

Instytut Fizyki Molekularnej  
Polskiej Akademii Nauk

**ROZPRAWA  
DOKTORSKA**

Poznań  
2021

**Arkadiusz Frąckowiak**

**Lokalizacja ładunku  
w przewodnikach organicznych  
z wiązaniami wodorowymi  
i halogenowymi – badania  
metodami spektroskopii optycznej**

**Arkadiusz Frąckowiak**

*Lokalizacja ładunku w przewodnikach organicznych z wiązaniami wodorowymi i halogenowymi – badania metodami spektroskopii optycznej*

Wydawca:

Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk<sup>©</sup>

Mariana Smoluchowskiego 17

60-179 Poznań

Rok wydania: 2021

**ISBN: 978-83-956445-7-3**

Instytut Fizyki Molekularnej  
Polskiej Akademii Nauk

**mgr Arkadiusz Frąckowiak**

**Lokalizacja ładunku  
w przewodnikach organicznych  
z wiązaniami wodorowymi i halogenowymi  
- badania metodami spektroskopii optycznej**

Praca doktorska

Promotor: prof. dr hab. Roman Świetlik  
Promotor pomocniczy: dr Iwona Olejniczak

Poznań 2015

# Streszczenie

Głównym celem niniejszej rozprawy doktorskiej jest zbadanie lokalizacji ładunku oraz własności fizycznych stanów podstawowych nowych przewodników organicznych z wiązaniami wodorowymi lub halogenowymi. Sole  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(ABS)·4H<sub>2</sub>O i  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(NBS)·4H<sub>2</sub>O składają się z naprzemiennych warstw molekuł donora i akceptora połączonych wiązaniami wodorowymi. Badania widm Ramana oraz widm w podczerwieni pokazują, że sól  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(ABS)·4H<sub>2</sub>O doznaje przejścia fazowego metal-izolator (M-I) związanego z uporządkowaniem ładunkowym. Przy pomocy pasm oscylacyjnych, których położenie zależy silnie od ładunku pokazano, że rozkład ładunku jest nierównomierny w niskiej temperaturze, a fluktuacje ładunku są obecne w całym zakresie temperatur. Struktura krystaliczna soli (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQF<sub>n</sub> składa się z warstw utworzonych przez molekuły donora i akceptora, które połączone są przy pomocy wiązań halogenowych. Widma Ramana oraz widma w podczerwieni (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQF pokazują, że sól ta doznaje przejścia z fazy neutralnej do fazy jonowej, a wzrost stopnia jonizacji zachodzi w sposób ciągły podczas obniżania temperatury. Sole (tTTF-I)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> i (tTTF-I)ClO<sub>4</sub>·(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) zbudowane są z naprzemiennych warstw molekuł donora i akceptora oddziałujących przy pomocy wiązań halogenowych. Badania widm Ramana oraz widm w podczerwieni wskazują, że sól (tTTF-I)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> doznaje przejścia fazowego M-I. Dane spektroskopowe sugerują również, że źródłem przejścia fazowego jest międzywarstwowe uporządkowanie ładunkowe. Stwierdzono, że wysokotemperaturowa faza metaliczna w tym materiale charakteryzuje się nierównomiernym rozkładem ładunku, a niskotemperaturowa faza izolatora - równomiernym rozkładem ładunku. W niniejszej pracy doktorskiej, przy pomocy widm Ramana oraz widm w podczerwieni pokazano, że wiązania wodorowe lub halogenowe w badanych materiałach mogą mieć istotny wpływ na obecność przejść fazowych, w tym uporządkowania ładunkowego.

# Abstract

The main research objective of this thesis is to gain new information about charge localization and ground state physical properties of new charge transfer salts with hydrogen or halogen bonds.  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(ABS)·4H<sub>2</sub>O and  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(NBS)·4H<sub>2</sub>O salts are built of segregated-stacks of donor layers which interact with acceptor layers through hydrogen bonds. Infrared and Raman spectra show that  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(ABS)·4H<sub>2</sub>O salt undergoes metal-insulator (M-I) phase transition related with charge ordering. Charge sensitive vibrational bands reveal nonuniform charge distribution at low temperature and charge fluctuations in the whole temperature range. Crystal structure of the (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQF<sub>n</sub> charge transfer salts is composed of mixed donor-acceptor layers connected through halogen bonds. Infrared and Raman spectra show that (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQF undergoes neutral to ionic phase transition with continuous ionicity change on lowering temperature. The (tTTF-I)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> and (tTTF-I)ClO<sub>4</sub>·(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) salts are built of alternating layers of donor and acceptor molecules which interact through halogen bonds. Infrared and Raman spectra show that the (tTTF-I)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> material undergoes M-I phase transition, and indicate that this transition is triggered by the inter-layer charge disproportionation. It is shown that charge distribution is nonuniform in high temperature metallic phase and essentially uniform in the low temperature insulator phase. In this PhD thesis, infrared and Raman studies show that hydrogen or halogen bonds in the new materials can play a significant role in the phase transitions including charge ordering.

# Spis treści

|  |            |
|--|------------|
| <b>Wstęp</b>   | <b>6</b>   |
| <b>1 Przewodniki organiczne</b>  | <b>9</b>   |
| 1.1 Struktura krystaliczna . . . . .   | 9          |
| 1.2 Wiązania wodorowe i halogenowe . . . . .   | 13         |
| 1.3 Przejścia fazowe i stany podstawowe . . . . .  | 16         |
| 1.4 Własności spektroskopowe . . . . .   | 24         |
| <b>2 Obiekty badań</b>   | <b>38</b>  |
| 2.1 Sole $\delta$ -(BEDT-TTF) <sub>4</sub> (ABS)·4H <sub>2</sub> O<br>oraz $\delta$ -(BEDT-TTF) <sub>4</sub> (NBS)·4H <sub>2</sub> O . . . . .                                 | 38         |
| 2.2 Sole (EDT-TTF-I <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> TCNQ, (EDT-TTF-I <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> TCNQF<br>oraz (EDT-TTF-I <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> TCNQF <sub>2</sub> . . . . . | 43         |
| 2.3 Sole (tTTF-I) <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub> oraz (tTTF-I)ClO <sub>4</sub> ·(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) . . . . .  | 47         |
| <b>3 Metody badawcze</b>   | <b>53</b>  |
| 3.1 Eksperyment . . . . .  | 53         |
| 3.2 Transformacja Kramersa-Kroniga . . . . .   | 55         |
| 3.3 Obliczenia DFT . . . . .   | 56         |
| <b>4 Wyniki pomiarów i dyskusja</b>  | <b>58</b>  |
| 4.1 Sole $\delta$ -(BEDT-TTF) <sub>4</sub> (ABS)·4H <sub>2</sub> O<br>oraz $\delta$ -(BEDT-TTF) <sub>4</sub> (NBS)·4H <sub>2</sub> O . . . . .                                 | 58         |
| 4.2 Sole (EDT-TTF-I <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> TCNQ, (EDT-TTF-I <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> TCNQF<br>oraz (EDT-TTF-I <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> TCNQF <sub>2</sub> . . . . . | 83         |
| 4.3 Sole (tTTF-I) <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub> oraz (tTTF-I)ClO <sub>4</sub> ·(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) . . . . .  | 110        |
| <b>5 Podsumowanie</b>  | <b>126</b> |
| <b>Podziękowania</b>   | <b>129</b> |

|                      |            |
|----------------------|------------|
| <b>Spis tabel</b>    | <b>130</b> |
| <b>Spis rysunków</b> | <b>132</b> |
| <b>Bibliografia</b>  | <b>151</b> |

# Wstęp

Pierwsze przewodniki organiczne pojawiły się w latach 50. ubiegłego wieku. Intensywny rozwój tej grupy materiałów został zapoczątkowany teoretyczną pracą Little'a, który dyskutował możliwość pojawienia się stanu nadprzewodzącego w materiałach organicznych, głównie w polimerach [1]. Jego przewidywania w większości się nie sprawdziły, jednak niskowymiarowe sole z przeniesieniem ładunku stały się modelowymi materiałami do badań układów niskowymiarowych, w których występują znaczące korelacje elektronowe [2]. Z punktu widzenia zastosowań, duże znaczenie mają półprzewodniki organiczne [3]. Na przykład tyrystor organiczny  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>CsCo(SCN)<sub>4</sub> z uporządkowaniem ładunkowym, wykorzystuje efekt przełączania pomiędzy dwoma stanami różniącymi się oporem [4]. Aby organiczne materiały przewodzące spełniły pokładane w nich nadzieje, niezbędne jest pełne zrozumienie mechanizmów rządzących ich własnościami fizycznymi.

