sup>C(6)-BEDT-TTF (po lewej) oraz D(8)<sup>13</sup>C(4)<sup>34</sup>S(8)-BEDT-TTF (po prawej) [H2]. Z prawej strony schematów molekuł podano temperatury krytyczne, które nieznacznie się różnią.

Wszystkie próbki pochodziły z laboratorium Johna Schluetera w Argonne National Laboratory w USA. Pomiary przeprowadzono w National High Magnetic Field Laboratory w Tallahassee, USA, metodą spektroskopii odbiciowej IR w polu magnetycznym. Na rysunku 10 widać uproszczony schemat zestawu pomiarowego z sondą, która umieszczona była w polu magnetycznym, oraz próbkę do badań w postaci mozaiki o średnicy 9.5 mm. Pomiar przeprowadzono w temperaturze 4.2 K, w zakresie częstości  $30\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$  i pól magnetycznych 0-17 T. Pole magnetyczne było prostopadłe do płaszczyzny przewodzącej badanej próbki.



Rysunek 10: Schemat eksperymentu w polu magnetycznym wraz ze zdjęciem próbki do badań – mozaiki monokryształów naklejonych na metalowe podłoże o średnicy 9.5 mm.

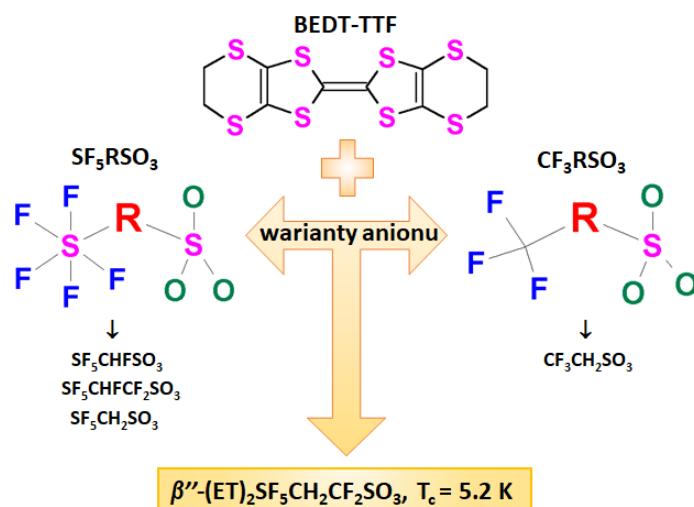
## b. SOLE BEDT-TTF KRYSTALIZUJĄCE W FAZIE $\beta''$ [H4-H7]

W solach BEDT-TTF krystalizujących w fazie  $\beta''$ , warstwy przewodzące zbudowane są ze stosów regularnie ułożonych molekuł donora, o płaszczyznach nachylonych w stosunku do osi kolumny. Dzięki obecności krótkich kontaktów siarka-siarka pomiędzy kolumnami, oddziaływania mają charakter dwuwymiarowy. Większość materiałów tej grupy ma pasmo przewodnictwa wypełnione w  $\frac{1}{4}$  i wykazuje przewodnictwo metaliczne w temperaturze pokojowej [59]. Ze względu na niewielką dimeryzację, stan izolatora jest zazwyczaj stanem z uporządkowaniem ładunku [60].

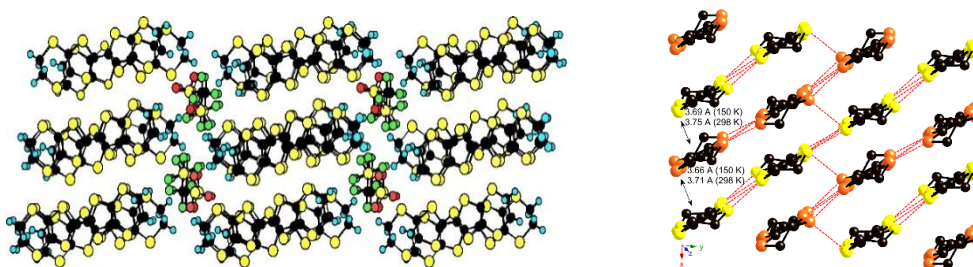
W ramach tej tematyki przebadano siedem soli BEDT-TTF. Cztery z nich:  $\beta''$ -(BEDT-TTF) $_2$ SF $_5$ CHFCF $_2$ SO $_3$ ,  $\beta''$ -(BEDT-TTF) $_2$ SF $_5$ CHFSO $_3$ ,  $\beta''$ -(BEDT-TTF) $_2$ SF $_5$ CH $_2$ SO $_3$  oraz  $\beta''$ -(BEDT-TTF) $_2$ CF $_3$ CH $_2$ SO $_3$ , należą do rodziny materiałów, w których anionem jest molekula organiczna zawierająca grupę sulfonową R-SO $_3$  (rys. 11). Aniony te są dyskretne i łatwe do chemicznej modyfikacji, ponadto tworzą liczne wiązania wodorowe z końcowymi grupami etylenowymi BEDT-TTF, co może mieć duże znaczenie dla stabilizacji określonego stanu podstawowego w materiale [61,62]. Liczne sole tej grupy powstały w rezultacie poszukiwań

nadprzewodnictwa po tym, jak w 1996 roku odkryto sól  $\beta''$ -(BEDT-TTF) $_2$ SF $_5$ CH $_2$ CF $_2$ SO $_3$ , która przechodzi do stanu nadprzewodzącego w temperaturze 5.2 K [63]. W późniejszych badaniach sugerowano, że mechanizm nadprzewodnictwa w tym materiale jest związany z obecnością fluktuacji rozkładu ładunku [12,14,45]. Sole  $\beta''$ -(BEDT-TTF) $_2$ SF $_5$ CHFCF $_2$ SO $_3$  i  $\beta''$ -(BEDT-TTF) $_2$ SF $_5$ CHFSO $_3$  są izostrukuralne z nadprzewodnikiem (rys. 12). Wykazują one własności metaliczne w temperaturze pokojowej. W odróżnieniu od nich, izostrukuralne sole  $\beta''$ -(BEDT-TTF) $_2$ SF $_5$ CH $_2$ SO $_3$  oraz  $\beta''$ -(BEDT-TTF) $_2$ CF $_3$ CH $_2$ SO $_3$  są półprzewodnikami w całym zakresie temperatur [61] (rys. 12). Materiały te pochodziły z laboratorium Johna Schluetera z Argonne National Laboratory w USA.

### Sole BEDT-TTF z dużymi anionami organicznymi



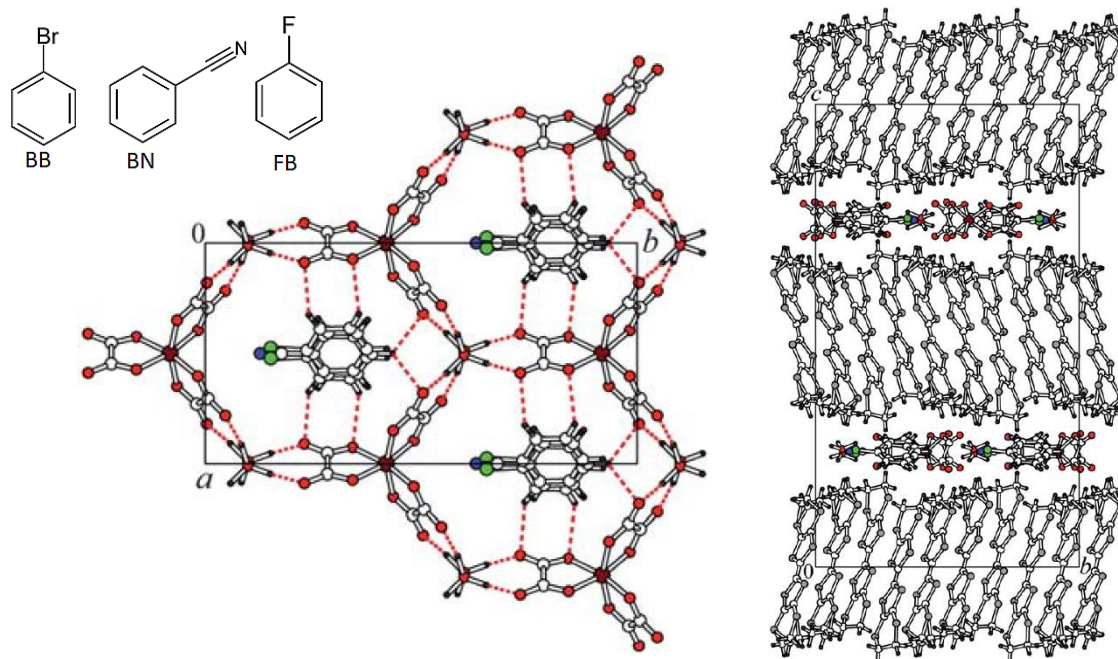
Rysunek 11: Schemat pokazujący warianty anionów wykorzystane w syntezie soli o wzorze ogólnym  $\beta''$ -(BEDT-TTF) $_2$ R $_1$ R $_2$ SO $_3$  badanych w ramach niniejszej pracy.



Rysunek 12: Struktura molekularna soli z rodziny  $\beta''$ -(BEDT-TTF) $_2$ SF $_5$ RSO $_3$ , gdzie R = CHFCF $_2$ , CHF (po lewej), oraz warstwa przewodząca soli  $\beta''$ -(BEDT-TTF) $_2$ CF $_3$ CH $_2$ SO $_3$  (po prawej, [H6]). Kolorami żółtym i pomarańczowym oznaczono atomy siarki w krystalicznie niezależnych molekułach BEDT-TTF, odpowiednio A i B.

Sole  $\beta''$ -(BEDT-TTF) $_4$ [(H $_3$ O)Fe(C $_2$ O $_4$ ) $_3$ ]·Y, gdzie Y = C $_6$ H $_5$ Br, (C $_6$ H $_5$ CN) $_{0.17}$ (C $_6$ H $_5$ Br) $_{0.83}$ , (C $_6$ H $_5$ CN) $_{0.4}$ (C $_6$ H $_5$ F) $_{0.6}$ , powstały w efekcie poszukiwań materiałów dwufunkcyjnych, łączących własności magnetyczne i nadprzewodnictwo [28-30]. Cechą charakterystyczną tych materiałów jest warstwa anionowa zawierająca złożone aniony triszczerwianożelazowe tworzące heksagonalną strukturę plastra miodu z umieszczonymi w wolnych przestrzeniach neutralnymi molekułami rozpuszczalnika (rys. 13). Materiały te

wykazują własności metaliczne i nadprzewodnictwo w niskiej temperaturze [64-68], a na stabilizację określonego stanu podstawowego duży wpływ ma wielkość i charakter molekuly rozpuszczalnika [65,69-71]. Wszystkie materiały badane w ramach niniejszego projektu są nadprzewodnikami w niskiej temperaturze ( $T_c = 4-6$  K) i wykazują strukturalne przejście fazowe w zakresie temperatur 160 – 230 K [67,68,72]. Przykładową strukturę molekularną soli przedstawia rysunek 13. Próbkę do badań pochodziły z laboratorium Tatiany Prokhorovej z Institute of Problems of Chemical Physics RAS w Chernogolovce (Rosja).



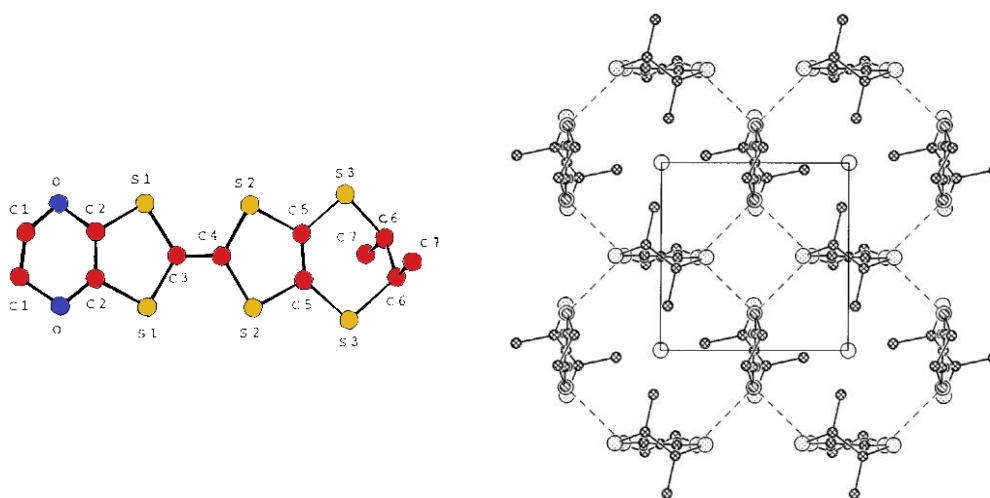
Rysunek 13: Molekuly rozpuszczalnika wykorzystane podczas syntezy soli badanych w ramach tego projektu (u góry po lewej) oraz przykładowe struktury warstwy anionowej [68] (po lewej) i soli  $\beta'$ -(BEDT-TTF) $_4$ [(H $_3$ O)Fe(C $_2$ O $_4$ ) $_3$ ]·Y [68] (po prawej).

### c. SOLE CHIRALNYCH POCHODNYCH TETRATIAFULWALENU [H8-H10]

Jedną ze dróg rozwoju niskowymiarowych przewodników organicznych jest wprowadzenie chiralności poprzez zastosowanie w syntezie jako donora chiralnych pochodnych tetratiafulwalenu [31]. Taki zabieg umożliwia uzyskanie nowych wariantów strukturalnych, nowych własności, a w ogólności materiałów wielofunkcyjnych. W tej grupie materiałów odnotowano niedawno sukces w postaci odkrycia w roku 2014 soli (S,S)-DM-EDT-TTF) $_2$ ClO $_4$  i ((R,R)-DM-EDT-TTF) $_2$ ClO $_4$  wykazujących unikalny efekt anizotropii magnetochoiralnej [73]. W ramach tej tematyki zbadano kilka materiałów różniących się strukturą warstwy przewodzącej, w której niesymetryczne molekuly donora ułożone są w konfiguracji „głowa-ogon”.

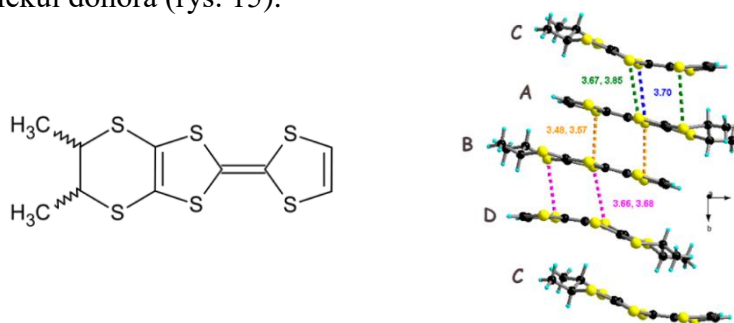
Sól  $\tau$ -(EDO-(S,S)-DMEDT-TTF) $_2$ (AuBr $_2$ )(AuBr $_2$ ) $_y$ , gdzie  $y \approx 0.75$ , krystalizuje w układzie tetragonalnym, tak zwanej fazie  $\tau$  [74,75]. Molekuly donora, którym jest ethylenodioksy-(S,S)-dimetyletyleno-ditio-tetratiafulwalen (rys. 14), ułożone są w komórce elementarnej wzajemnie ortogonalnie i dzięki krótkim kontaktom S $\cdots$ S i O $\cdots$ O tworzą sieć molekuly w płaszczyźnie przewodzącej (rys. 14). Znaczące przeniesienie ładunku występuje

między molekułami ułożonymi względem siebie pod kątem  $90^\circ$  [76]. Charakterystyczną cechą materiału jest niecałkowita wartość  $\gamma \approx 0.75$ , związana z obecnością częściowo nieuporządkowanych jonów  $\text{AuBr}_2$  pomiędzy warstwami przewodzącymi [76]. Wpływa ona na własności fizyczne materiału, który jest metalem do niskich temperatur (około 20 K), a poniżej wykazuje własności półprzewodnikowe [76]. Badania magnetooporu zasugerowały występowanie przejścia fazowego metal-izolator poniżej 10 K [77], które postanowiliśmy zbadać. Próbkę do badań pochodziły z laboratorium G.C. Papavassiliou z Theoretical and Physical Chemistry Institute, National Hellenic Research Foundation z Aten (Grecja).