Niniejsza praca poświęcona została niskowymiarowym przewodnikom organicznym. Są one atrakcyjnymi materiałami w aspekcie badań podstawowych. Posiadają stosunkowo wysokie przewodnictwo elektryczne. Ponadto ich strukturę elektronową można łatwo zmieniać przy pomocy parametrów zewnętrznych takich jak temperatura lub ciśnienie [5]. Diagramy fazowe niskowymiarowych przewodników organicznych przedstawiają różnorodność stanów podstawowych [6]. Dodatkowym atutem jest wielofunkcyjność. Zakłada ona połączenie w jednym materiale dwóch lub więcej własności fizycznych, na przykład magnetyzmu i przewodnictwa w przypadku magnetycznych przewodników organicznych [7].

Własności fizyczne niskowymiarowych przewodników organicznych związane są z obecnością silnych korelacji nośników ładunku. Jeżeli pasmo przewodnictwa dziurowego wypełnione jest w 1/2, a oddziaływanie kulombowskie na węzłach sieci krystalicznej jest porównywalne z szerokością pasma przewodnictwa, wówczas taki materiał w niskiej temperaturze przechodzi do stanu izolatora Motta, w którym rozkład ładunku jest równomierny. Z drugiej strony, gdy pasmo przewodnictwa w materiale wypełnione jest w 1/4, a znaczące oddziaływania kulombowskie w sieci krystalicznej występują zarówno na węzle sieci jak i między węzłami, wówczas przy



obniżaniu temperatury stabilizuje się stan izolatora z dalekozasięgowym nierównomiernym rozkładem ładunku. Takie przejście fazowe nazywamy uporządkowaniem ładunku (CO, z ang. *charge ordering*) [8]. W świetle ostatnich badań obecność uporządkowania ładunku lub fluktuacji ładunku może prowadzić do realizacji stanów ferroelektrycznego [9] lub nadprzewodzącego [10].

Głównym celem badawczym niniejszej rozprawy doktorskiej jest uzyskanie ważnych informacji dotyczących lokalizacji ładunku oraz natury stanów podstawowych w nowych dwuwymiarowych przewodnikach organicznych, w których molekuly donora oddziałują z molekułami akceptora za pomocą wiązań wodorowych lub halogenowych. Do badań wybrano następujące materiały:

- przewodzące sole  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(ABS)·4H<sub>2</sub>O i  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(NBS)·4H<sub>2</sub>O, gdzie BEDT-TTF - bisetylenoditiotetrafulwalen, ABS - dwusiarczyn antracenu, NBS - dwusiarczyn naftalenu. Oba akceptory wykazują fluorescencję, tak więc materiały te można traktować jako układy wielofunkcyjne, jednak wielofunkcyjność nie jest przedmiotem niniejszej rozprawy. W materiałach tych naprzemienne warstwy molekuł donora i akceptora połączone są za pomocą wiązań wodorowych. W soli  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(ABS)·4H<sub>2</sub>O obserwuje się przejście fazowe metal-izolator w  $T_{M-I} = 85$  K;
- sole (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQF<sub>n</sub>, gdzie EDT-TTF - etylenoditiotetrafulwalen, TCNQ - tetracyjano-p-chinodimetan, n = 0, 1, 2, które posiadają mieszane warstwy molekuł donora i akceptora. Sąsiednie warstwy połączone są wiązaniami halogenowymi. Badania tej grupy materiałów skupiają się głównie na soli przewodzącej z molekułą akceptora TCNQF, ponieważ obserwuje się w jej przypadku rzadko spotykane przejście z fazy neutralnej do jonowej;
- sole (tTTF-I)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> oraz (tTTF-I)ClO<sub>4</sub>·(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), gdzie tTTF - trimetylotetrafulwalen. Materiały te zbudowane są z naprzemiennych warstw molekuł donora i akceptora połączonych wiązaniami halogenowymi. W soli (tTTF-I)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> obserwuje się międzywarstwowe uporządkowanie ładunku oraz przejście fazowe metal-izolator w  $T_{MI} = 90$  K.

We wszystkich tych materiałach obserwuje się silne oddziaływania donor-akceptor, które związane są z obecnością wiązań wodorowych lub halogenowych. Przypuszcza się, że oddziaływania te mogą wpływać na stabilizację określonych własności fizycznych materiałów organicznych [11]. Wybraną metodą badawczą jest spektroskopia optyczna obejmująca pomiary widm Ramana oraz widm w podczerwieni (IR) w

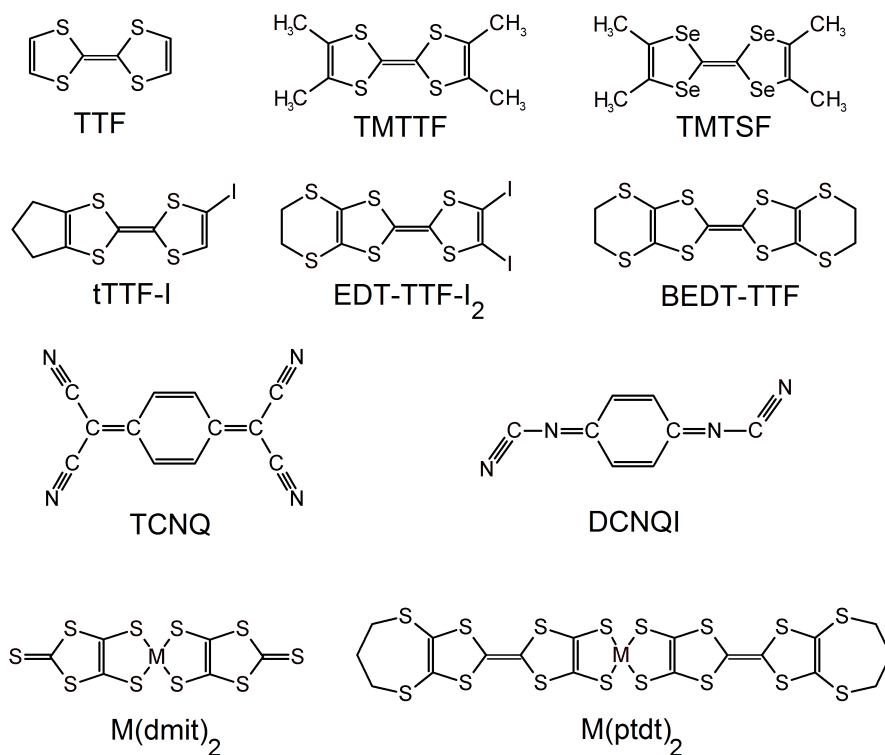
funkcji temperatury. Spektroskopia optyczna umożliwia uzyskanie informacji dotyczących lokalnej struktury badanych materiałów. Z jednej strony, dzięki silnej zależności od ładunku częstości pasm oscylacyjnych, odpowiadającym drganiom rozciągającym C=C molekuł donora, można z dużą dokładnością dokonać pomiaru rozkładu ładunku w materiale. Z drugiej strony, poprzez obserwację w widmach w podczerwieni pasm elektronowych oraz całkowicie symetrycznych drgań molekuł donora aktywowanych w wyniku sprzężenia elektron-drganie wewnątrz-molekularne (emv, z ang. *electron-molecular vibration*) [12], można precyzyjnie badać modyfikacje struktury krystalicznej oraz elektronowej, które następują w wyniku przejść fazowych.

Niniejsza praca składa się z pięciu rozdziałów. Pierwszy rozdział stanowi wprowadzenie w tematykę niskowymiarowych przewodników organicznych. Zawiera on opis stanów podstawowych, które występują w tych materiałach, ze szczególnym uwzględnieniem stanu z uporządkowaniem ładunku. Inne ważne zagadnienia poruszane w tym rozdziale to między innymi przejście z fazy neutralnej do jonowej (z ang. *neutral-ionic transition*, NIT) oraz oddziaływanie donor-akceptor. Rozdział drugi przedstawia badane materiały. Rozdział trzeci zawiera szczegóły dotyczące eksperymentu, w tym urządzeń pomiarowych. Opisane zostały ponadto procedura Kramersa-Kroniga służąca do obliczenia przewodnictwa optycznego oraz obliczenia teoretyczne przeprowadzone w oparciu o metodę funkcjonałów gęstości. Rozdział czwarty zawiera wyniki pomiarów wraz z dyskusją. Ostatni rozdział stanowi podsumowanie niniejszej pracy.

# Rozdział 1

## Przewodniki organiczne

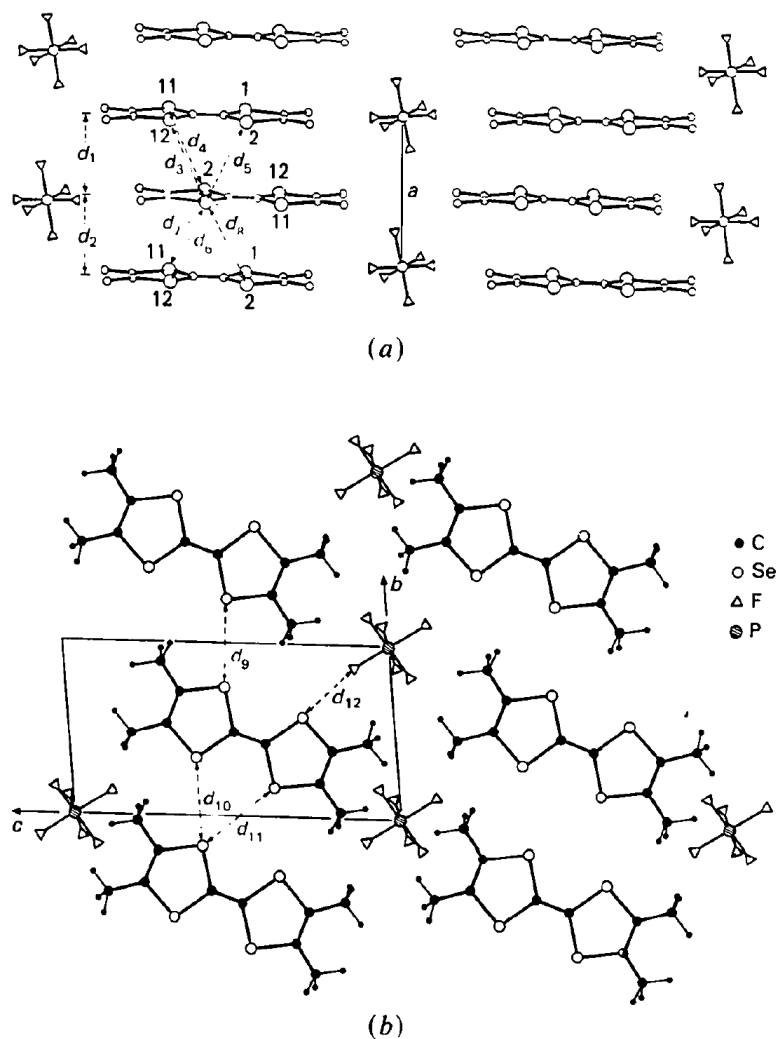
### 1.1 Struktura krystaliczna



Rysunek 1.1: Przykładowe molekuly tworzące niskowymiarowe przewodniki organiczne.

Strukturę krystaliczną niskowymiarowych przewodników organicznych tworzą płaskie molekuly (Rys. 1.1), które zazwyczaj uporządkowane są w liniowe stosy. Tego rodzaju układy molekularne mogą być dwu- lub jednoskładnikowe. Układami dwuskładnikowymi są między innymi sole z przeniesieniem ładunku, w których zarówno donorem jak i akceptorem są molekuly  $\pi$ -elektronowe. Na przykład, sól TTF-TCNQ

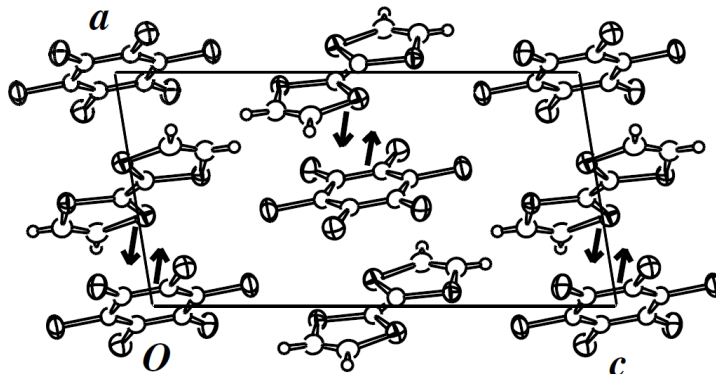
utworzona jest z  $\pi$ -elektronowych molekuł tetratriafulwalenu (TTF) i tetracyjano-p-chinodimetanu (TCNQ). Z drugiej strony, dwuskładnikowe sole jonorodnikowe zbudowane są z donora  $\pi$ -elektronowego i akceptora, którym jest pojedynczy jon diamagnetyczny o wypełnionych powłokach elektronowych, na przykład  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ , ... Sól  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  tworzy  $\pi$ -elektronowa molekula tetrametylotetraselenofulwalenu (TMTSF) oraz molekula sześćofluorku fosforu  $\text{PF}_6$ . Jednoskładnikowe przewodniki organiczne zbudowane są zazwyczaj ze stosunkowo długich neutralnych molekuł, które zawierają ligandy TTF. Przykładem może być  $\text{Ni}(\text{ptdt})_2$ , gdzie ptdt oznacza propylenoditiotetratriafulwalenditiolen.



Rysunek 1.2: Struktura kolumnowa jednowymiarowych przewodników organicznych na przykładzie soli  $(TMTSF)_2PF_6$ : (a) płaszczyzna  $(a,c)$  - widok w kierunku prostopadłym do osi kolumn, (b) płaszczyzna  $(b,c)$  - widok w kierunku równoległym do osi kolumn [13] Reprinted (figure) with permission from (B. Gallois, J. Gaultier, C. Hauw, T.-D. Lamcharfi, A. Filhol, *Neutron Low-Temperature (4 and 20 K) and X-ray High-Pressure ( $6.5 \times 10^2$  and  $9.8 \times 10^2$  MPa) Structures of the Organic Superconductor Di(2,3,6,7-tetramethyl-1,4,5,8-tetraselenafulvalenium) Hexafluorophosphate*,\*  $(TMTSF)_2PF_6$ , Acta Cryst. **1986**, B42, 564-575, Copyright (2021) by the IUCr Journals).

Odległości międzymolekularne w strukturze krystalicznej przewodników organicznych umożliwiają wzajemne przekrywanie się orbitali molekularnych oraz delokalizację nośników ładunku w jednym (1D) lub w dwóch kierunkach (2D) w kryształ [5]. W strukturze kolumnowej 1D największe przekrycie orbitali molekularnych molekuł donora lub akceptora występuje wzdłuż osi stosów. W kierunkach prostopadłych

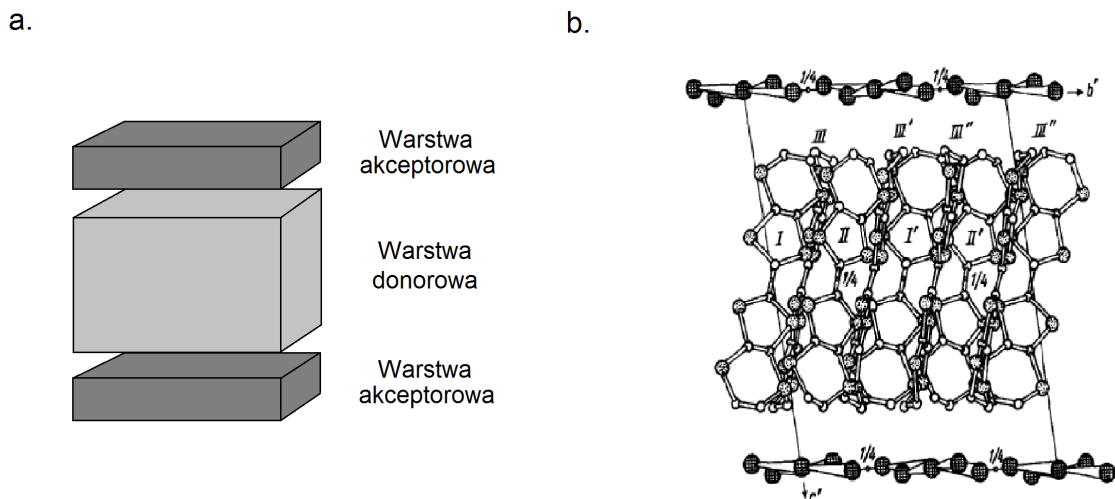
jest ono znacznie mniejsze ze względu na większe odległości międzymolekularne oraz specyficzną orientację orbitali  $\pi$ . Strukturę taką zaobserwować można na przykład na rysunku 1.2 w przypadku soli  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ . Molekuły donora i akceptora mogą być również ułożone naprzemiennie wzdłuż pojedynczych stosów molekuł, tak jak się to dzieje w układach typu TTF-CA, gdzie CA oznacza chloranil (Rys. 1.3).



Rysunek 1.3: Struktura krystaliczna soli TTF-CA zbudowana ze stosów o naprzemiennie ułożonych molekułach donora - tetratiafulwalenu (TTF) i akceptora-chloranilu (CA) [14]. Reprinted from *Chemical approach to neutral-ionic valence instability, quantum phase transition, and relaxor ferroelectricity in organic charge-transfer complexes*, S. Horiuchi, R. Kumai, Y. Okimoto, Y. Tokura, *Chem. Phys.*, **2006**, 325, 78-91, Copyright (2021) with permission from Elsevier.

Przewodniki organiczne mogą posiadać również strukturę, w której warstwy molekuł donora przedzielone są warstwami molekuł akceptora (Rys. 1.4). W takiej strukturze warstwowej oprócz odległości międzymolekularnych bardzo ważną rolę pełni wzajemna orientacja oraz uporządkowanie molekuł donora. Klasycznymi przewodnikami o strukturze warstwowej są sole  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{X}$ . Rodzaj uporządkowania molekuł donora w solach BEDT-TTF przyjęto oznaczać za pomocą liter greckiego alfabetu. Na rysunku 1.5 przedstawione zostały charakterystyczne fazy  $\beta$ ,  $\theta$ ,  $\alpha$  i  $\kappa$ .