Rysunek 14: Chiralna molekula donora (po lewej) oraz warstwa przewodząca (po prawej) soli  $\tau$ -(EDO-(S,S)-DMEDT-TTF) $_2$ (AuBr $_2$ )(AuBr $_2$ ) $_\gamma$ , [H8].

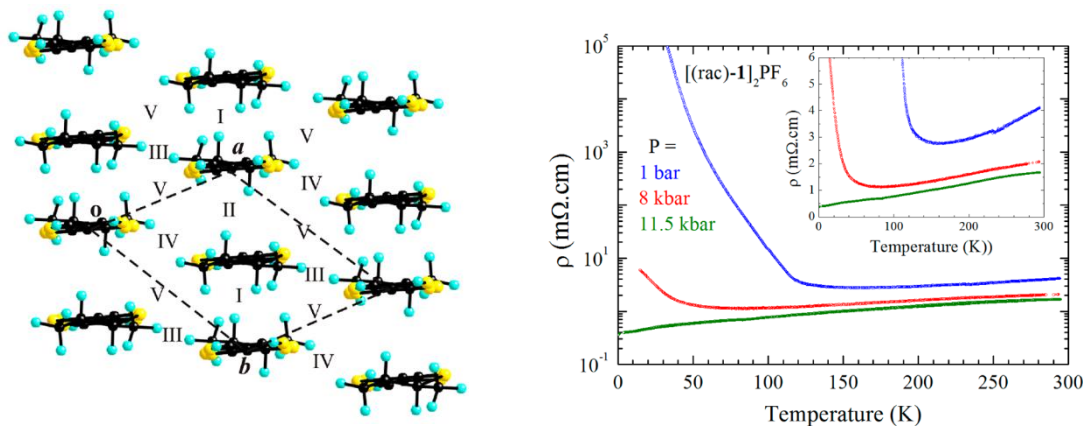
Ostatnią grupę badanych materiałów stanowiła rodzina chiralnych soli etylenodiotetratiafulwalenu, DM-EDT-TTF, pochodząca z laboratorium Narcisa Avarvariego z Laboratoire MOLTECH-Anjou w Angers (Francja) [H9]. Wykorzystując molekuly donora o różnej chiralności uzyskano trzy sole zawierające aniony  $\text{PF}_6$ , dwie z nich z czystymi enancjomerami (S,S) bądź (R,R), i trzecią zawierającą ich mieszaninę racemiczną. Obie sole z czystymi enancjomerami, ((S,S)-DM-EDT-TTF) $_2\text{PF}_6$  oraz ((R,R)-DM-EDT-TTF) $_2\text{PF}_6$ , krystalizują w chiralnej grupie przestrzennej  $P2_1$  i są izolatorami ze względu na obecność różnie naładowanych molekuł donora (rys. 15).



Rysunek 15: Molekula donora DM-EDT-TTF (po lewej) oraz fragment kolumny molekuł donora (po prawej) w soli (S,S)-DM-EDT-TTF) $_2\text{PF}_6$  [H9].

W odróżnieniu od nich sól racemiczna (*rac*-DM-EDT-TTF) $_2\text{PF}_6$  krystalizująca w centrosymetrycznej grupie  $P-1$ , jest metalem organicznym w temperaturze pokojowej i wykazuje przejście metal-izolator w temperaturze 110 K [H9] (rys. 16). Ułożenie molekuł

donora w soli  $(rac\text{-DM-EDT-TTF})_2\text{PF}_6$  przypomina fazę  $\beta$  w solach BEDT-TTF. Przewodzące, równomiernie ułożone stosy molekuł donora obserwuje się wzdłuż kierunku (a-b) (rys. 16). Stosy te oddziałują ze sobą, co prowadzi do znacząco wygiętych kwaziejednowymiarowych powierzchni Fermiego [H9]. Ponadto w materiale występują krótkie kontakty pomiędzy atomami fluoru w warstwie anionowej i końcowymi grupami molekuł donora w warstwie przewodzącej.



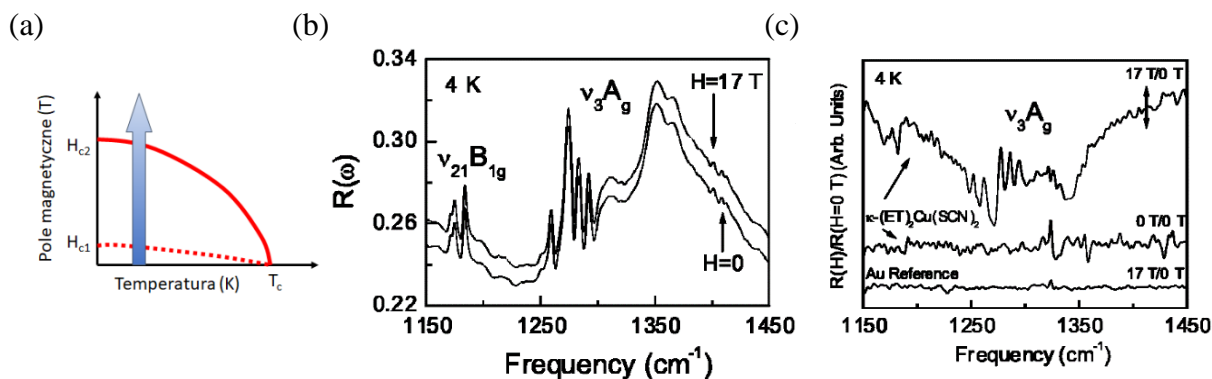
Rysunek 16: Warstwa przewodząca (po lewej) oraz zależność oporności elektrycznej od temperatury i ciśnienia (po prawej) w soli  $rac\text{-DM-EDT-TTF})_2\text{PF}_6$  [H9].

## 4.5 WYNIKI

### a. SOLE $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{X}$ W POLU MAGNETYCZNYM: DRGANIA WEWNĄTRZMOLEKULARNE W STANIE NADPRZEWODZĄCYM [H1-H3]

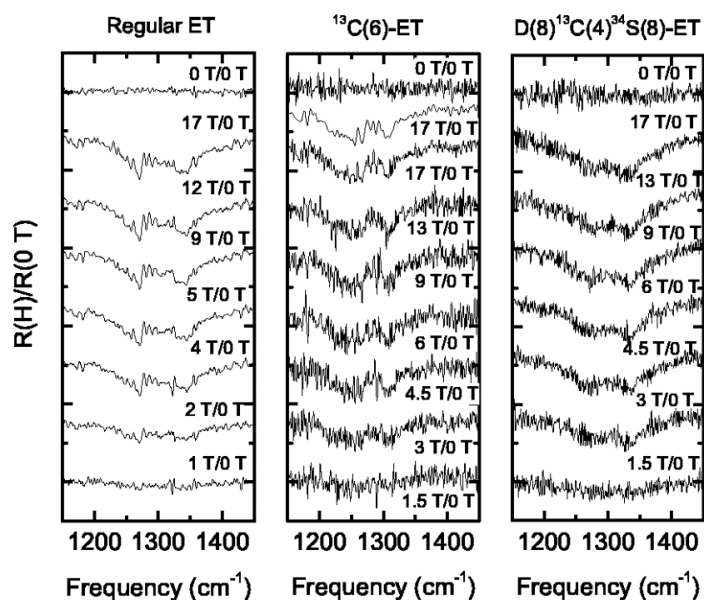
Zasadniczym celem tego projektu było sprawdzenie, czy i jakie zmiany widm oscylacyjnych nadprzewodników organicznych  $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{X}$  powoduje przejście ze stanów nadprzewodzącego do normalnego. Poszukiwaliśmy tych zmian zwłaszcza w odniesieniu do pasm, które pojawiają się w wyniku sprzężeń elektron-drganie wewnątrz-molekularne. Naszą motywacją była utrzymująca się dyskusja, zarówno w przypadku nadprzewodników organicznych [78-80] jak i nadprzewodników wysokotemperaturowych [81,82], nad możliwym przyczynkiem konwencjonalnego mechanizmu parowania elektronów uwzględniającego sprzężenia z siecią do stabilizacji stanu nadprzewodzącego. Taki mechanizm potwierdzono w przypadku nadprzewodników zawierających fuleren [83].

W naszych badaniach używaliśmy pola magnetycznego, aby przełączać się pomiędzy stanami nadprzewodzącym i normalnym soli, dla których pole krytyczne wynosi  $\sim 4.5$  T lub  $\sim 6.5$  T, przy czym temperatura w czasie pomiaru wynosiła 4.2 K, była więc znacznie niższa niż temperatura krytyczna badanych materiałów w polu 0 T. Stanowi to dużą zaletę tej metody z punktu widzenia spektroskopii optycznej, w której mamy do czynienia z miejscowym ogrzaniem próbki. Ideę pomiaru pokazuje schemat przedstawiony na rysunku 17a.



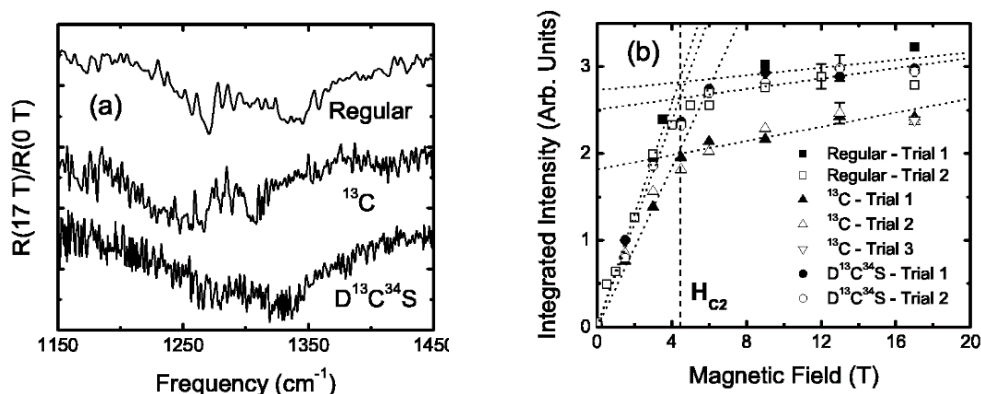
Rysunek 17: a) Schemat ideowy pomiaru; b) Niespolaryzowane widma odbiciowe soli  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu(SCN) $_2$  zmierzone w polu magnetycznym 0 oraz 17 T, w zakresie częstości drgania  $\nu_3$ , w którego przypadku zaobserwowano największą zmianę pomiędzy stanem nadprzewodzącym a stanem normalnym; c) Stosunek odbicia zmierzonego w 17 T do odbicia w polu zerowym w zakresie  $\nu_3$ . Dla porównania pokazano widma zmierzone na referencyjnym lustrze Au oraz bez pola magnetycznego (0 T/0 T). Podwójna strzałka pokazuje zmianę 1% wartości odbicia [H1].

Przeprowadzono pomiary widm odbiciowych w świetle niespolaryzowanym. Na rysunku 17b pokazano widma odbiciowe soli  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu(SCN) $_2$  zmierzone dla skrajnych wartości pól magnetycznych, 0 i 17 T, w zakresie częstości odpowiadającym najsilniej sprzężonemu z elektronami drganiu  $\nu_3$  [H1]. Zmiany w badaniach optycznych w polu magnetycznym są z natury małe ze względu na skalę energii, dlatego też w dyskusji wyników używa się widm uzyskanych przez podzielenie widma uśrednionego dla wielu pomiarów dla danej wartości pola magnetycznego przez uzyskane podobnie widmo referencyjne; zazwyczaj jest to widmo zmierzone w polu zerowym. Na rysunku 17c pokazano wyraźny efekt zaobserwowany dla pasma  $\nu_3$ . Pozostałe widma zamieszczone na tym rysunku odzwierciedlają poziom szumów w pomiarze [H1].



Rysunek 18: Stosunek odbicia zmierzonego dla danego pola magnetycznego do odbicia w 0 T,  $R(H)/R(0\text{ T})$ , w zakresie drgania  $\nu_3$ , dla trzech próbek soli  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu(SCN) $_2$ : bez podstawień izotopowych w molekuie BEDT-TTF (po lewej), z podstawieniami węglem  $^{13}\text{C}$  (środek) oraz z podstawieniami deuterem, węglem  $^{13}\text{C}$  oraz siarką  $^{34}\text{S}$  (po prawej) [H2].

Efekt izotopowy w badaniach nadprzewodników może posłużyć do wyjaśnienia mechanizmu nadprzewodnictwa [84]. Dlatego zaplanowaliśmy również pomiary dla próbek nadprzewodnika  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(SCN)<sub>2</sub> uzyskanych przy użyciu molekuł BEDT-TTF z podstawieniami izotopowymi: 1) węglem <sup>13</sup>C oraz 2) deuterem, węglem <sup>13</sup>C oraz siarką <sup>34</sup>S (rys. 9) [H2], przy czym druga z próbek charakteryzuje się temperaturą krytyczną zwiększoną o około 0.2 K w porównaniu z próbką podstawioną tylko węglem <sup>13</sup>C i próbką bez podstawień izotopowych [84]. Uzyskane wyniki w zakresie drgania  $\nu_3$  pokazuje rysunek 18 [H2]. Widać, jak indukowana polem magnetycznym zmiana intensywności modu  $\nu_3$  ujawnia się stopniowo wraz ze wzrostem pola magnetycznego w przypadku wszystkich badanych próbek, dla każdej z nich w nieco innym kształcie. Porównanie widm R(17 T)/R(0 T) dla trzech badanych próbek ujawnia efekt podstawień izotopowych obserwowany w tym zakresie częstości (rys. 19a) [H2].