Molekuły BEDT-TTF w fazie  $\beta$  ułożone są w sąsiadujące stosy (Rys. 1.5). Warianty  $\beta$ ,  $\beta'$  i  $\beta''$  różnią się stopniem przekrycia orbitali oraz anizotropią oddziaływań, która jest najmniejsza dla fazy  $\beta''$ , a największa dla fazy  $\beta'$  o strukturze zdimeryzowanej kwazi-jednowymiarowej (Rys. 1.5). W fazie  $\theta$  (Rys. 1.5) molekuły donora uporządkowane są w stosy, a oddziaływania pomiędzy nimi są stosunkowo izotropowe, z dwiema różnymi całkami przeskoku. Gdy podobnie ułożone molekuły w stosach są słabo zdimeryzowane, wtedy taki sposób uporządkowania określa fazę  $\alpha$  (Rys. 1.5). W przypadku soli BEDT-TTF w fazie  $\kappa$ , warstwę przewodzącą tworzą wzajemnie ortogonalne dimery (Rys. 1.5). W efekcie obserwuje się stosunkowo



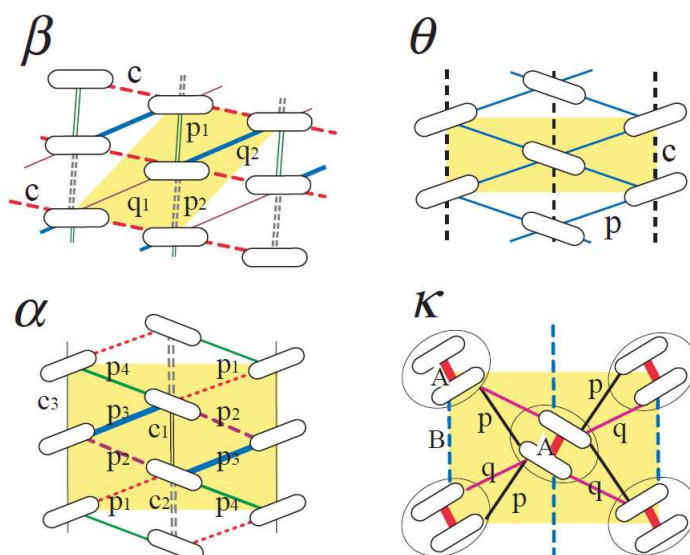
Rysunek 1.4: (a) Schemat struktury warstwowej dwuwymiarowych przewodników organicznych oraz (b) struktura krystaliczna soli  $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  [15]. Reprinted from *Superconducting transition in the dielectric  $\alpha$  phase of iodine-doped (BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  compound*, E. B. Yagubskii, I. F. Shchegolev, V. N. Laukhin, R. P. Shibaeva, E. E. Kostyuchenko, A. G. Khomenko, Yu. V. Sushko, A. V. Zvarykina, *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **1984**, 40, No. 9, 387-389, Copyright (2021) with permission from Russian Academy of Science Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters.

dużą różnicę w przekrywaniu orbitali molekularnych w obrębie dimerów i między dimerami.

Strukturę krystaliczną jednoskładnikowych przewodników organicznych tworzą ciasno upakowane stosy molekuł. Oznacza to, że dla molekuł z sąsiednich stosów, zewnętrzne atomy znajdują się bliżej siebie niż suma ich promieni van der Waalsa, co prowadzi do stosunkowo silnych oddziaływań bocznych (krótkich kontaktów) w tego typu układach. Przykładowy schemat struktury dla Ni(ptdt) $_2$  przedstawiony został na rysunku 1.6.

## 1.2 Wiązania wodorowe i halogenowe

Własności fizyczne niskowymiarowych przewodników organicznych wynikają głównie ze struktury krystalicznej przewodzącej podsieci donorowej, a w mniejszym stopniu ze struktury warstwy akceptorowej - za sprawą oddziaływań pomiędzy obiema podsieciami. Natura oddziaływań kation-anion w niskowymiarowych przewodnikach organicznych jest zwykle elektrostatyczna. W zależności od rodzaju atomów zaangażowanych

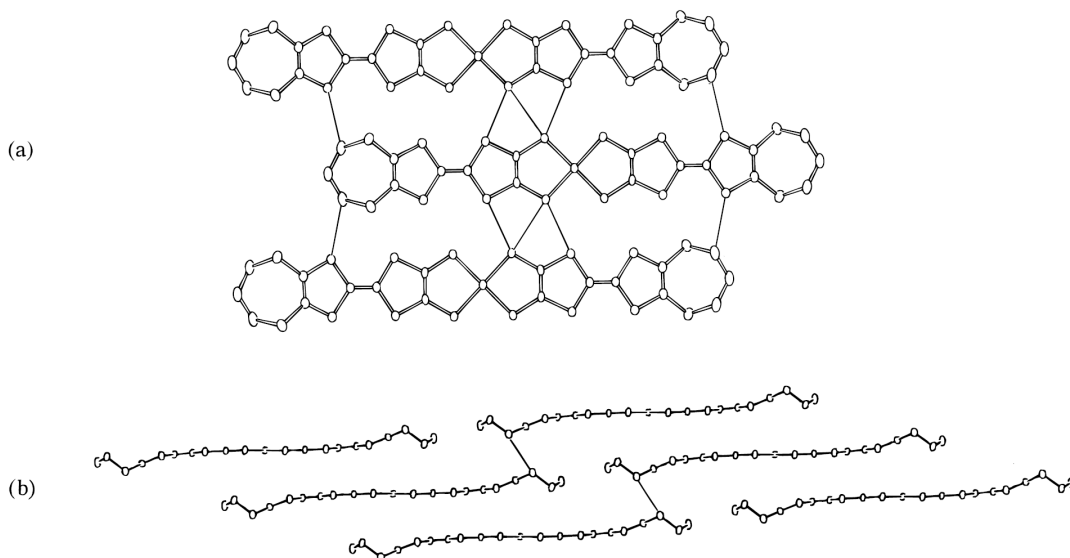


Rysunek 1.5: Wybrane rodzaje uporządkowania molekuł w warstwie donorowej soli BEDT-TTF. Obszar komórki elementarnej oznaczony został kolorem żółtym. Na podstawie [16]. Reprinted from *Theoretical Aspects of Charge Ordering in Molecular Conductors*, H. Seo, J. Merino, H. Yoshioka, M. Ogata, *Journal of the Physical Society of Japan*, **2006**, 75(5), 051009. Copyright (2021) with permission from Journal of the Physical Society of Japan.

zowanych w oddziaływanie, wyróżnić można wiązania wodorowe i wiązania halogenowe oraz oddziaływania steryczne. Wiązanie wodorowe w ogólności można przedstawić jako:  $A-H \cdots B$ , gdzie grupa  $A-H$  pełni funkcję akceptora, a  $B$  - donora elektronów. Atom  $A$  charakteryzuje się elektroujemnością większą od atomu wodoru  $H$ . Najczęściej w wiązaniach wodorowych uczestniczą atomy fluoru, tlenu i azotu.

Wiązania wodorowe charakteryzuje kierunkowość oddziaływań. Ich siła zależy od długości wiązań pomiędzy zaangażowanymi w nie atomami/molekułami i kątów jakie one tworzą między sobą. Ze względu na siłę oddziaływania, wiązania wodorowe można podzielić na silne, o energii 15 - 40 kcal/mol, umiarkowane (4 - 15 kcal/mol) oraz słabe, dla których energia wynosi 1 - 4 kcal/mol [18]. Siła słabych wiązań wodorowych porównywalna jest z siłą wiązań van der Waalsa. Utworzeniu wiązania wodorowego w materiale towarzyszy wydłużenie wiązania  $A-H$  i w konsekwencji zmniejszenie częstości jego drgań rozciągających. Dla silnych wiązań wodorowych, częstość drgań rozciągających  $A-H$  ulega przesunięciu o około 25% w stronę niższych częstości, dla umiarkowanych zmiana ta wynosi 10 - 25%, a dla słabych - poniżej 10%. W wyniku utworzenia się wiązania wodorowego w materiale, gęstość elektronowa przeniesiona zostaje z donora na akceptor  $A-H$ . W efekcie, w widmie oscylacyjnym następuje wzrost intensywności pasm odpowiadających drganiom





Rysunek 1.6: Schemat struktury krystalicznej  $Ni(ptdt)_2$ ; widok z góry (a), widok z boku (b) [17]. Reprinted (figure) with permission from *Origin of the High Electrical Conductivity of Neutral  $[Ni(ptdt)_2]$*  ( $ptdt^{2-}$  = propylenedithiotetrathiafulvalenedithiolate): A Route to Neutral Molecular Metal, A. Kobayashi, H. Tanaka, M. Kumasaki, H. Torii, B. Narymbetov, T. Adachi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 10763-10771. Copyright (2021) American Chemical Society.