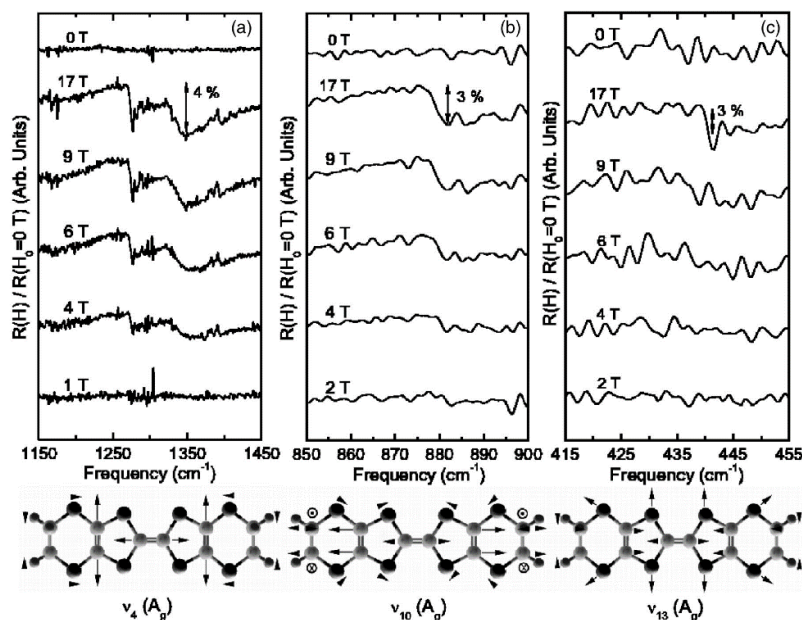


Rysunek 19: (a) Widma R(17 T)/R(0 T) w zakresie drgania  $\nu_3$  dla trzech próbek soli  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(SCN)<sub>2</sub>: bez podstawień izotopowych w molekuł BEDT-TTF, z podstawieniami węglem <sup>13</sup>C oraz z podstawieniami deuterem, węglem <sup>13</sup>C oraz siarką <sup>34</sup>S. (b) Intensywność obliczona jako pole powierzchni zaobserwowanych „dipów” w widmach R(H)/R(0 T) w zakresie drgania  $\nu_3$ , w funkcji pola magnetycznego. Pionowa linia oznacza pole krytyczne  $H_{c2}$  [H2].

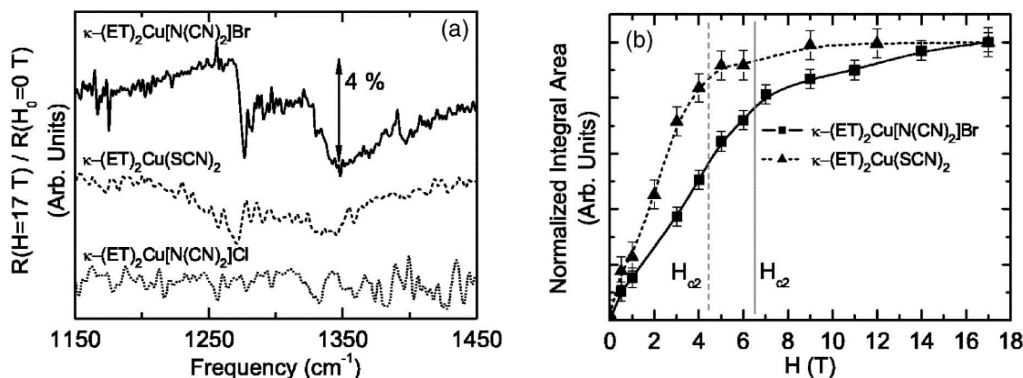
Aby zbadać zmiany zaobserwowane w widmach odbiciowych w funkcji pola magnetycznego, obliczyliśmy intensywność efektu zaobserwowanego w widmach zamieszczonych na rysunku 18 wyznaczając jego pole powierzchni w odniesieniu do poziomej linii tła. Wyniki obliczeń w funkcji pola magnetycznego pokazuje rysunek 19b [H2]. Widać na nim korelację obserwowanego efektu z polem krytycznym  $H_{c2} \sim 4.5$  T. Poniżej tej wartości obserwujemy wyraźną liniową zależność intensywności od pola. Powyżej  $H_{c2}$  efekt jedynie nieznacznie się wysyca. W naszym badaniu nie zaobserwowaliśmy żadnych zmian, które można by powiązać z efektem izotopowym.

Podobny pomiar został przeprowadzony dla dwóch innych soli krystalizujących w fazie  $\kappa$ , a mianowicie nadprzewodnika  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br [9,85], charakteryzującego się najwyższą w tej grupie materiałów temperaturą krytyczną  $T_c = 11.6$  K i polem krytycznym  $H_{c2} \sim 6.5$  T, a także dla antyferromagnetycznego izolatora  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl [58,86]. Celem tego badania było potwierdzenie korelacji efektu obserwowanego w przypadku pasm oscylacyjnych aktywowanych w wyniku sprzężeń EMV z polem krytycznym  $H_{c2}$  oraz z występowaniem stanu nadprzewodzącego. Rysunek 20 przedstawia widma R(H)/R(0 T) soli  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br w zakresie kilku pełnosymetrycznych drgań BEDT-TTF uaktywnionych w widmach IR w wyniku sprzężenia z przeniesieniem ładunku:  $\nu_4$  (A<sub>g</sub>),  $\nu_{10}$  (A<sub>g</sub>)

oraz  $\nu_{13}$  ( $A_g$ ) (po prawej) [H3]; mody oscylacyjne oznaczono tym razem w bardziej realistycznej symetrii  $C_{2h}$  [87], w której najsilniej sprzężone z elektronami drganie rozciągające C=C występuje jako  $\nu_4$ . Zmiany w polu magnetycznym obserwujemy we wszystkich tych modach, zatem prawdopodobnie dotyczą one wszystkich drgań aktywowanych w wyniku sprzężenia EMV.



Rysunek 20: Widma  $R(H)/R(0\text{ T})$  w zakresie drgań (a)  $\nu_4$  ( $A_g$ ) (odpowiada drganiu  $\nu_3$  w symetrii  $D_{2h}$ ), (b)  $\nu_{10}$  ( $A_g$ ), oraz (c)  $\nu_{13}$  ( $A_g$ ), dla soli  $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ . Odpowiednie mody oscylacyjne molekuly BEDT-TTF w symetrii  $C_{2h}$  schematycznie pokazano poniżej [H3].



Rysunek 21: (a) Widma  $R(17\text{ T})/R(0\text{ T})$  w zakresie częstości drgania  $\nu_4$  ( $\nu_3$  w symetrii  $D_{2h}$ ) dla soli  $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}(\text{SCN})_2$ ,  $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$  oraz  $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ . (b) Intensywność obliczona jako pole powierzchni „dipów” zaobserwowanych w widmach  $R(H)/R(0\text{ T})$ , w funkcji pola magnetycznego. Pionowe linie pokazują pole krytyczne  $H_{c2}$  dla obu materiałów [H3].

Porównanie widm  $R(17\text{ T})/R(0\text{ T})$  dla soli  $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}(\text{SCN})_2$ ,  $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ , oraz  $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$  pokazuje rysunek 21a [H3]. Jak nietrudno zauważyć, dla soli  $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ , która nie jest w stanie nadprzewodzącym w warunkach pomiaru, nie występują charakterystyczne zmiany pasm oscylacyjnych w polu magnetycznym, a więc efekt zaobserwowany dla pozostałych próbek

prawdopodobnie jest charakterystyczny dla stanu nadprzewodzącego. Intensywność efektu w funkcji pola magnetycznego pokazuje rysunek 21b [H3]. Ponownie widać na nim wyraźną korelację z wartością pola krytycznego, które wynosi około 6.5 T w przypadku soli  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br.

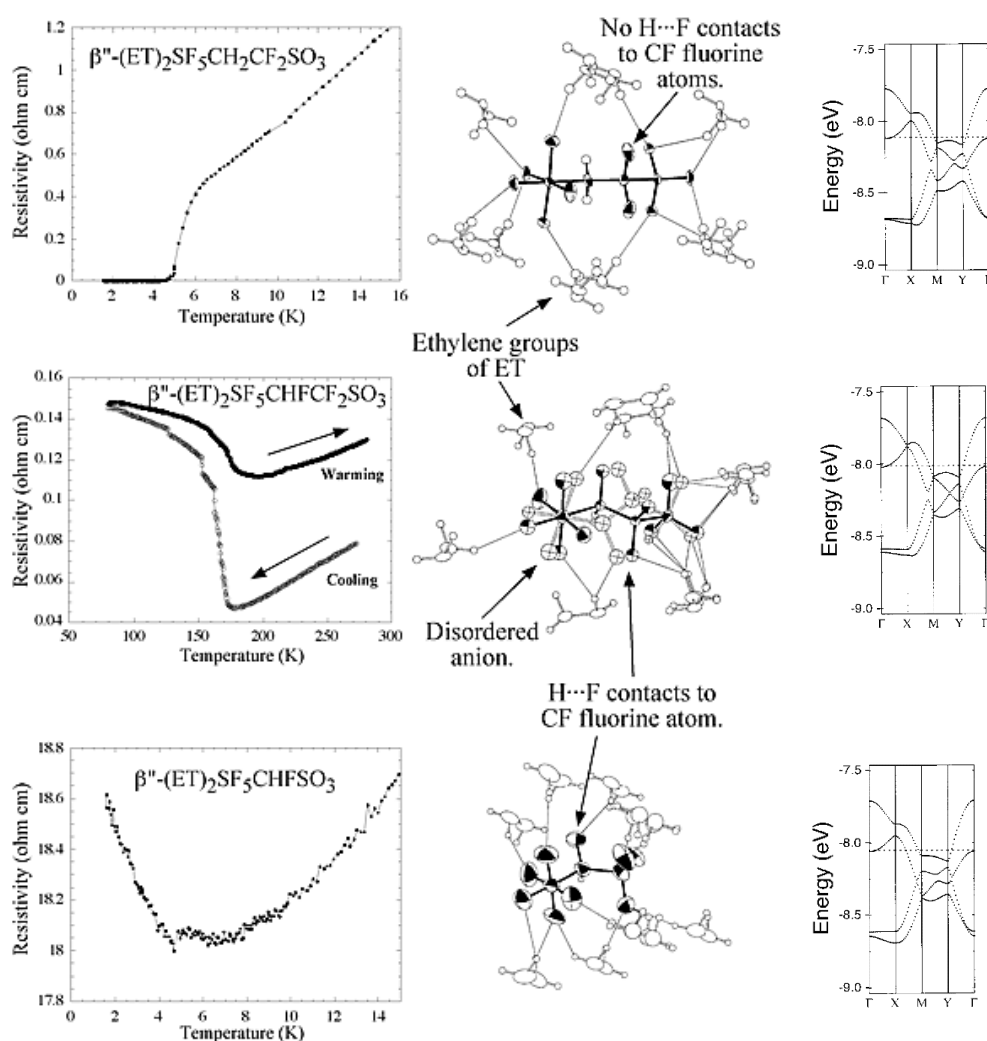
W podsumowaniu przedstawionych tutaj wyników badań drgań wewnątrzcząsteczkowych w polu magnetycznym trzeba podkreślić, że nie ma przesłanek, aby przypisywać znaczącą rolę sprzężeniu EMV w przejściu do stanu nadprzewodzącego w solach  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>X [45]. Obserwowany efekt może być związany ze zmianą struktury elektronowej, która w ten sposób się ujawnia.

## **b. LOKALIZACJA ŁADUNKU W SOLACH BEDT-TTF O STRUKTURZE $\beta''$ [H4-H7]**

**Rodzina soli  $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>SF<sub>5</sub>RSO<sub>3</sub>, gdzie R = CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, CHF:  
badanie własności optycznych materiałów różniących się anionem**

W poszukiwaniu nowych nadprzewodników organicznych o strukturze bliskiej odkrytej w roku 1996 soli nadprzewodzącej  $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>SF<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> [63], uzyskano izostrukturne sole  $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>SF<sub>5</sub>CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> i  $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>SF<sub>5</sub>CHFSO<sub>3</sub>, nieznacznie różniące się zastosowanym anionem. Jak się okazało, nowe sole nie wykazywały nadprzewodnictwa. W soli  $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>SF<sub>5</sub>CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> około 179 K obserwujemy przejście metal-izolator, a  $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>SF<sub>5</sub>CHFSO<sub>3</sub> jest metalem do niskich temperatur, co widać w badaniach oporności elektrycznej (rys. 22, [H5]). Aby udzielić odpowiedzi na pytanie, co jest przyczyną lokalizacji elektronów w soli  $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>SF<sub>5</sub>CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, przeprowadziliśmy badania widm odbiciowych tego materiału [H4] oraz metalu organicznego  $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>SF<sub>5</sub>CHFSO<sub>3</sub> [H5] w zależności od temperatury. Pomiar optyczny zostały uzupełnione obliczeniami struktury pasmowej oraz analizą oddziaływań typu wiązanie wodorowe w obrębie kieszeni anionowych (rys. 22, [H5]). Widma odbiciowe zmierzone w temperaturze pokojowej porównano z odpowiednimi wynikami pomiarów dla soli nadprzewodzącej  $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>SF<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> [88] (rys. 22, [H5]).

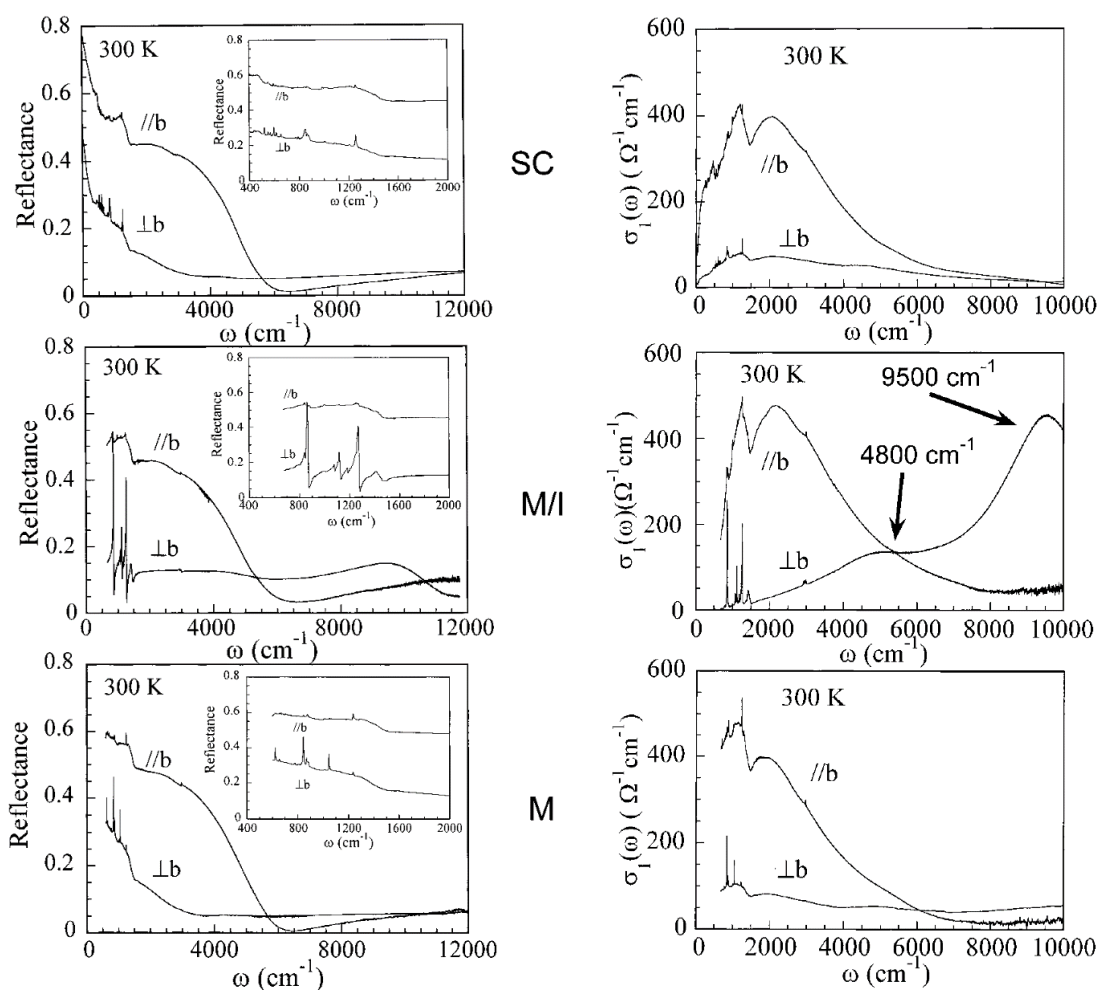
Chociaż obliczenia struktury pasmowej w oparciu o dane strukturalne nie wykazują większych różnic pomiędzy materiałami tej grupy (rys. 22), widma odbiciowe  $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>SF<sub>5</sub>CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> znacząco się różnią od pozostałych dwóch soli. W ogólności, widma wszystkich trzech materiałów spolaryzowane w kierunku *b* są do siebie podobne i mają charakter metaliczny (rys. 23). Pasma elektronowe w widmach przewodnictwa optycznego pojawia się dla tej polaryzacji około 2000 cm<sup>-1</sup>. Widma w kierunku prostopadłym do *b* w przypadku nadprzewodnika i metalu również wyglądają podobnie jak te spolaryzowane w kierunku *b*, natomiast odpowiedź optyczna dla soli  $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>SF<sub>5</sub>CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> jest zupełnie inna, charakterystyczna dla izolatora. Kwazijednowymiarowe widmo odbiciowe jest dosyć niecodzienne w przypadku soli krystalizujących w fazie  $\beta''$ , ponieważ tego rodzaju materiały mają zazwyczaj własności kwazidwuwymiarowe [5].



Rysunek 22: Oporność elektryczna w funkcji temperatury, struktura molekularna tzw. kieszeni anionowej, składającej się z odpowiedniego anionu wraz z oddziałującymi z nim za pomocą wiązań wodorowych końcowymi grupami etylenowymi molekuł BEDT-TTF, oraz wyznaczona z obliczeń struktura pasmowa dla soli  $\beta''\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{SF}_5\text{RSO}_3$ , gdzie  $R = \text{CH}_2\text{CF}_2, \text{CHF}_2\text{CF}_2, \text{CHF}$  [H5]. Nadprzewodnictwo występuje dla soli  $\beta''\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{SF}_5\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3$ .

W widmie przewodnictwa optycznego dla soli  $\beta''\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{SF}_5\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3$  w kierunku  $\perp b$  obserwujemy dwa pasma elektronowe, przy częstościach 4800 i 9000  $\text{cm}^{-1}$  (rys. 23). Pasma w okolicach 4800  $\text{cm}^{-1}$  jest prawdopodobnie związane z korelacjami elektronowymi, co wynika z opisu nawiązującego do dimerowego izolatora Motta [H4], jednak silne pasmo około 9000  $\text{cm}^{-1}$  jest trudne do wyjaśnienia w ramach obowiązujących modeli. Jego obecność może być związana z dużym nieporządkiem w obrębie „kieszeni anionowych” w tym materiale, wynikającym z dużej liczby wiązań wodorowych z grupami etylenowymi BEDT-TTF (rys. 22). W odróżnieniu od soli  $\beta''\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{SF}_5\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3$ , aniony w soli nadprzewodzącej  $\beta''\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{SF}_5\text{CH}_2\text{CF}_2\text{SO}_3$  są uporządkowane. Sól  $\beta''\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{SF}_5\text{CHFSO}_3$ , która ma własności optyczne bardzo podobne do nadprzewodnika, również charakteryzuje się uporządkowaną „kieszenią anionową”, chociaż w jej przypadku anion zastosowany w syntezie

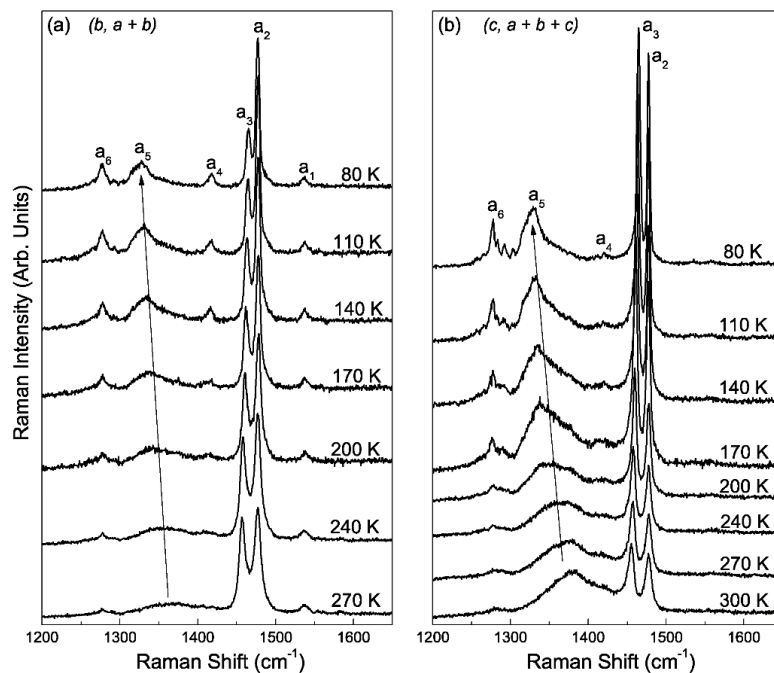
materiału jest znacznie mniejszy niż w innych materiałach tej grupy. Zatem we wnioskach z naszych badań sugerujemy, że przyczyną lokalizacji ładunku w soli  $\beta''$ -(BEDT-TTF) $_2$ SF $_5$ CHFCF $_2$ SO $_3$  jest nieporządek strukturalny w obrębie „kieszeni anionowej” [H5].



Rysunek 23: Widma odbiciowe (po lewej) oraz przewodnictwa optycznego (po prawej) soli  $\beta''$ -(BEDT-TTF) $_2$ SF $_5$ RSO $_3$ , gdzie R = CH $_2$ CF $_2$ , CHFCF $_2$ , CHF, zmierzone w temperaturze pokojowej [H5].

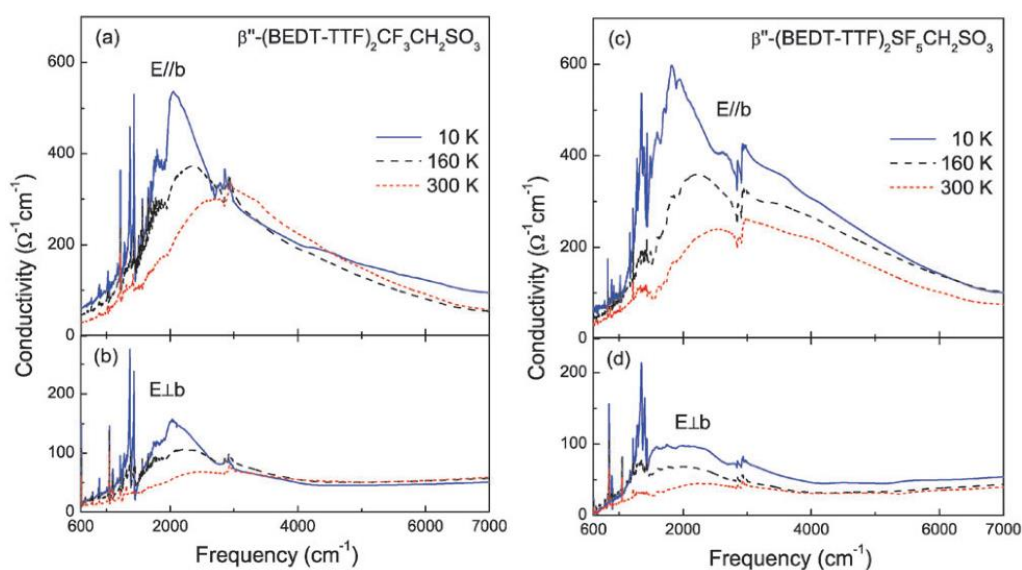
### Sole $\beta''$ -(BEDT-TTF) $_2$ RCH $_2$ SO $_3$ , gdzie R = SF $_5$ , CF $_3$ : uporządkowanie ładunku

Izostrukturalne sole  $\beta''$ -(BEDT-TTF) $_2$ RCH $_2$ SO $_3$ , pomimo nominalnie podobnej struktury, znacznie się różnią od rodziny soli opisanej w poprzednim podrozdziale. Aniony w tych materiałach są zdimeryzowane za pomocą wiązań wodorowych [H6]. W warstwie przewodzącej występują dwie krystalicznie niezależne molekuly A i B, które tworzą wstęgi powiązane oddziaływaniami (rys. 12), a pomiary długości wiązań pokazały, że ładunki na molekulach A i B znacznie się różnią. Oba materiały wykazują własności półprzewodnikowe w całym zakresie temperatur. Aby scharakteryzować własności optyczne soli  $\beta''$ -(BEDT-TTF) $_2$ RCH $_2$ SO $_3$  oraz wyjaśnić przyczyny lokalizacji ładunku, zbadaliśmy widma odbiciowe w podczerwieni oraz widma Ramana w zależności od temperatury [H6].



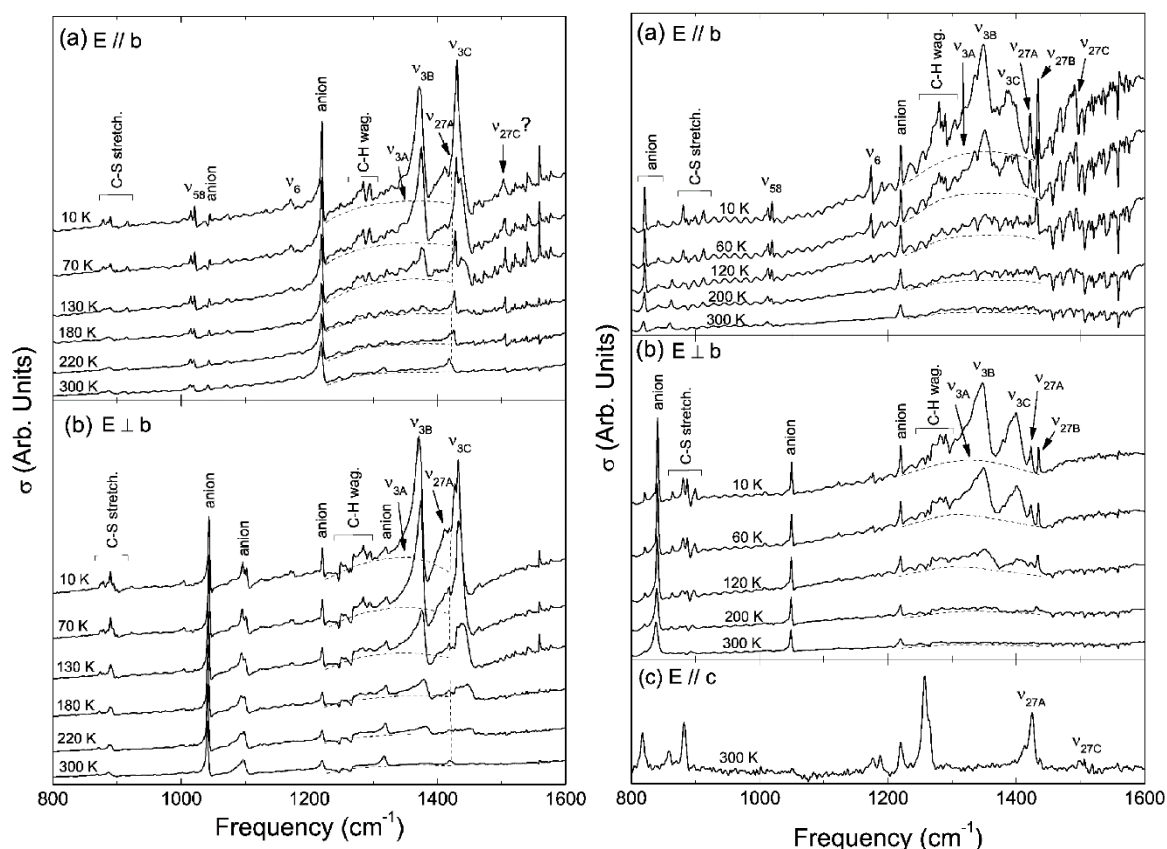
Rysunek 24: Widma Ramana soli  $\beta''\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{CF}_3\text{CH}_2\text{SO}_3$  wzdłuż osi  $b$  (a) i  $c$  (b) [H6].

Na rysunku 24 pokazano widma Ramana soli  $\beta''\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{CF}_3\text{CH}_2\text{SO}_3$  w funkcji temperatury. Obecność rozszczepionego modu  $\nu_2$  (pasma  $a_1$  i  $a_2$ ) świadczy o tym, że w materiale w całym zakresie temperatur są obecne różne naładowane molekuly BEDT-TTF. Ładunki oszacowane na podstawie rozszczepienia pasma  $\nu_2$  wynoszą 0.2 i 0.8 $e$ , co zgadza się z wartościami obliczonymi na podstawie długości wiązań. Ciekawą własnością zaobserwowaną w widmach Ramana jest silne pasmo oznaczone jako  $a_5$ , które przesuwa się w stronę niższych częstotliwości wraz z obniżaniem temperatury. Jest to składowa modu  $\nu_3$  silnie zaburzona przez sprzężenie EMV, zazwyczaj widoczna jedynie w widmach w podczerwieni. Jej obecność świadczy o występowaniu w strukturze niesymetrycznie naładowanych dimerów BEDT-TTF [89].



Rysunek 25: Widma przewodnictwa optycznego w świetle spolaryzowanym soli  $\beta''\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{CF}_3\text{CH}_2\text{SO}_3$  (a,b) oraz  $\beta''\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{SF}_5\text{CH}_2\text{SO}_3$  (c,d) [H6].

Widma przewodnictwa optycznego dla wybranych temperatur przedstawia rysunek 25. Wskazują one na kwazidwuwymiarowy charakter oddziaływań w badanych solach. W obu materiałach obserwuje się dość szerokie, asymetryczne pasmo elektronowe w okolicach  $2000\text{ cm}^{-1}$ . Zwiększa ono intensywność podczas obniżania temperatury, a przy tym coraz wyraźniej zaznaczona jest krawędź od strony niskich częstotliwości, która świadczy o obecności przerwy energetycznej. Bardzo charakterystyczne są widma oscylacyjne soli  $\beta''$ -(BEDT-TTF) $_2$ CF $_3$ CH $_2$ SO $_3$  i  $\beta''$ -(BEDT-TTF) $_2$ SF $_5$ CH $_2$ SO $_3$  (rys. 26). W temperaturze pokojowej obserwuje się w ich przypadku nieliczne, słabe pasma związane głównie z drganiami anionów. Wraz z obniżaniem temperatury stopniowo w widmach ujawniają się bardzo silne pasma drgań BEDT-TTF uaktywnionych w wyniku sprzężenia EMV (pasma wibronowe). Najbardziej charakterystyczne są dwie składowe modu  $\nu_3$ , które świadczą o obecności w materiale różnie naładowanych molekuł donora, a także o obniżeniu symetrii układu. Tego rodzaju widmo może świadczyć o występowaniu w strukturze symetrycznych tetramerów zbudowanych z dwóch niesymetrycznych dimerów [90]. Pojawienie się w widmach pasm wibronowych świadczy również o postępującej dimeryzacji. Dimeryzacja w solach  $\beta''$ -(BEDT-TTF) $_2$ RCH $_2$ SO $_3$  jest co prawda obecna w warstwie anionowej w całym zakresie temperatur, tym niemniej w warstwie przewodzącej pojawia się około 150 K, w której to temperaturze porządkują się grupy etylenowe molekuł donora.