A–H. Przykładem mogą być często badane drgania rozciągające grup  $-CH_2$ .

W strukturze niektórych molekuł tworzących przewodniki organiczne występują atomy halogenowe takie jak: jod, brom, chlor, fluor. Uczestniczą one wówczas w oddziaływaniach międzymolekularnych i wpływają na uporządkowanie molekuł w strukturze krystalicznej. Atomy halogenowe X wraz z atomami na przykład węgla, azotu, lub tlenu mogą tworzyć wiązania halogenowe  $A-X \cdots B$  analogiczne do wiązań wodorowych. Wówczas atom halogenowy stanowi donor, natomiast na przykład atom węgla - akceptor wiązania halogenowego. Wiązanie może również powstać pomiędzy dwoma atomami halogenowymi, wtedy zarówno donorem jak i akceptorem jest atom halogenowy, co zasadniczo odróżnia to wiązanie od wiązania wodorowego. Poza tym, wiązanie halogenowe posiada z wiązaniem wodorowym wiele wspólnych własności spektroskopowych dotyczących częstości drgania rozciągającego  $A-X$  i związanego z nim przesunięciem pasma w kierunku podczerwieni.

Oddziaływanie typu wiązanie wodorowe  $C-H \cdots B$  pomiędzy podsiecią donora i akceptorową w przewodnikach organicznych zależy od struktury obu warstw. W przypadku soli BEDT-TTF istotne znaczenie z punktu widzenia sieci wiązań wodorowych mają grupy etylenowe znajdujące się na końcach molekuly. W temperaturze pokojowej obserwuje się zazwyczaj ich dynamiczny nieporządek, który w niskich

temperaturach przechodzi w nieporządek statyczny [19]. Możliwe są przy tym dwa rodzaje uporządkowania grup etylenowych - tak zwane konformacje "staggered" i "eclipsed". Stopień uporządkowania grup etylenowych w istotny sposób wpływa na własności fizyczne materiału [20, 21].

### 1.3 Przejścia fazowe i stany podstawowe

Niniejszy rozdział stanowi przegląd zjawisk fizycznych charakterystycznych dla niskowymiarowych przewodników organicznych. Między innymi omówione zostaną przejścia fazowe Peierlsa (elektronowe i spinowe), izolator Motta, uporządkowanie ładunkowe oraz przejście fazowe z fazy neutralnej do fazy jonowej (NIT).

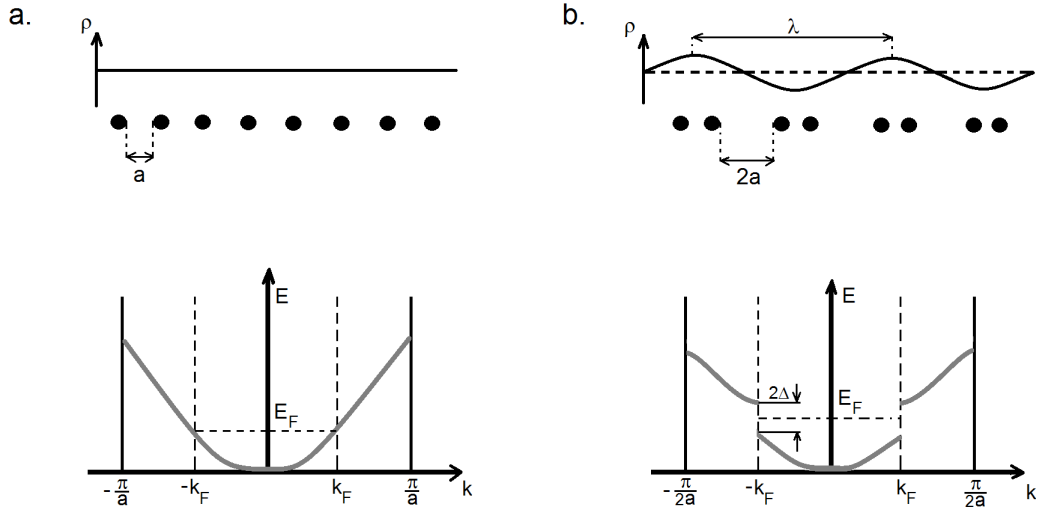
W niskowymiarowych układach przewodzących występuje wiele współzawodniących ze sobą oddziaływań. Prowadzą one do przejść fazowych i/lub stabilizacji stanów z określonym uporządkowaniem ładunków lub spinów. W niskowymiarowych przewodnikach organicznych wzajemne przekrywanie się orbitali molekularnych powoduje, że elektrony  $\pi$  posiadają energię kinetyczną z zakresu około 0.1 - 1 eV, określoną przez szerokość pasma przewodnictwa  $W = 4t$ , gdzie  $t$  jest całką przeskoku. Z drugiej strony, efektywna wielkość oddziaływania  $U$  pomiędzy elektronami na węzle sieci zależy od molekuly donora lub akceptora i zwykle wynosi 1 - 1.5 eV. Wartość oddziaływania elektron-elektron  $V$  pomiędzy najbliższymi sąsiadami z szacunkowych wyliczeń może przyjmować maksymalnie wartość około  $\frac{1}{2}U$  [22]. Tak więc przewodniki organiczne są układami silnie skorelowanymi.

Oddziaływania elektronowe w niskowymiarowych przewodnikach organicznych opisywane są zazwyczaj w przybliżeniu ciasnego wiązania za pomocą rozszerzonego modelu Hubbarda [23, 24, 25], który oprócz krótkozasięgowych oddziaływań  $U$  na tym samym węzle sieci krystalicznej - molekule, uwzględnia również dalekozasięgowe oddziaływania  $V$  między najbliższymi sąsiadami:

$$H = -t \sum_{i,j} \sum_{\sigma} (c_{i,\sigma}^{\dagger} c_{j,\sigma} + c_{j,\sigma}^{\dagger} c_{i,\sigma}) + U \sum_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow} + V \sum_{i,j} n_i n_j \quad (1.1)$$

gdzie  $t$  jest całką przeskoku elektronu;  $U$  i  $V$  oznaczają oddziaływania elektrostatyczne odpowiednio na molekule i pomiędzy sąsiednimi molekułami, a  $c_{i\sigma}^{\dagger}$ ,  $c_{i\sigma}$  są odpowiednio operatorami kreacji i anihilacji elektronu na molekule  $i$  ze spinem  $\sigma$ , który może przyjmować stany  $\uparrow$  oraz  $\downarrow$ ;  $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma}$  oznacza operator liczby obsadzeń.

**Fale gęstości ładunku (CDW) oraz elektronowe przejście Peierlsa** Niestabilność Peierlsa jest jednym ze zjawisk charakterystycznych dla układów jedno-



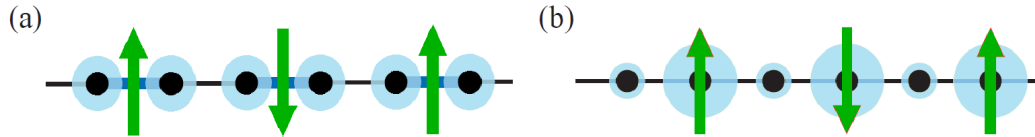
Rysunek 1.7: (a) W temperaturze pokojowej jednowymiarowy metal posiada jednorodny rozkład ładunku  $\rho$  i elektronowe pasmo przewodnictwa, które wypełnione jest do poziomu Fermiego  $E_F$ . (b) Przy obniżaniu temperatury w jednowymiarowym układzie pojawia się modulacja gęstości ładunku  $\rho$  z okresem  $\lambda$ , której towarzyszy dimeryzacja sieci. W przestrzeni odwrotnej następuje zmniejszenie I strefy Brillouina i otwarcie przerwy energetycznej  $2\Delta$  w  $\pm k_F$  powodujące zmianę stanu metalicznego w izolatorowy.

wymiarowych [27]. Rozważmy jednowymiarowy przewodnik z wypełnieniem pasma  $1/2$  i jednorodnym rozkładem ładunku (Rys. 1.7a). Mamy wówczas do czynienia z niestabilnością powierzchni Fermiego ze względu na zaburzenie o wektorze falowym  $2k_F$ , gdzie  $\vec{k}_F$  jest wektorem falowym Fermiego w przestrzeni odwrotnej. Niestabilność ta prowadzi do przestrzennej modulacji rozkładu ładunku  $\rho(r)$  z okresem  $\lambda = \pi/k_F$ , zwanej falą gęstości ładunku (CDW, z ang. *charge density wave*). Konsekwencją utworzenia się CDW jest pojawienie się przerwy energetycznej  $2\Delta$  na poziomie Fermiego (Rys. 1.7b), czyli przejścia fazowego metal-izolator. Niestabilność elektronowa Peierlsa jest konsekwencją sprzężenia elektronów przewodnictwa z drganiami sieci krystalicznej. Ze względu na sprzężenie elektron-fonon, fali gęstości ładunku towarzyszy modulacja sieci, w tym przypadku jest to dimeryzacja. Przejście w okolicach 50 K ze stanu metalicznego do stanu izolatora z falami gęstości ładunku zaobserwowano po raz pierwszy w metalu organicznym TTF-TCNQ [28].