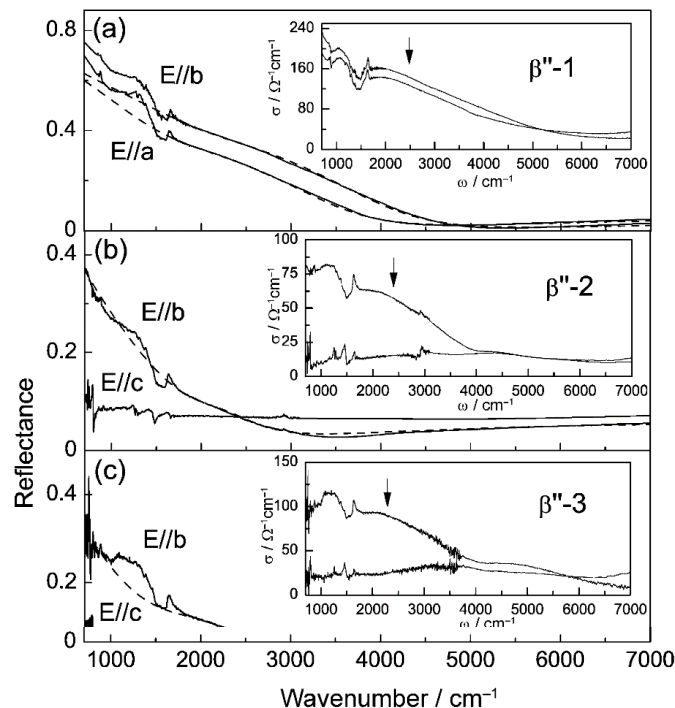
Rysunek 26: Widma oscylacyjne w podczerwieni w funkcji temperatury dla soli  $\beta''$ -(BEDT-TTF) $_2$ CF $_3$ CH $_2$ SO $_3$  (po lewej) oraz  $\beta''$ -(BEDT-TTF) $_2$ SF $_5$ CH $_2$ SO $_3$  (po prawej) [H6].

Na rysunku 26 pokazano również widmo IR soli  $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>SF<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> zmierzone w polaryzacji prostopadłej do płaszczyzny przewodzącej, która to konfiguracja umożliwia zbadanie pasma  $\nu_{27}$  (rys. 26, na dole po prawej). W naszym przypadku obserwacja składowych drgania  $\nu_{27}$  umożliwiła wyznaczenie ładunków zlokalizowanych na molekułach A i B, odpowiednio 0.3 i 0.7*e*. W podsumowaniu niniejszego projektu sugerujemy, że dimeryzacja w solach  $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> i  $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>SF<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> pojawia się przy współdziale wiązań wodorowych pomiędzy anionami, oraz pomiędzy anionami a grupami etylenowymi molekuł BEDT-TTF.

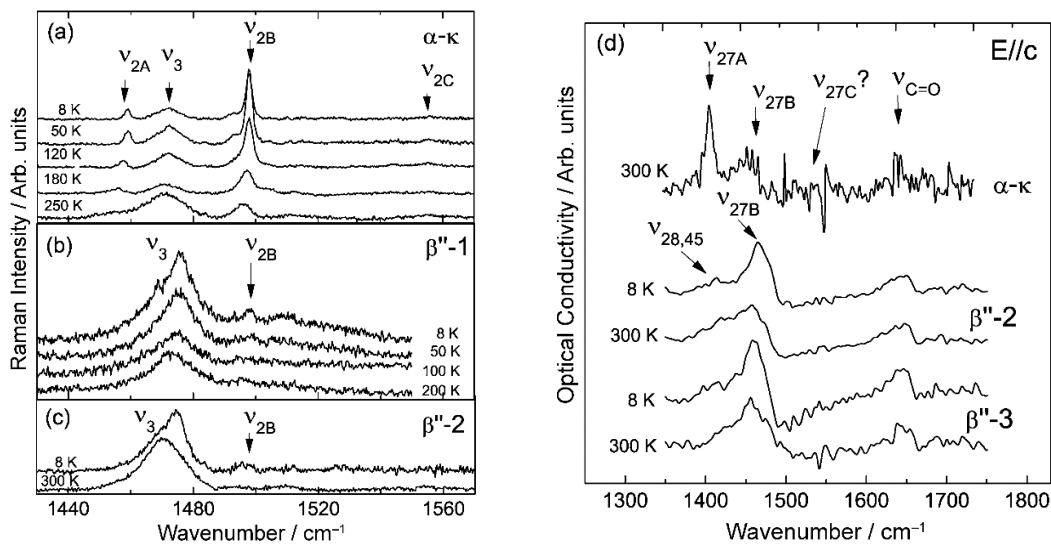
### Sole $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>[(H<sub>3</sub>O)Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]·Y: fluktuacje rozkładu ładunku

Sole  $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>[(H<sub>3</sub>O)Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]·Y wpisują się w nurt poszukiwań nowych organicznych układów skorelowanych, które mogłyby wykazywać nadprzewodnictwo przy współdziale fluktuacji ładunku [14]. Do tej pory uzyskano szereg materiałów krystalizujących w fazie  $\beta''$ , a więc niezdimeryzowanych, które wykazują niejednorodny rozkład ładunku na granicy nadprzewodnictwa, fazy metalicznej i izolatorowej [90,91]. Sole  $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>[(H<sub>3</sub>O)Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]·Y są unikalne z jeszcze jednego powodu. Specyficzna struktura materiału wprowadza pomiędzy rozpuszczalnikiem a molekułami donora dodatkowe oddziaływania typu słabe wiązanie wodorowe które mogą wpłynąć na proces porządkowania się grup etylenowych [67].

Jednym z materiałów badanych w ramach tego projektu była sól z bromobenzenem  $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>[(H<sub>3</sub>O)Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br (skrótowa nazwa  $\beta''$ -1), która wykazuje strukturalne przejście fazowe w temperaturze 160–200 K oraz nadprzewodnictwo w pobliżu 4 K [67]. Ponadto badania metodą spektroskopii tunelowej sugerują obecność mieszanego stanu nadprzewodząco-izolatorowego w niskiej temperaturze w tym materiale [94]. Pozostałe dwie sole, zawierające mieszaniny benzonitrylu z bromobenzenem i fluorobenzenem:  $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>[(H<sub>3</sub>O)Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]·(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN)<sub>0.17</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br)<sub>0.83</sub> ( $\beta''$ -2) i  $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>[(H<sub>3</sub>O)Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]·(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN)<sub>0.4</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>F)<sub>0.6</sub> ( $\beta''$ -3), również wykazują nadprzewodnictwo i strukturalne przejście fazowe w podobnych zakresach temperatur [68,72]. Niektóre wyniki, które znalazły się w pracy [H7] zostały porównane z solą  $\alpha$ -“pseudo- $\kappa$ ”-(BEDT-TTF)<sub>4</sub>[(H<sub>3</sub>O)Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> ( $\alpha$ - $\kappa$ ), która wykazuje własności metaliczne w całym zakresie temperatur [95]. Widma odbiciowe soli  $\beta''$ -1,  $\beta''$ -2 i  $\beta''$ -3 w temperaturze pokojowej przedstawia rysunek 27. Widma są charakterystyczne dla metali organicznych. Obecność pasma przeniesienia ładunku w zakresie średniej podczerwieni ujawniono za pomocą dopasowania modelem Drudego-Lorentza (strzałka widoczna we wstawkach) [H7].



Rysunek 27: Widma odbiciowe oraz przewodnictwa optycznego (wstawki) w świetle spolaryzowanym w temperaturze pokojowej dla soli  $\beta''$ -(BEDT-TTF) $_4$ [(H $_3$ O)Fe(C $_2$ O $_4$ ) $_3$ ] $\cdot$ Y. Strzałka we wstawkach pokazuje położenie pasma elektronowego w średniej podczerwieni, dopasowanego za pomocą modelu Drudego-Lorentza [H7].

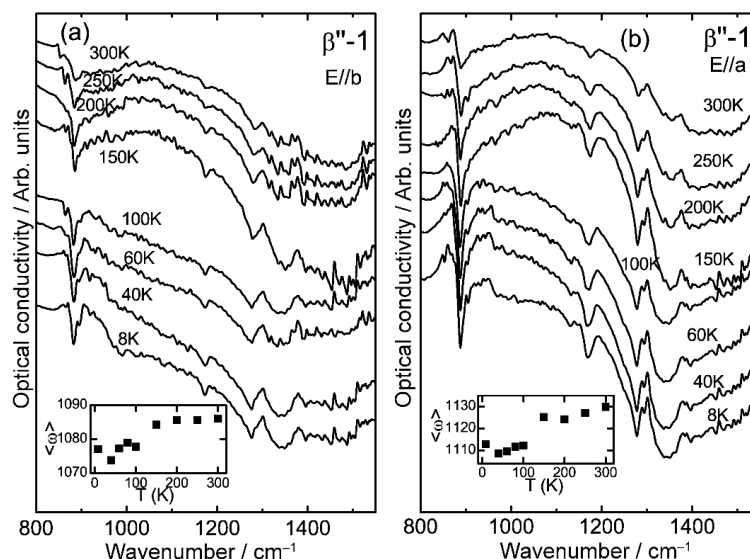


Rysunek 28: Widma oscylacyjne Ramana (a-c) oraz IR (d) dla soli  $\beta''$ -(BEDT-TTF) $_4$ [(H $_3$ O)Fe(C $_2$ O $_4$ ) $_3$ ] $\cdot$ Y oraz materiału referencyjnego, izolatora o strukturze  $\alpha$ -K, w zakresie drgań  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ , i  $\nu_{27}$  [H7].

Pomiar widm Ramana w zakresie częstości pasma  $\nu_2$ , który zaplanowaliśmy w ramach tego projektu, miał na celu poszukiwanie efektów związanych z fluktuacjami ładunku. Wyniki uzyskane dla soli  $\beta''$ -1 i  $\beta''$ -2 pokazuje rysunek 28b,c. Jednocześnie prezentujemy widma przewodnictwa optycznego soli  $\beta''$ -2 i  $\beta''$ -3 (rys. 28d) spolaryzowane w kierunku prostym

do warstwy przewodzącej, w zakresie drgania  $\nu_{27}$  wykazującego silną zależność od ładunku [H7]. Badane przez nas sole  $\beta''$  charakteryzują się pasmem przewodnictwa wypełnionym w  $\frac{1}{4}$  i średnim ładunkiem  $0.5e$ , ale są słabo zdimeryzowane, co często koreluje z występowaniem fluktuacji ładunku. Pasma odpowiednich drgań, które umożliwiają wyznaczenie ładunku, charakterystyczne dla molekuł z ładunkiem  $0.5e$  oznaczono jako  $\nu_{2B}$  w widmie Ramana i  $\nu_{27B}$  w widmie przewodnictwa optycznego. Nietrudno zauważyć, że w obu przypadkach pasma są znacząco poszerzone, a więc nasuwa się wniosek, że w badanych solach mamy do czynienia z fluktuacjami ładunku. Analiza szerokości modu  $\nu_2$  pozwoliła oszacować amplitudę fluktuacji ładunku na  $\Delta\rho = 0.04$  w przypadku soli  $\beta''$ -1 i  $\beta''$ -2 [H7].

Inny ciekawy efekt zaobserwowano dla soli  $\beta''$ -1 w widmach przewodnictwa optycznego w funkcji temperatury, w zakresie częstości silnego pasma  $\nu_3$  uaktywnionego w wyniku sprzężenia EMV (rys. 29). Parametr nazywany środkiem gęstości spektralnej w funkcji temperatury (wstawki na rys. 29), wykazuje znaczące przesunięcie w okolicach 150 K. Zachowanie takie sugeruje, że w badanym materiale mamy do czynienia z przejściem do mieszanej fazy metal/izolator w tej temperaturze [H7].



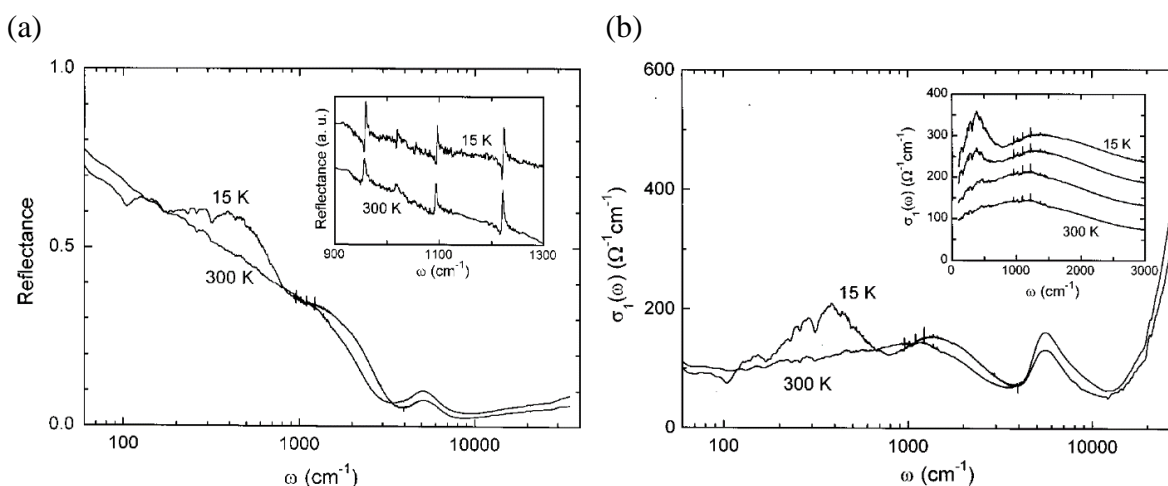
Rysunek 29: Widma przewodnictwa optycznego w świetle spolaryzowanym soli  $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>[(H<sub>3</sub>O)Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br, w zakresie drgania  $\nu_3$ . Wstawki pokazują przesunięcie środka gęstości spektralnej  $\langle\omega\rangle$  w zależności od temperatury [H7].

Nasze badania zawarte w pracy [H7] zostały wyróżnione jako artykuł z okładki w czasopiśmie ChemPhysChem.

### c. LOKALIZACJA ŁADUNKU W SOLACH Z CHIRALNYMI MOLEKUŁAMI DONORA [H8-H10]

#### Lokalizacja ładunku w soli $\tau$ -(EDO-(S,S)-DMEDT-TTF)<sub>2</sub>(AuBr<sub>2</sub>)(AuBr<sub>2</sub>)<sub>y</sub>

Przeprowadzone przez nas pomiary widm odbiciowych soli  $\tau$ -(EDO-(S,S)-DMEDT-TTF)<sub>2</sub>(AuBr<sub>2</sub>)(AuBr<sub>2</sub>)<sub>y</sub> miały na celu wyjaśnienie lokalizacji ładunku obserwowanej w tym metalu organicznym w niskiej temperaturze w badaniach przewodności stałoprądowej [76] oraz magnetooporu [77]. Specyficzna struktura materiału umożliwiła pomiar w świetle niespolaryzowanym, ponieważ widma odbiciowe mierzone od najlepiej wykształconej ściany, która jest równoległa do płaszczyzny przewodzącej, nie wykazują zależności od polaryzacji. Zmierzone widma odbiciowe oraz obliczone za pomocą analizy Kramersa-Kroniga widma przewodnictwa optycznego przedstawia rysunek 30 [H8]. Widma odbiciowe są charakterystyczne dla metalu organicznego, jednak nie obserwuje się wyraźnej krawędzi plazmowej. W widmach przewodnictwa optycznego w temperaturze pokojowej obserwuje się pasma elektronowe przy częstościach 1000 i 5500 cm<sup>-1</sup>, przy czym bardzo szerokie pasmo 1000 cm<sup>-1</sup> rozszczepia się przy obniżaniu temperatury na dwie składowe, 350 i 1100 cm<sup>-1</sup>. Obserwowane zmiany przebiegają stopniowo w całym badanym zakresie temperatur. W dyskusji zaobserwowanych własności optycznej posłużyliśmy się interpretacją uwzględniającą model Hubbarda [37]. Na jej podstawie powiązaliśmy rozszczepienie pasma elektronowego 1000 cm<sup>-1</sup> z lokalizacją ładunku. W istocie, podobny efekt lokalizacji elektronów w postaci rozszczepienia pasma elektronowego w niskiej częstości był obserwowany eksperymentalnie i badany teoretycznie w późniejszych badaniach modelowego izolatora dimerowego Motta [96].



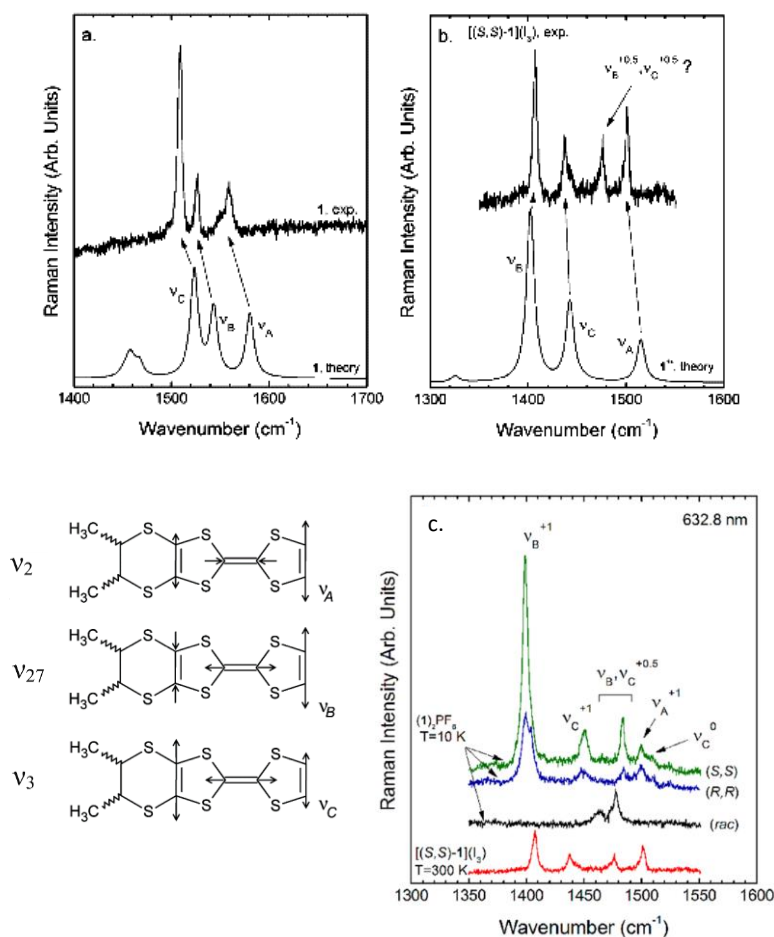
Rysunek 30: Widma odbiciowe (a) oraz przewodnictwa optycznego (b) dla soli  $\tau$ -(EDO-(S,S)-DMEDT-TTF)<sub>2</sub>(AuBr<sub>2</sub>)(AuBr<sub>2</sub>)<sub>y</sub> w funkcji temperatury [H8].

#### Chiralne sole DM-EDT-TTF: fluktuacje rozkładu ładunku

Badana przez nas rodzina chiralnych soli DM-EDT-TTF została zaprojektowana i zsyntetyzowana na drodze kontrolowanego wprowadzania chiralności do materiałów

molekularnych. Racemiczna sól  $(\text{rac-DM-EDT-TTF})_2\text{PF}_6$  okazała się bardzo interesująca ze względu na słabo zdimeryzowaną strukturę warstwy przewodzącej przypominającą sole BEDT-TTF w fazie  $\beta$  [5]. Tego typu materiały są intensywnie badane ze względu na uporządkowanie ładunkowe lub fluktuacje ładunku w obrębie dimeru, a także dość często towarzyszącą temu zjawisku ferroelektryczność elektronową [97,98]. Tak więc w naszych badaniach poszukiwaliśmy stanów związanych z uporządkowaniem ładunku.

Molekuła DM-EDT-TTF jest niesymetryczną, chiralną pochodną tetratiafulwalenu, a więc występują w niej podwójne wiązania C=C, których drgania wykazują zależność częstości od ładunku (rys. 31). Aby wyznaczyć rozkład ładunku w solach  $((\text{S,S})\text{-DM-EDT-TTF})_2\text{PF}_6$ ,  $((\text{R,R})\text{-DM-EDT-TTF})_2\text{PF}_6$  oraz  $(\text{rac-DM-EDT-TTF})_2\text{PF}_6$ , przeprowadzono pomiary widm Ramana w zależności od temperatury z uwzględnieniem materiałów referencyjnych oraz obliczono teoretyczne widma Ramana molekuly DM-EDT-TTF za pomocą metod DFT (*Density Functional Theory*) [H9]. Wyniki pomiarów oraz obliczeń przedstawia rysunek 31.

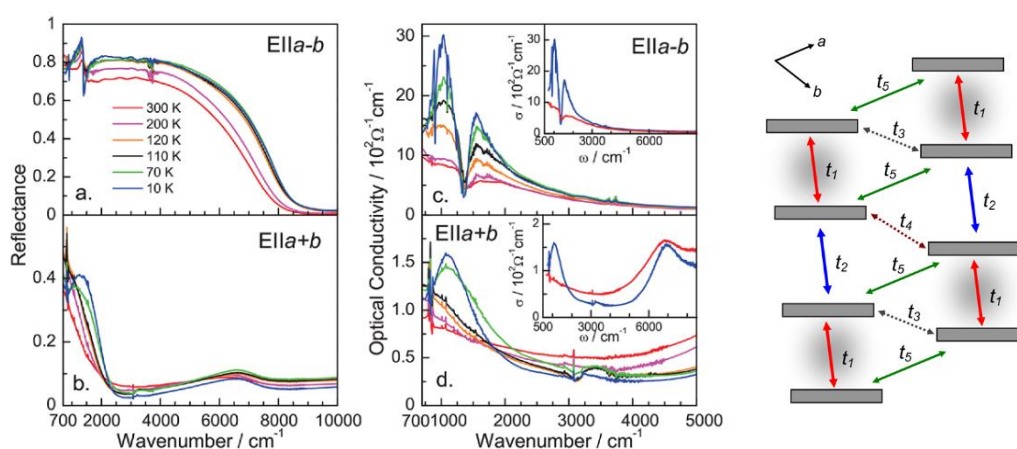


Rysunek 31: Eksperymentalne widma Ramana w zakresie częstości drgań rozciągających podwójnych wiązań C=C dla molekuly neutralnej DM-EDT-TTF<sup>0</sup> (a) oraz soli jodowej  $((\text{S,S})\text{-DM-EDT-TTF})\text{I}_3$ , w której występują jony DM-EDT-TTF<sup>+1</sup> (b), wraz z odpowiednimi widmami teoretycznymi obliczonymi za pomocą metod DFT. (c) Widma Ramana soli  $((\text{S,S})\text{-DM-EDT-TTF})_2\text{PF}_6$  (S,S),  $((\text{R,R})\text{-DM-EDT-TTF})_2\text{PF}_6$  (R,R),  $(\text{rac-DM-EDT-TTF})_2\text{PF}_6$  (rac) oraz  $((\text{S,S})\text{-DM-EDT-TTF})\text{I}_3$ . Z lewej strony na dole pokazano mody rozciągające C=C (z oznaczeniami wg prac [H9] i [H10]) [H9].

Na podstawie zaobserwowanych pasm drgania będącego odpowiednikiem modu  $\nu_2$  w molekuł BEDT-TTF oraz obliczeń teoretycznych stwierdzono, że obie sole z molekułami donora o jednorodnej chiralności są izolatorami z uporządkowaniem ładunku w całym zakresie temperatur. W widmach racemicznej soli  $(\text{rac-DM-EDT-TTF})_2\text{PF}_6$  obserwujemy pojedyncze poszerzone pasmo  $\nu_2$  z maksimum w położeniu odpowiadającym ładunkowi  $0.5e$ .

W dalszych badaniach soli  $(\text{rac-DM-EDT-TTF})_2\text{PF}_6$ , która w temperaturze około 100 K wykazuje przejście metal izolator [H9], skupiliśmy się na pomiarach widm odbiciowych w podczerwieni oraz widm Ramana dla kilku linii wzbudzających w zależności od temperatury. Wyniki badań widm odbiciowych pokazuje rysunek 32 [H10]. Odpowiedź w podczerwieni jest charakterystyczna dla kwazijednowymiarowego metalu organicznego i wykazuje zgodność z obliczonymi na podstawie parametrów struktury całkami przeniesienia (rys. 32 po prawej, na podstawie [H9]) oraz strukturą pasmową [H9]. Kształt widm przewodnictwa optycznego oraz ich silna zależność od temperatury świadczą o tym, że mamy do czynienia z dimerowym izolatorem Motta, słabo zdimeryzowanym w kierunku kolumn molekuł donora i silnie zdimeryzowanym w kierunku prostopadłym do niego.

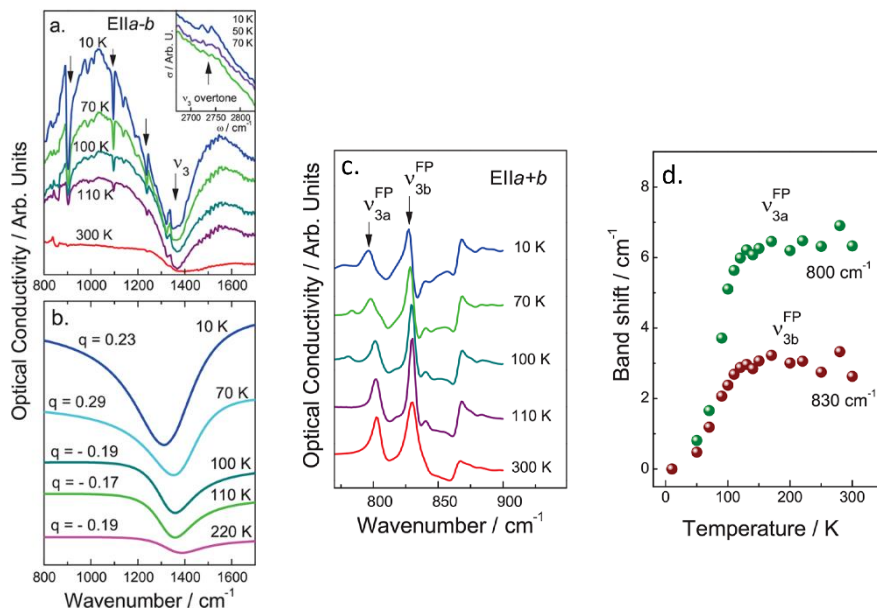
Analiza zależności widm przewodnictwa optycznego od temperatury w zakresie częstości oscylacyjnych ujawniła aktywację pasm wibronowych poniżej temperatury przejścia fazowego około 110 K (rys. 33a). W zakresie częstości  $2700\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$  w tym samym zakresie temperatur zaobserwowano również aktywację nadtonu drgania  $\nu_3$ , którego pojawienie się jest związane ze stanami typu uporządkowanie ładunkowe [99].



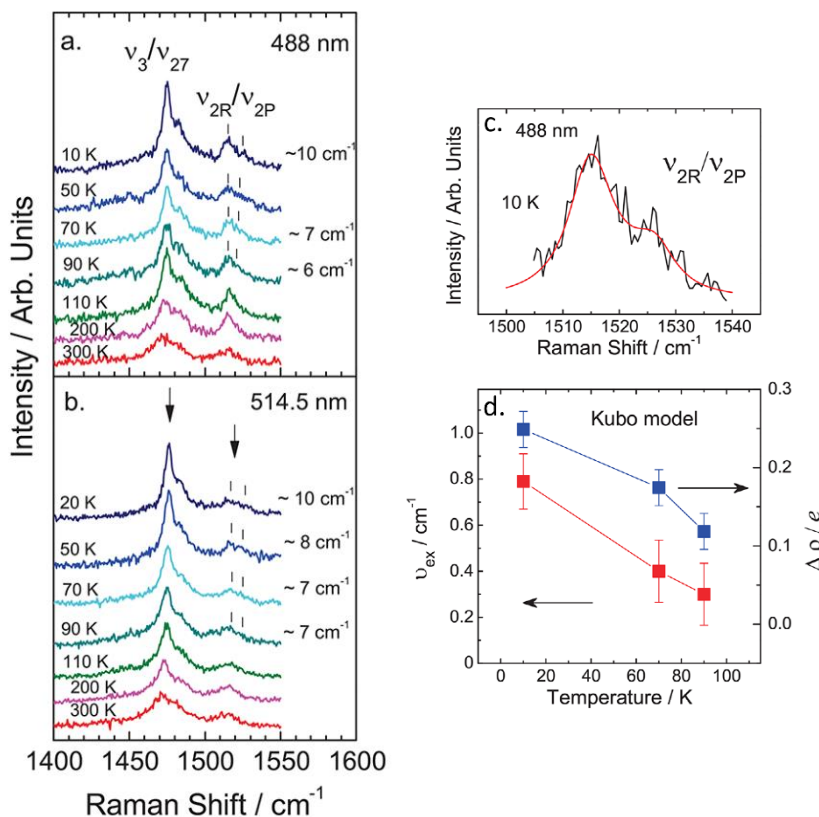
Rysunek 32: Widma odbiciowe (a, b) i widma przewodnictwa optycznego (c, d) soli  $(\text{rac-DM-EDT-TTF})_2\text{PF}_6$  w funkcji temperatury. Po prawej stronie pokazano ułożenie i wzajemne oddziaływania molekuł w warstwie przewodzącej (na podstawie [H9]); dimery oznaczono szarym kolorem, symbole  $t_1$  i  $t_2$  oznaczają całki przeniesienia w obrębie stosu,  $t_5$  - największą całkę przeniesienia pomiędzy stosami,  $t_2/t_1 \approx 0.8$ ,  $t_5/t_1 \approx 0.1$  [H10].