**Fale gęstości spinów (SDW) oraz spinowe przejście Peierlsa** Oprócz ładunku, elektrony są także nośnikami spinu. Jeżeli oddziaływania pomiędzy elektronami przewodnictwa w materiale są duże, niestabilność powierzchni Fermiego w układach jednowymiarowych może prowadzić do stabilizacji fal gęstości spinów (SDW, z ang.

*spin density wave*). Fala gęstości spinów wiąże się z antyferromagnetycznym uporządkowaniem spinów „w górę” i „w dół”. Pojawienie się SDW w materiale prowadzi również do otworzenia się przerwy energetycznej na poziomie Fermiego i przejścia metal-izolator. Obecność stanów z falami gęstości spinów stwierdzono w solach Bechgaarda, na przykład w  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  [29].

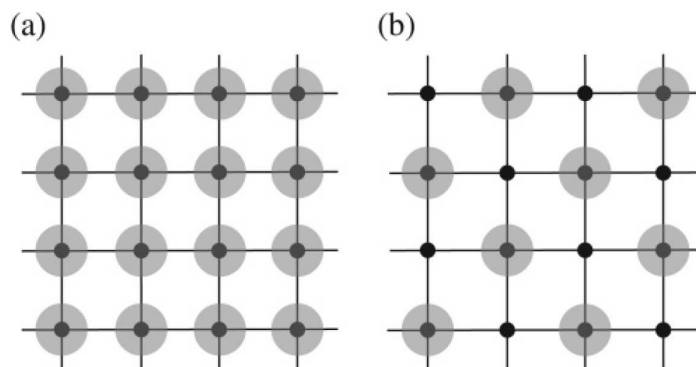
Jednowymiarowy układ spinów  $S = 1/2$  Heisenberga z uporządkowaniem antyferromagnetycznym może obniżyć swoją energię poprzez magnetoelastyczne sprzężenie z siecią. Dzieje się tak w przypadku przejścia spinowego Peierlsa (SP, z ang. *spin-Peierls*), w którym układ spinów tworzy niemagnetyczny stan singletowy  $S = 0$  (Rys. 1.8a). Stan spinowy Peierlsa wiąże się z dimeryzacją sieci i charakteryzuje się naprzemiennymi wartościami całek wymiany  $J_1$  i  $J_2$  wzdłuż jednowymiarowych łańcuchów, gdzie  $J_2 = \alpha J_1$ , a  $\alpha$  oznacza współczynnik będący miarą frustracji układu magnetycznego. W realnych układach w przejściu SP pojawia się tetrameryzacja łańcucha pierwotnie zdimeryzowanego. Kiedy układ przechodzi do stanu podstawowego SP, w materiale obserwuje się izotropowy spadek podatności magnetycznej. Ze względu na fakt, że przejście to związane jest ze zmianą gęstości spinowej, przewodnictwo elektryczne materiału może nie ulec zmianie. Przykładowym materiałem, w którym zaobserwowano przejście SP to  $\text{MEM}(\text{TCNQ})_2$ , gdzie MEM - (2-metaoksyetoksy)metyl [30].



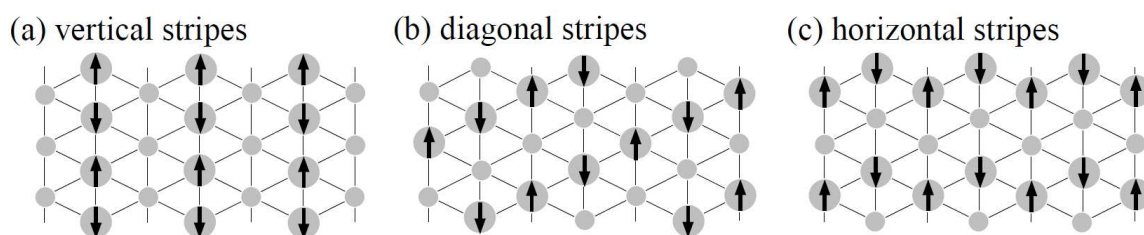
Rysunek 1.8: (a) Stan spinowy Peierlsa w układzie jednowymiarowym oraz (b) schemat uporządkowania antyferromagnetycznego w jednowymiarowym stanie izolatorowym z uporządkowaniem ładunku (czarne kropki oznaczają węzły sieci krystalicznej, natomiast kolorowe obszary wokół nich oznaczają gęstość elektronową).

**Izolator Motta** W metalach organicznych o dużych korelacjach elektronowych źródłem przejścia fazowego do stanu izolatora może być wzrost efektywnych energii oddziaływań kulombowskich  $U/t$  i  $V/t$  pomiędzy elektronami. Pasma przewodnictwa, które zgodnie z teorią pasmową, w izolatorze jest puste, a w metalu częściowo wypełnione, w materiale o dużych korelacjach elektronowych rozszczepia się na dwa pasma. Jeśli średni ładunek  $\rho_{\text{sr}}$  w materiale, przypadający na molekułę donora wynosi  $\rho_{\text{sr}} = 1$  oraz energia  $U/t > 1$ , wówczas rozszczepione dolne pasmo przewodnictwa będzie wypełnione w całości, a górne - puste. Taki stan o równomiernym rozkładzie ładunku zwany izolatorem Motta [31, 32] w przewodniku organicznym o paśmie wy-

pełnionym w  $1/2$ , pokazano na rysunku 1.9a. Przykładem materiału organicznego ze stanem podstawowym izolatora Motta jest K-TCNQ [33]. W solach typu  $A_2B$ , gdzie A - donator, B - akceptor, które posiadają równomierny rozkład ładunku na dimerach i efektywne wypełnienie elektronowego pasma przewodnictwa w  $1/2$ , stan izolatorowy określa się mianem zdimeryzowanego izolatora Motta (z ang. *Dimer-Mott insulator*). Przykładowymi materiałami są sole  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2$ X.



Rysunek 1.9: Schemat rozkładu ładunku w pojedynczej warstwie w soli w stanie (a) izolatora Motta i (b) uporządkowania ładunkowego CO (czarne kropki oznaczają węzły sieci krystalicznej, natomiast szare obszary oznaczają gęstość elektronową) [6]. Reprinted (figure) with permission from *Toward Systematic Understanding of Diversity of Electronic Properties in Low-Dimensional Molecular Solids*, H. Seo, C. Hotta, H. Fukuyama, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 5005-5036. Copyright (2021) American Chemical Society.



Rysunek 1.10: Uporządkowanie ładunkowe i spinowe w warstwie donorowej: (a) wer-tykalne, (b) diagonalne i (c) horyzontalne [8]. Reprinted from *Charge Ordering in Organic ET Compounds*, H. Seo, *Journal of the Physical Society of Japan*, **2000**, *69*(3), 805-820. Copyright (2021) with permission from Journal of the Physical Society of Japan.

**Uporządkowanie ładunkowe (CO)** Innego rodzaju lokalizację ładunku obserwuje się w materiałach o stechiometrii 2:1, w których średni ładunek przypadający

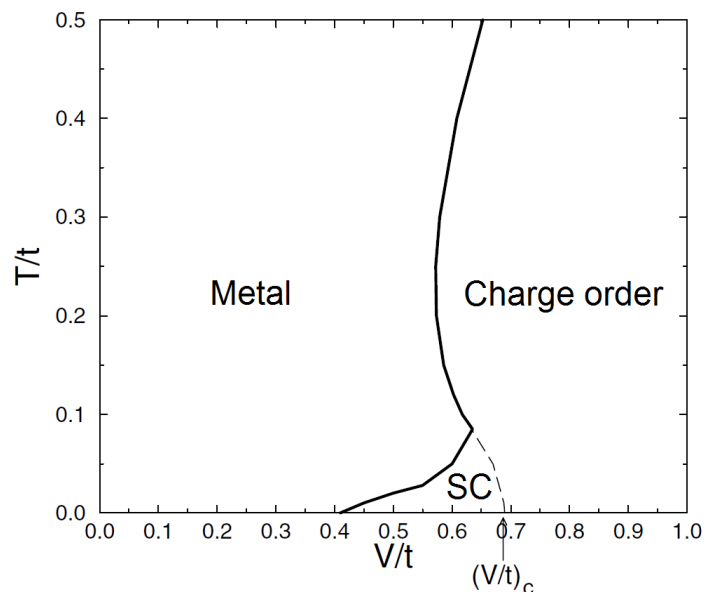
na molekułę donora wynosi  $+0.5e$ , a elektronowe pasmo przewodnictwa wypełnione jest w  $3/4$ . Jeżeli efektywna energia  $V$  oddziaływania kulombowskiego pomiędzy węzłami sieci jest dostatecznie duża, wówczas w strukturze krystalicznej takiego układu obserwuje się nierównomierny rozkład ładunku (Rys. 1.9b). Taki stan podstawowy z dalekozasięgowym uporządkowaniem ładunku (CO, z ang. *charge ordering*), określany jest niekiedy jako kryształ Wignera [6, 24]. W sieci krystalicznej, dysproporcji ładunku może towarzyszyć słaba dimeryzacja. Molekuły bogate ( $\rho_{sr} > 0.5$ ) i ubogie ( $\rho_{sr} < 0.5$ ) w ładunek mogą tworzyć periodyczne struktury z wektorem falowym  $4k_F$  (Rys. 1.10).