Kształt widma w zakresie częstości najsilniejszego modu  $\nu_3$  przeanalizowano przy wykorzystaniu modelu Fano (rys. 33b) [H10]. W zakresie temperatur poniżej przejścia fazowego zaobserwowano również wyraźne przesunięcie pasm oscylacyjnych drgań rozciągających wiązań P-F w anionie  $\text{PF}_6$  w stronę niższych częstości, co świadczy o istotnej zmianie w podsiatce anionowej (rys. 33c,d). Zmiana ta wpływa na oddziaływania typu wiązanie

wodorowe pomiędzy warstwą anionów a warstwą przewodzącą, które występują w tym materiale [H9].



Rysunek 33: (a) Widma przewodnictwa optycznego w funkcji temperatury w zakresie częstości drgania  $\nu_3$  dla soli (rac-DM-EDT-TTF) $_2$ PF $_6$ ; (b) odpowiednie widma obliczone przy wykorzystaniu modelu Fano. (c) widma przewodnictwa optycznego w zakresie drgań rozciągających anionu PF $_6$ . (d) przesunięcie składowych drgania rozciągającego wiązań P-F anionu w funkcji temperatury. [H10].



Rysunek 34: Widma Ramana soli (rac-DM-EDT-TTF) $_2$ PF $_6$  w funkcji temperatury, zmierzone z wykorzystaniem linii lasera 488 nm (a) oraz 514.5 nm (b), wraz z wynikami modelowania składowych wrażliwego na ładunek zlokalizowany na molekułe modu  $\nu_2$  (c) za pomocą modelu Kubo (d) [H10].

Na rysunku 34 przedstawiono wyniki badań widm Ramana przeprowadzonych z wykorzystaniem wzbudzających linii lasera 488 nm (a) i 514.5 nm (b). W widmach zaobserwowano dwa stosunkowo szerokie pasma przy częstościach 1475 oraz 1520  $\text{cm}^{-1}$ . Pierwsze z nich zawiera w sobie drgania  $\nu_3$  i  $\nu_{27}$  molekuly DM-EDT-TTF, których częstość nie zależy w sposób prosty od ładunku. Do wyznaczenia rozkładu ładunku w soli (rac-DM-EDT-TTF) $_2$ PF $_6$  wykorzystano drugie pasmo – drganie  $\nu_2$ , wyraźnie poszerzone i niesymetryczne poniżej temperatury przejścia fazowego (rys. 34a,b). Przez analogię z molekułą BEDT-TTF założono, że drganie  $\nu_2$  charakteryzuje się liniową zależnością częstości od ładunku. Poszerzony kształt modu (rys. 34c) zinterpretowano za pomocą modelu Kubo, który umożliwił oszacowanie amplitudy fluktuacji ładunku  $\Delta\rho \approx 0.25e$  w temperaturze 10 K (rys. 34d).

W podsumowaniu, wyniki badań widm odbiciowych dla soli (rac-DM-EDT-TTF) $_2$ PF $_6$  porównano z podobnymi własnościami optycznymi soli  $\beta$ -(meso-DMBEDT-TTF) $_2$ PF $_6$  [100], która jest nadprzewodnikiem w warunkach podwyższonego ciśnienia [101]. Poprzez analogię zasugerowano związek fluktuacji ładunku w soli (rac-DM-EDT-TTF) $_2$ PF $_6$  z oszacowanymi wartościami oddziaływań Coulomba  $V$  w warstwie przewodzącej [H10]. W przypadku wielu przewodników organicznych o strukturze warstwowej, oddziaływania te są bardziej jednorodne w warstwie przewodzącej niż całki przeniesienia, a ich rozkład silnie wpływa na stabilizację określonego uporządkowania ładunkowego [42].

## 4.6 PODSUMOWANIE

Zastosowanie metod spektroskopii ciała stałego do badań wybranych przewodników organicznych, zwłaszcza spektroskopii odbiciowej w zależności od temperatury i pola magnetycznego oraz spektroskopii Ramana w zależności od temperatury, umożliwiło realizację założonych celów rozprawy habilitacyjnej. Wszystkie one dotyczyły szeroko rozumianych kwestii lokalizacji ładunku oraz parowania elektronów w stanie nadprzewodzącym w kwazidwuwymiarowych przewodnikach organicznych. Do najważniejszych osiągnięć rozprawy zaliczam

- **Przeprowadzenie unikalnych badań w polu magnetycznym pasm oscylacyjnych w nadprzewodnikach organicznych  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2$ X**

Zidentyfikowano pasma oscylacyjne, których natężenie zmienia się przy przejściu od stanu nadprzewodzącego zmierzonego w polu zerowym, do stanu normalnego, pod działaniem pola magnetycznego. Zauważono, że natężenia integralne pasm oscylacyjnych uaktywnionych w wyniku sprzężenia z przeniesieniem ładunku stopniowo maleją wraz ze wzrostem pola magnetycznego, przy czym zmiana charakteru zależności od pola magnetycznego jest wyraźnie skorelowana z wartością pola krytycznego dla badanego materiału. W badaniach próbek z podstawieniami izotopowymi nie zaobserwowano różnic, które można by powiązać z efektem izotopowym. Uzyskane wyniki sugerują, że zmiany w natężeniach pasm uaktywnionych w wyniku sprzężenia elektron-drganie wewnątrzcząsteczkowe są związane ze zmianą struktury elektronowej.

- Wykazanie związku lokalizacji ładunku zaobserwowanej w badaniach własności optycznych soli  $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>SF<sub>5</sub>RSO<sub>3</sub>, gdzie R = CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, CHF, z obecnością nieporządku w obrębie „kieszeni anionowej”

Zbadano widma odbiciowe w funkcji temperatury dwóch materiałów izostrukturnalnych z nadprzewodnikiem  $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>SF<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, które nie wykazują nadprzewodnictwa w niskiej temperaturze. W przypadku soli  $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>SF<sub>5</sub>CHFCF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> wykazującej przejście metal-izolator stwierdzono, że odpowiedź optyczna w podczerwieni dramatycznie się różni od odpowiednich widm pozostałych dwóch materiałów tej rodziny. We wnioskach z badań zauważono, że w przypadku tego materiału liczne oddziaływania dyskretnego anionu z końcowymi grupami etylenowymi molekuł donora, mogą indukować pojawienie się znacznego nieporządku strukturalnego prowadzącego do lokalizacji elektronów w stanie izolatora. Pozostałe materiały tej grupy,  $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>SF<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> i  $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>SF<sub>5</sub>CHFSO<sub>3</sub>, mają uporządkowaną tzw. kieszeń anionową i wykazują własności metaliczne do niskich temperatur.

- Wyjaśnienie mechanizmu uporządkowania ładunkowego w solach  $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> oraz  $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>SF<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, związanego z dimeryzacją indukowaną obecnością wiązań wodorowych pomiędzy warstwami anionową i donorową

Przeprowadzono badania widm odbiciowych w podczerwieni w funkcji temperatury obydwu materiałów oraz pomiary widm Ramana soli  $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. Na podstawie widm Ramana oraz widm odbiciowych w podczerwieni wyznaczono ładunek zlokalizowany na molekułach donora w badanych materiałach. W widmach przewodnictwa optycznego zaobserwowano stopniową aktywację pasm drgań molekularnych sprzężonych z przeniesieniem ładunku w układzie zdimeryzowanym. We wnioskach z badań zasugerowano, że stabilizacja dimeryzacji warstwy donorowej w niskiej temperaturze jest powiązana z dimeryzacją podsieci anionowej, oddziałującej z warstwą przewodzącą za pomocą wiązań wodorowych.

- Odkrycie efektów związanych z fluktuacjami ładunku oraz stabilizacją stanu mieszanego metal/izolator w nadprzewodnikach organicznych  $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>[(H<sub>3</sub>O)Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]·Y

Przeprowadzono badania widm Ramana oraz widm przewodnictwa optycznego w podczerwieni trzech nadprzewodników organicznych, które wykazują własności metaliczne w badanym zakresie temperatur. Zarówno widma przewodnictwa optycznego jak i widma Ramana wykazały obecność poszerzonych pasm drgań, których częstotliwości zależą od rozkładu ładunku. Taki kształt sugeruje występowanie w badanych materiałach fluktuacji ładunku. Charakterystyczna zależność od temperatury widm przewodnictwa optycznego w zakresie drgania  $\nu_3$  sugeruje wystąpienie mieszanego stanu metal/izolator w niskich temperaturach poniżej 120 K.

- **Odkrycie fluktuacji rozkładu ładunku w soli (rac-DM-EDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> z chiralnymi molekułami donora**

Przeprowadzono pomiary widm odbiciowych w podczerwieni oraz widm Ramana w funkcji temperatury. Na podstawie widm odbiciowych wykazano, że sól (rac-DM-EDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> poniżej przejścia metal-izolator (MI) w okolicach 110 K jest dimerowym izolatorem Motta. Analiza pasm drgań rozciągających anionu w widmach w podczerwieni pokazała, że przejście MI jest związane ze znaczącą reorganizacją podsieci anionowej, która ze względu na obecność wiązań wodorowych utworzonych z warstwą przewodzącą, może wpływać na stabilizację określonego stanu podstawowego materiału. Na podstawie widm Ramana zmierzonych dla dwóch linii wzbudzających lasera zasugerowano, że w materiale tym w niskiej temperaturze występują fluktuacje ładunku.

## PODZIĘKOWANIA

Pragnę wyrazić moją wdzięczność profesorowi Romanowi Świetlikowi za okazane mi wsparcie merytoryczne oraz nieocenioną życzliwość i zaufanie.

Dziękuję wszystkim koleżankom i kolegom z Instytutu Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu, przede wszystkim z Zakładu Kryształów Molekularnych, za wszelką pomoc oraz miłą atmosferę w pracy. W szczególności dziękuję moim współpracownikom, Bolesławowi Barszczowi, Arkadiuszowi Frąckowiakowi oraz Krzysztofowi Ptaszyńskiemu.

W tym miejscu pragnę też wyrazić wdzięczność profesor Janice Musfeldt z University of Tennessee, za udzielone mi ogromne wsparcie podczas stażu w jej laboratorium, a także zainteresowanie mnie badaniami spektroskopowymi w polu magnetycznym oraz dalszą współpracę. Dziękuję moim współpracownikom, koleżankom i kolegom z grupy profesor Musfeldt, za życzliwą współpracę oraz wspólnie spędzone chwile.

Serdecznie dziękuję chemikom – twórcom materiałów do badań opisanych w niniejszej rozprawie: J. A. Schlueterowi, G. A. Mousdisowi, G. C. Papavassiliou, T. G. Prokhorovej oraz N. Avarvariemu.

Szczególnie chciałabym tu wspomnieć nieżyjącego profesora Andrzeja Graję, który zainteresował mnie tematyką niskowymiarowych przewodników organicznych oraz przez wiele lat udzielał mi wszechstronnej pomocy w mojej pracy badawczej.

Pragnę gorąco podziękować mojej rodzinie, Mężowi i Dzieciom, za ogromne wsparcie podczas całej mojej pracy naukowej oraz wiarę w moje siły.

## 4.7 LITERATURA

- [1] F. Sawano, I. Terasaki, H. Mori, T. Mori, M. Watanabe, N. Ikeda, Y. Nogami, Y. Noda, *Nature* 2005, **437**, 522.
- [2] W. Little, *Phys. Rev.* 1964, **134**, A1416–A1424.
- [3] D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault, and K. Bechgaard, *J. Phys. (Paris) Lett.* 1980, **41**, L95.
- [4] K. Bechgaard, K. Carneiro, F. B. Rasmussen, M. Olsen, G. Rindorf, C. S. Jacobsen, H. J. Pedersen, and J. C. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* 1981, **103**, 2440-2442.
- [5] H. Seo, C. Hotta, and H. Fukuyama, *Chem. Rev.* 2004, **104**, 5005.
- [6] M. Dressel, N. Drichko, *Chem. Rev.* 2004, **104**, 5689.
- [7] T. Mori, *Electronic Properties of Organic Conductors*, Springer-Verlag, Japan, 2016.
- [8] B. Powell, and R. H. McKenzie, *Phys.: Condens. Matter* 2006, **18**, R827.
- [9] A. M. Kini, U. Geiser, H. H. Wang, K. D. Carlson, J. M. Williams, W. K. Kwok, K. G. Vandervoort, J. E. Thompson, D. L. Stupka, D. Jung, and M.-H. Whangbo, *Inorg. Chem.* 1990, **29**, 2555.
- [10] M. Lang, F. Steglich, N. Toyota, and T. Sasaki, *Phys. Rev. B* 1994, **49**, 15227.
- [11] T. Yamamoto, H. M. Yamamoto, R. Kato, M. Uruichi, K. Yakushi, H. Akutsu, A. Sato-Akutsu, A. Kawamoto, S. S. Turner, and P. Day, *Phys. Rev. B* 2008, **77**, 205120.
- [12] S. Kaiser, M. Dressel, Y. Sun, A. Greco, J. A. Schlueter, G. L. Gard, N. Drichko, *Phys. Rev. Lett.* 2010, **105**, 206402.
- [13] K. Yakushi, *Crystals* 2012, **2**, 1291.
- [14] J. Merino, and R. H. McKenzie, *Phys. Rev. Lett.* 2001, **87**, 237002.
- [15] C. Hotta, *Phys. Rev. B* 2010, **82**, 241104.
- [16] H. Li, R. T. Clay, and S. Mazumdar, *J. Phys.: Condens. Matter* 2010, **22**, 272201.
- [17] S. Dayal, R. T. Clay, H. Li, and S. Mazumdar, *Phys. Rev. B* 2011, **83**, 245106.
- [18] T. Koretsune, and C. Hotta, *Phys. Rev. B* 2014, **89**, 045102.
- [19] K. Itoh, H. Itoh, M. Naka, S. Saito, I. Hosako, N. Yoneyama, S. Ishihara, T. Sasaki, S. Iwai, *Phys. Rev. Lett.* 2013, **110**, 106401.
- [20] S. Tomić, M. Dressel, *Rep. Prog. Phys.* 2015, **78**, 096501.
- [21] K. Yamamoto, S. Iwai, S. Boyoko, A. Kashiwazaki, F. Hiramatsu, C. Okabe, N. Nishi, K. Yakushi, *J. Phys. Soc. Jpn.* 2008, **77**, 074709.
- [22] S. Iguchi, S. Sasaki, N. Yoneyama, H. Taniguchi, T. Nishizaki, T. Sasaki, *Phys. Rev. B* 2013, **87**, 075107.
- [23] A. Pustogow, M. Bories, A. Löhle, R. Rösslhuber, E. Zhukova, B. Gorshunov, S. Tomić, J. A. Schlueter, R. Hübner, T. Hiramatsu, Y. Yoshida, G. Saito, R. Kato, T.-H. Lee, V. Dobrosavljević, S. Fratini, M. Dressel, *Nat. Mater.* 2018, **17**, 773.
- [24] M. Dressel, A. Pustogow, *J. Phys.: Condens. Matter* 2018, **30**, 203001.
- [25] N. Hassan, S. Cunningham, M. Mourigal, E. I. Zhilyaeva, S. A. Torunova, R. N. Lyubovskaya, J. A. Schlueter, N. Drichko, *Science* 2018, **360**, 1101.
- [26] T. Sasaki, *Crystals* 2012, **2**, 374.
- [27] M. Pinterić, D. R. Góngora, Ž. Rapljenović, T. Ivek, M. Čulo, B. Korin-Hamzić, O. Milat, B. Gumhalter, P. Lazić, M. S. Alonso, W. Li, A. Pustogow, G. G. Lesseux, M. Dressel, and S. Tomić, *Crystals* 2018, **8**, 190.

- [28] E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. J. Gómez-García, V. Laukhin, *Nature* 2000, **408**, 447.
- [29] E. Coronado, P. Day, *Chem. Rev.* 2004, **104**, 5419.
- [30] E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, *J. Mater. Chem.* 2005, **15**, 66.
- [31] N. Avarvari, J. D. Wallis, *J. Mater. Chem.* 2009, **19**, 4061–4076.
- [32] J. Hubbard, *P Roy. Soc. A-Math Phy.* 1963, **276**, 238–257.
- [33] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, *Rev. Mod. Phys.* 1998, **70**, 1039–1263.
- [34] H. Seo and H. Fukuyama, *J. Phys. Soc. Jpn* 1997, **66**, 1249–1252.
- [35] T. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn* 2000, **73**, 2243–2253.
- [36] A. C. Jacko, H. Feldner, E. Rose, F. Lissner, M. Dressel, R. Valenti, and H. O. Jeschke, *Phys. Rev. B* 2013, **87**, 155139.
- [37] M. J. Rozenberg, G. Kotliar, H. Kajueter, G. A. Thomas, D. H. Rapkine, J. M. Honig, and P. Metcalf, *Phys. Rev. Lett.* 1995, **75**, 105.
- [38] D. Faltermeier, J. Barz, M. Dumm, M. Dressel, N. Drichko, B. Petrov, V. Semkin, R. Vlasova, C. Mézière, and P. Batail, *Phys. Rev. B* 2007, **76**, 165113.
- [39] J. Ferber, K. H. O. Jeschke, and R. Valenti, *Phys. Rev. B* 2014, **89**, 205106.
- [40] K. Hashimoto, R. Kobayashi, H. Okamura, H. Taniguchi, Y. Ikemoto, T. Moriwaki, S. Iguchi, M. Naka, S. Ishihara, and T. Sasaki, *Phys. Rev. B* 2015, **92**, 085149.
- [41] H. Tajima, S. Kyoden, H. Mori, and S. Tanaka, *Phys. Rev. B* 2000, **62**, 9378.
- [42] T. Mori, *Phys. Rev. B* 2016, **93**, 245104.
- [43] M. Dressel, N. Drichko, J. A. Schlueter, and J. Merino, *Phys. Rev. Lett.* 2003, **90**, 167002.
- [44] S. Kaiser, M. Dressel, Y. Sun, A. Greco, J. A. Schlueter, G. L. Gard, and N. Drichko, *Phys. Rev. Lett.* 2010, **105**, 206402.
- [45] A. Girlando, M. Masino, A. Brillante, R. G. Della Valle, and E. Venuti, *Phys. Rev. B* 2002, **66**, 100507.
- [46] M. J. Rice, *Solid State Commun.* 1979, **31**, 93–98.
- [47] V. M. Yartsev, A. Graja, *Int. J. Mod. Phys.* 1998, **12**, 1643–1672.
- [48] P. Guionneau, C. Kepert, G. Bravic, D. Chasseau, M. Truter, M. Kurmoo, and P. Day, *Synth. Met.* 1997, **86**, 1973.
- [49] A. A. Bardin, nieopublikowane wyniki, 2015.
- [50] A. Girlando, M. Masino, J. A. Schlueter, N. Drichko, S. Kaiser, and M. Dressel, *Phys. Rev. B* 2014, **89**, 174503.
- [51] R. Kubo, *Advances in Chemical Physics: Correlation Effects in Atoms and Molecules*, Vol. 14, John Wiley and Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 1969.
- [52] M. E. Kozlov, K. I. Pokhodnia, A. A. Yurchenko, *Spectrochim. Acta Part A* 1989, **45**, 437–444.
- [53] J. E. Eldridge, C. C. Homes, J. M. Williams, A. M. Kini, H. H. Wang, *Spectrochim. Acta Part A* 1995, **51**, 947–960.
- [54] T. Yamamoto, M. Uruichi, K. Yamamoto, K. Yakushi, A. Kawamoto, H. Taniguchi, *J. Phys. Chem. B* 2005, **109**, 15226–15235.
- [55] R. Świetlik, N. D. Kushch, L. A. Kushch, E. B. Yagubskii, *Phys. Status Solidi B* 1994, **181**, 499–507.

- [56] R. Świetlik, C. Garrigou-Lagrange, *Synth. Met.* 1993, **55–57**, 2217–2221.
- [57] H. Urayama, H. Yamochi, G. Saito, K. Nozawa, T. Sugano, M. Kinoshita, S. Sato, K. Oshima, A. Kawamoto, J. Tanaka, *Chem. Lett.* 1988, **17**, 55.
- [58] J. M. Williams, A. M. Kini, H. H. Wang, K. D. Carlson, U. Geiser, L. K. Montgomery, G. J. Pyrka, D. M. Watkins, J. M. Kommers, S. J. Boryshuk, A. V. S. Crouch, W. K. Kwok, J. E. Schirber, D. L. Overmyer, D. Jung, M.-H. Whangbo, *Inorg. Chem.* 1990, **29**, 3272.
- [59] T. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1998, **71**, 2509–2526.
- [60] T. Yamamoto, M. Uruichi, K. Yakushi, A. Kawamoto, *Phys. Rev. B* 2006, **73**, 125116.
- [61] B. H. Ward, J. A. Schlueter, U. Geiser, H. H. Wang, E. Morales, J. P. Parakka, S. Y. Thomas, J. M. Williams, P. G. Nixon, R. W. Winter, G. L. Gard, H.-J. Koo, and M.-H. Whangbo, *Chem. Mater.* 2000, **12**, 343.
- [62] J. A. Schlueter, B. H. Ward, U. Geiser, H. H. Wang, A. M. Kini, J. P. Parakka, E. Morales, H.-J. Koo, M.-H. Whangbo, R. W. Winter, J. Mohtasham and G. L. Gard, *J. Mater. Chem.* 2001, **11**, 2008.
- [63] U. Geiser, J. A. Schlueter, H. H. Wang, A. M. Kini, J. M. Williams, P. P. Sche, H. I. Zakowicz, M. L. Vanzile, J. D. Dudek, P. G. Nixon, R. W. Winter, G. L. Gard, J. Ren, and M.-H. Whangbo, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, **118**, 9996.
- [64] M. Kurmoo, A. W. Graham, P. Day, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, J. L. Caulfield, J. Singleton, F. L. Pratt, W. Hayes, L. Ducasse, P. Guionneau, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, **117**, 12209.
- [65] S. S. Turner, P. Day, K. M. A. Malik, M. B. Hursthouse, S. J. Teat, E. J. MacLean, L. Martin, S. A. French, *Inorg. Chem.* 1999, **38**, 3543.
- [66] H. Akutsu, A. Akutsu-Sato, S. S. Turner, D. Le Pevelen, P. Day, V. Laukhin, A.-K. Klehe, J. Singleton, D. A. Tocher, M. R. Probert, J. A. K. Howard, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, **124**, 12430.
- [67] E. Coronado, S. Curreli, C. Giménez-Saiz, J. Gómez-García, *J. Mater. Chem.* 2005, **15**, 1429.
- [68] T. G. Prokhorova, L. I. Buravov, E. B. Yagubskii, L. V. Zorina, S. S. Khasanov, S. V. Simonov, R. P. Shibaeva, A. V. Korobenko, V. N. Zverev, *CrystEngComm* 2011, **13**, 537.
- [69] T. G. Prokhorova, S. S. Khasanov, L. V. Zorina, L. I. Buravov, V. A. Tkacheva, A. A. Baskakov, R. B. Morgunov, M. Gener, E. Canadell, R. P. Shibaeva, E. B. Yagubskii, *Adv. Funct. Mater.* 2003, **13**, 403.
- [70] A. Akutsu-Sato, H. Akutsu, J. Yamada, S. Nakatsuji, S. S. Turner, P. Day, *J. Mater. Chem.* 2007, **17**, 2497.
- [71] L. V. Zorina, T. G. Prokhorova, S. V. Simonov, S. S. Khasanov, R. P. Shibaeva, A. I. Manakov, V. N. Zverev, L. I. Buravov, E. B. Yagubskii, *J. Exp. Theor. Phys.* 2008, **106**, 347.
- [72] L. V. Zorina, S. S. Khasanov, S. V. Simonov, R. P. Shibaeva, P. O. Bulanchuk, V. N. Zverev, E. Canadell, T. G. Prokhorova, E. B. Yagubskii, *CrystEngComm* 2012, **14**, 460.

- [73] F. Pop, P. Auban-Senzier, E. Canadell, G. L. J. A. Rikken, N. Avarvari, *Nat. Commun.* 2014, **5**, 3757.
- [74] A. Terzis, A. Hountas, B. Hilti, G. Mayer, J. S. Zambounis, D. J. Lagouvardos, V. Kakoussis, G. Mousdid, and G. C. Papavassiliou, *Synth. Met.* 1991, **41–43**, 1715.
- [75] G. C. Papavassiliou, D. J. Lagouvardos, A. Terzis, C. P. Raptopoulou, B. Hilti, W. Hofherr, J. S. Zambounis, G. Rihs, J. Pfeiffer, P. Delhaès, K. Murata, N. A. Fortune, and N. Shirakawa, *Synth. Met.* 1995, **70**, 787.
- [76] G. C. Papavassiliou, D. J. Lagouvardos, J. S. Zambounis, A. Terzis, C. P. Raptopoulou, K. Murata, N. Shirakawa, L. Ducasse, and P. Delhaès, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1996, **285**, 83.
- [77] G. C. Papavassiliou, D. J. Lagouvardos, I. Koutselas, K. Murata, A. Graja, I. Olejniczak, J. S. Zambounis, L. Ducasse, and J. P. Ulmet, *Synth. Met.* 1997, **86**, 2043.
- [78] K. Yamaji, *Solid State Commun.* 1987, **61**, 413.
- [79] H. Elsinger, J. Wosnitza, S. Wanka, J. Hagel, D. Schweitzer, and W. Strunz, *Phys. Rev. Lett.* 2000, **84**, 6098.
- [80] J. Müller, M. Lang, R. Helfrich, F. Steglich, and T. Sasaki, *Phys. Rev. B* 2002, **65**, 140509.
- [81] T. S. Nunner, J. Schmalian, and K. H. Bennemann, *Phys. Rev. B* 1999, **59**, 8859.
- [82] A. Lanzara, P. V. Bogdanov, X. J. Zhou, S. A. Kellar, D. L. Feng, E. D. Lu, T. Yoshida, H. Elsaki, A. Fujimori, K. Kishio, J.-I. Shimoyama, T. Noda, S. Uchida, Z. Hussain, and Z.-X. Shen, *Nature* 2001, **412**, 510.
- [83] O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.* 1997, **69**, 575.
- [84] A. M. Kini, K. D. Carlson, H. H. Wang, J. A. Schlueter, J. D. Dudek, S. A. Sirchio, U. Geiser, K. R. Lykke, and J. M. Williams, *Physica C* 1996, **264**, 81.
- [85] M. Lang, F. Steglich, N. Toyota, and T. Sasaki, *Phys. Rev. B* 1994, **49**, 15227.
- [86] U. Welp, S. Fleshler, W. K. Kwok, G. W. Crabtree, K. D. Carlson, H. H. Wang, U. Geiser, J. M. Williams, and V. M. Hitsman, *Phys. Rev. Lett.* 1992 **69**, 840.
- [87] J. L. Musfeldt, R. Świetlik, I. Olejniczak, J. E. Eldridge, and U. Geiser, *Phys. Rev. B* 2005, **72**, 014516.
- [88] J. Dong, J. L. Musfeldt, J. A. Schlueter, J. M. Williams, P. G. Nixon, R. W. Winter and G. L. Gard, *Phys. Rev. B* 1999, **60**, 4342.
- [89] M. Meneghetti, C. Pecile, K. Yakushi, K. Yamamoto, K. Kanoda, and K. Hiraki, *J. Solid State Chem.* 2002, **168**, 632–638.
- [90] T. Yamamoto, H. M. Yamamoto, R. Kato, M. Uruichi, K. Yakushi, H. Akutsu, A. Sato-Akutsu, A. Kawamoto, S. S. Turner, P. Day, *Phys. Rev. B* 2008, **77**, 205120.
- [91] A. F. Bangura, A. I. Coldea, J. Singleton, A. Ardavan, A. Akutsu-Sato, H. Akutsu, S. S. Turner, P. Day, Y. Yamamoto, K. Yakushi, *Phys. Rev. B* 2005, **72**, 014543.
- [92] E. Coronado, S. Curreli, C. Giménez-Saiz, C. J. Gómez-García, *Inorg. Chem.* 2012, **51**, 1111.
- [93] A. I. Coldea, A. F. Bangura, J. Singleton, A. Ardavan, A. Akutsu-Sato, H. Akutsu, S. S. Turner, P. Day, *Phys. Rev. B* 2004, **69**, 085112.
- [94] A. Gambardella, M. Salluzzo, R. Di Capua, M. Affronte, C. Giménez-Saiz, C. J. Gómez-García, E. Coronado, R. Vaglio, *J. Phys. Condens. Matter* 2010, **22**, 175701.

- [95] L. V. Zorina, S. S. Khasanov, S. V. Simonov, R. P. Shibaeva, V. N. Zverev, E. Canadell, T. G. Prokhorova, E. B. Yagubskii, *CrystEngComm* 2011, **13**, 2430.
- [96] J. Merino, M. Dumm, N. Drichko, M. Dressel, and Ross H. McKenzie, *Phys. Rev. Lett.* 2008, **100**, 086404.
- [97] S. Tomić, M. Dressel, *Rep. Prog. Phys.* 2015, **78**, 096501.
- [98] S. Iguchi, S. Sasaki, N. Yoneyama, H. Taniguchi, T. Nishizaki, T. Sasaki, *Phys. Rev. B* 2013, **87**, 075107.
- [99] K. Yamamoto, A. A. Kowalska, Y. Yue, and K. Yakushi, *Phys. Rev. B* 2011, **84**, 064306.
- [100] R. Okazaki, Y. Ikemoto, T. Moriwaki, T. Shikama, K. Takahashi, H. Mori, H. Nakaya, T. Sasaki, Y. Yasui, I. Terasaki, *Phys. Rev. Lett.* 2013, **111**, 217801.
- [101] S. Kimura T. Maejima, H. Suzuki, R. Chiba, H. Mori, T. Kawamoto, T. Mori, H. Moriyama, Y. Nishioe and K. Kajita, *Chem. Commun.* 2004, 2454.

*1. Okazaki*