Obliczenia teoretyczne przeprowadzane przez Calandra'ę i innych [34] sugerują, że układ z wypełnieniem elektronowego pasma przewodnictwa w  $3/4$  przechodzi do stanu izolatora z CO, gdy  $V \approx 0.22U$ . W stanie z uporządkowaniem ładunku spiny zlokalizowane są na molekułach bogatych w ładunek i uporządkowane antyferromagnetycznie w łańcuchu Heisenberga (Rys. 1.8b). W układach dwuwymiarowych uporządkowanie antyferromagnetyczne w warstwie molekuł donora obserwuje się zazwyczaj na sąsiadujących wzdłuż diagonali węzłach sieci (Rys. 1.10b). Własności magnetyczne (spinowe) w stanie CO zależą od energii, której skala jest rzędu wielkości całki wymiany  $J$  pomiędzy spinami w pojedynczym łańcuchu, - znacznie mniejszej od  $U$  i  $V$  (co najmniej jeden rząd wielkości mniejszej).

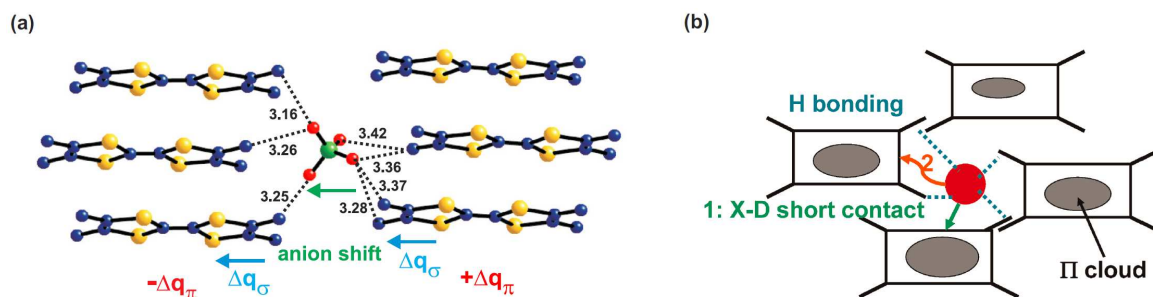
Modelowymi materiałami, w których obserwuje się przejście fazowe do stanu CO są sole BEDT-TTF w fazach  $\theta$ ,  $\beta''$  i  $\alpha$ . Teoretyczny diagram fazowy zaproponowany dla tych materiałów przez Merino i McKenzie'ego [10], pokazuje że stan z uporządkowaniem ładunkowym (CO) sąsiaduje zarówno ze stanem metalicznym jak i stanem nadprzewodzącym (Rys. 1.11). Pojawienie się stanu nadprzewodzącego w sąsiedztwie zarówno stanu metalicznego jak i stanu z uporządkowaniem ładunku sugeruje, że w przewodnikach organicznych fluktuacje rozkładu ładunku mogą być istotne z punktu widzenia powstawania stanu nadprzewodzącego w niskiej temperaturze. Obecność fluktuacji ładunku potwierdzono między innymi w nadprzewodnikach organicznych  $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>SF<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> [35] oraz  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>NH<sub>4</sub>Hg(SCN)<sub>4</sub> [36].

W jednowymiarowych przewodnikach organicznych (TMTTF)<sub>2</sub>X (sole Fabre'a) stosunek całek przeskoku  $t$  pomiędzy sąsiednimi molekułami w pojedynczym stosie i pomiędzy stosami jest zwykle rzędu około 10, a podobny stosunek energii odpychania kulombowskiego  $V$ , która stabilizuje stan CO wynosi około 1. W efekcie w solach TMTTF obserwuje się współzawodnictwo pomiędzy dwoma stanami podstawowymi: stanem izolatorowym z CO i zdimeryzowanym stanem izolatora Motta [16].

W przewodnikach organicznych oddziaływanie elektron-elektron w stosie molekuł donora jest znacznie silniejsze niż oddziaływanie molekuł donora z anionami.



Rysunek 1.11: Diagram fazowy przedstawiający zależność pomiędzy stanami: metalicznym, z uporządkowaniem ładunku (CO) i nadprzewodzącym (SC) w dwuwymiarowych przewodnikach BEDT-TTF w fazach  $\theta$  i  $\beta''$ . Temperatura ( $T$ ) i energia kulombowskiego oddziaływania ( $V$ ) pomiędzy węzłami sieci unormowane zostały przy pomocy całki przeskoku  $t$  [10]. Reprinted (figure) with permission from *Superconductivity mediated by charge fluctuations in layer molecular crystals*, J. Merino, R. H. McKenzie, *Phys. Rev. Lett.*, **2001**, *87*, 237002. Copyright (2021) by the American Physical Society.



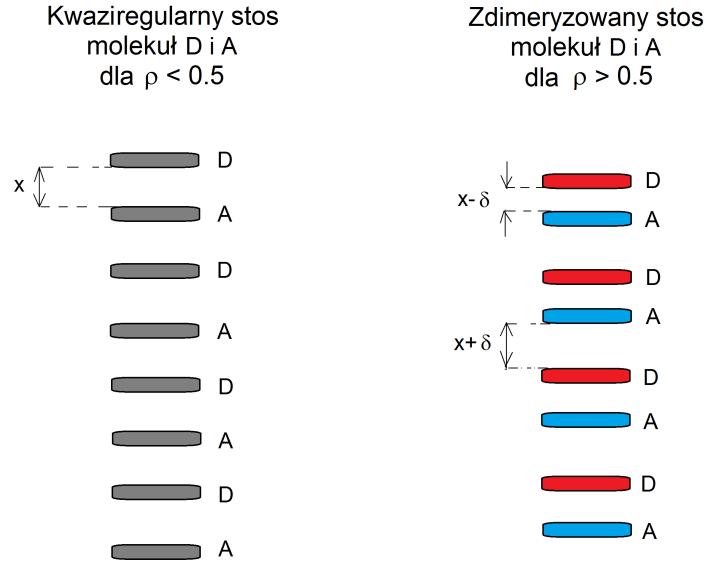
Rysunek 1.12: Oddziaływania donor-anion. Wielkość szarych obszarów wewnątrz molekuł donora określa wielkość gęstości elektronowej; grubość linii łączących molekuły donora z anionem odzwierciedla siłę wiązań wodorowych;  $q$  oznacza przesunięcie ładunku [11]. Reprinted (figure) with permission from *Charge ordering in low dimensional organic conductors: Structural aspects* J.-P. Pouget, P. Foury-Leykian, P. Alemany, E. Canadell, *Phys. Status Solidi B*, **2012**, *249*, No. 5, 937–942. Copyright (2021) by the John Wiley and Sons.

Niemniej jednak Pouget wskazuje na istotną rolę anionu w mechanizmie uporządkowania ładunkowego [11]. Obniżenie temperatury w takim układzie powoduje, że za pośrednictwem wiązań wodorowych następuje zmiana gęstości elektronowej na dwóch molekułach donora należących do różnych łańcuchów przewodzących, które oddziałują w strukturze z molekułą akceptora (Rys. 1.12). W efekcie następuje ustalenie się stanu z uporządkowaniem ładunkowym [11]. Procesowi temu towarzyszy przesunięcie anionu z centrum inwersji w strukturze krystalicznej. Taki mechanizm uporządkowania ładunkowego związany jest ze zmianą strukturalną, która różnicuje oddziaływania wodorowe krótkiego zasięgu kation-anion [37]. Nierównomierne sprzężenie anionu z dwoma kationami wpływa zatem na zmianę koncentracji nośników ładunku w wyniku subtelnej modyfikacji wiązań.

Z drugiej strony, oddziaływania pomiędzy kationem i anionem związane są z rozmiarem, elektroujemnością oraz symetrią anionu. Wielkość anionu, podobnie jak ciśnienie przykładane do ścian kryształu, określa odległości pomiędzy kationami w warstwie przewodzącej. W ten sposób rozmiar anionu wpływa na stopień przekrywania się orbitali molekularnych typu  $\pi$  oraz na szerokość pasma przewodnictwa. Elektroujemność anionów wpływa z kolei na siłę oddziaływania elektrostatycznego pomiędzy jonami. Ze względu na symetrię, aniony można podzielić na centrosymetryczne i niecentrosymetryczne. Aniony niecentrosymetryczne, takie jak  $\text{ReO}_4$  i  $\text{ClO}_4$ , powodują powstanie w strukturze orientacyjnego nieporządku. Obniżanie temperatury powoduje wówczas częściowe porządkowanie anionów oraz "zamrożenie" ich położenia. W konsekwencji prowadzi to może do wystąpienia przejścia fazowego typu porządek-nieporządek w warstwie anionowej [38]. Aniony centrosymetryczne, takie jak  $\text{PF}_6$  i  $\text{AsF}_6$  mają ustalone położenia w sieci krystalicznej i w mniejszym stopniu wpływają na strukturę warstwy przewodzącej. W szczególności uporządkowanie warstwy anionowej w jednowymiarowych przewodnikach organicznych może wpływać na dimeryzację oraz stopień przeniesienia ładunku w przewodzących łańcuchach molekuł donora [39].

**Przejście z fazy neutralnej do fazy jonowej (NIT)** Jednowymiarowe sole z przeniesieniem ładunku, których stopy zbudowane są z naprzemiennie ułożonych  $\pi$ -elektronowych molekuł donora (D) i akceptora (A), charakteryzować się mogą niestabilnością fazową ze względu na zmianę wielkości przeniesienia ładunku  $\rho$  pomiędzy molekułami D i A. Jeżeli wielkość przeniesienia ładunku jest mniejsza niż  $0.5e$ , wówczas przyjmuje się, że taki materiał jest neutralny. Kryształ neutralny ( $\rho < 0.5e$ ) może przejść do stanu jonowego ( $\rho > 0.5e$ ) w wyniku obniżenia temperatury lub zwiększenia ciśnienia, a takie przejście fazowe (z ang. *neutral-ionic transition*,





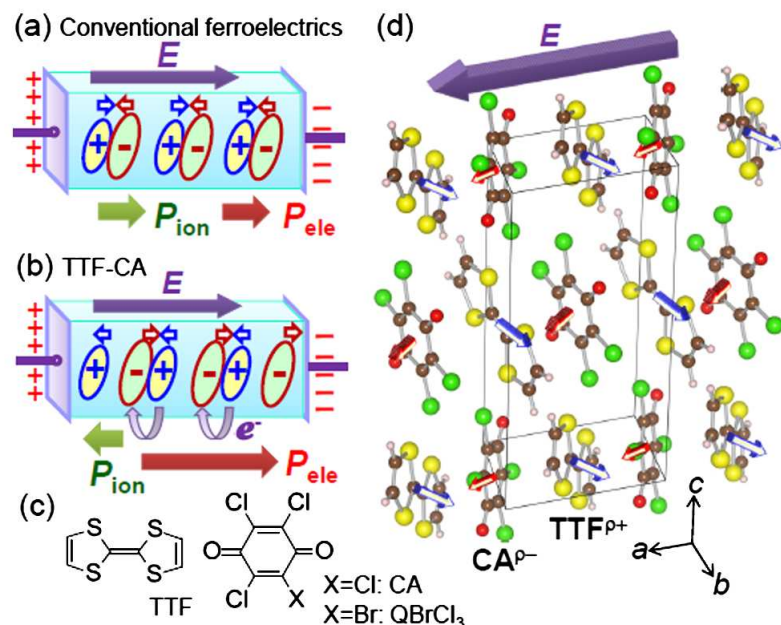
Rysunek 1.13: Schematyczna reprezentacja mieszanego stosu molekuł donora  $D$  i akceptora  $A$  w stanie kwazineutralnym dla  $\rho < 0.5$  o jednakowych odległościach  $x$  pomiędzy molekułami oraz stosu mieszanych dimerów w stanie kwazijonowym dla  $\rho > 0.5$ , w którym odległości pomiędzy molekułami wewnątrz dimerów są równe  $x - \delta$ , a odległości pomiędzy dimerami  $x + \delta$ .

NIT) wiąże się ze wzrostem przewodnictwa układu oraz niestabilnością Peierlsa w fazie jonowej [41]. Wielkość przeniesienia ładunku, zależy przy tym od różnicy energii  $I - A$  ( $I$  - stopień jonizacji donora,  $A$  - powinowactwo elektronowe akceptora), potrzebnej do zmiany stopnia jonizacji kryształu oraz energii elektrostatycznej Madelunga  $M_{ij}$  [42]. Różnicę tych energii można przedstawić w postaci równania:

$$E = \sum_i X_i q_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} M_{ij} q_i q_j \quad (1.2)$$

gdzie:  $X_i = A$ , a ładunek  $q_i$  posiada znak ujemny, gdy molekułą jest akceptor, natomiast dla molekuły donora  $X_i = I$  oraz  $q_i$  posiada znak dodatni, przy czym:  $0 < |q_i| < 1$  i  $\sum_i q_i = 0$ .

Zmiana jonowości materiału określona przez  $\rho$  sprzęga się w przejściu NIT z dimeryzacją (Rys. 1.13), której parametrem jest  $\delta$ . Przejście fazowe NIT może mieć charakter nieciągły ze skokową zmianą  $\rho$  lub ciągły, przy czym korelacje elektronowe  $U$  i  $V$  oraz sprzężenie elektron-drganie wewnątrz-molekularne faworyzują nieciągły charakter przejścia, a sprzężenie fononów z przeniesieniem ładunku - przejście drugiego rodzaju z ciągłą zmianą  $\rho$  [44, 45]. Związkiem, w którym zaobserwowano przejście pierwszego rodzaju z fazy neutralnej do jonowej jest TTF-CA, gdzie CA oznacza chloranil. W materiale tym w temperaturze  $T_{\text{NIT}} = 81$  K następuje skokowy wzrost jonowości układu od  $\rho \approx 0.3$  do wartości  $\rho \geq 0.5$  [46]. W materiałach tego



Rysunek 1.14: Schematy przedstawiające polaryzację elektryczną i przemieszczenie jonów w konwencjonalnych ferroelektrykach (a) i w soli TTF-CA (b). Molekuły tworzące sole o mieszanych stosach (c). Struktura krystaliczna soli TTF-CA z oznaczonymi kierunkami przemieszczenia molekuł w polu elektrycznym (d) [43]. Reprinted (figure) with permission from *Electronic Ferroelectricity in a Molecular Crystal with Large Polarization Directing Antiparallel to Ionic Displacement*, K. Kobayashi, S. Horiuchi, R. Kumai, F. Kagawa, Y. Murakami, Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.*, **2012**, *108*, 237601. Copyright (2021) by the American Physical Society.

rodzaju, w stanie zdimeryzowanym pojawiają się trwałe momenty dipolowe związane lokalnie z polaryzacją gęstości ładunku na dimerach. Przejście NIT prowadzi zatem do pojawienia się w materiale stanu ferroelektrycznego, który pokazany został schematycznie na rysunku 1.14 [9, 41].

## 1.4 Własności spektroskopowe

Mając na uwadze wybraną metodę badawczą, w niniejszym rozdziale przedstawiono szereg zagadnień związanych z własnościami spektroskopowymi przewodników organicznych. Dotyczą one zarówno elektronowej jak i oscylacyjnej odpowiedzi na działanie zewnętrznego pola elektromagnetycznego. Odpowiedź elektronowa materiału związana jest z nośnikami ładunku, a oscylacyjna z drganiami wewnątrz-molekularnymi. W przewodnikach organicznych odpowiedź oscylacyjna związana może być również z nośnikami ładunku, ze względu na sprzężenie elektron-drganie wewnątrz-

molekularne.

**Modele Lorentza oraz Drudego** Widma odbiciowe w podczerwieni zawierają informacje o własnościach optycznych materii, które w szczególności związane są z przejściami elektronowymi wewnątrz pasma przewodnictwa oraz przejściami międzypasmowymi charakterystycznymi dla elektronów zlokalizowanych. Model Drudego wykorzystywany jest do opisu własności fizycznych metali, a model Lorentza - półprzewodników i izolatorów [47].

Oddziaływanie światła z materią w modelu Lorentza, można opisać za pomocą równania dla tłumionego oscylatora harmonicznego [47]:

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} + m\Gamma \frac{d\mathbf{r}}{dt} + m\omega_0^2 \mathbf{r} = -e\mathbf{E}_{\text{lok}} \quad (1.3)$$

gdzie  $m$ ,  $e$  i  $\mathbf{r}$  oznaczają odpowiednio masę, ładunek oraz wektor wychYLENIA elektronu z położenia równowagi. Siłą wymuszającą ruch elektronu jest siła  $-e\mathbf{E}_{\text{lok}}$  promieniowania elektromagnetycznego o częstotliwości  $\omega$ , gdzie  $\mathbf{E}_{\text{lok}}$  oznacza lokalne pole elektryczne działające na elektron. Tłumienie opisuje wielkość  $m\Gamma(d\mathbf{r}/dt)$ , a częstość drgań własnych - parametr  $\omega_0$ . Z rozwiązania równania 1.3 oraz z zależności pomiędzy polaryzacją makroskopową i indukcją elektryczną w układzie izotropowym otrzymuje się równanie na zespoloną przenikalność elektryczną w modelu Lorentza:

$$\hat{\epsilon} = 1 + \frac{4\pi N e^2}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega} \quad (1.4)$$

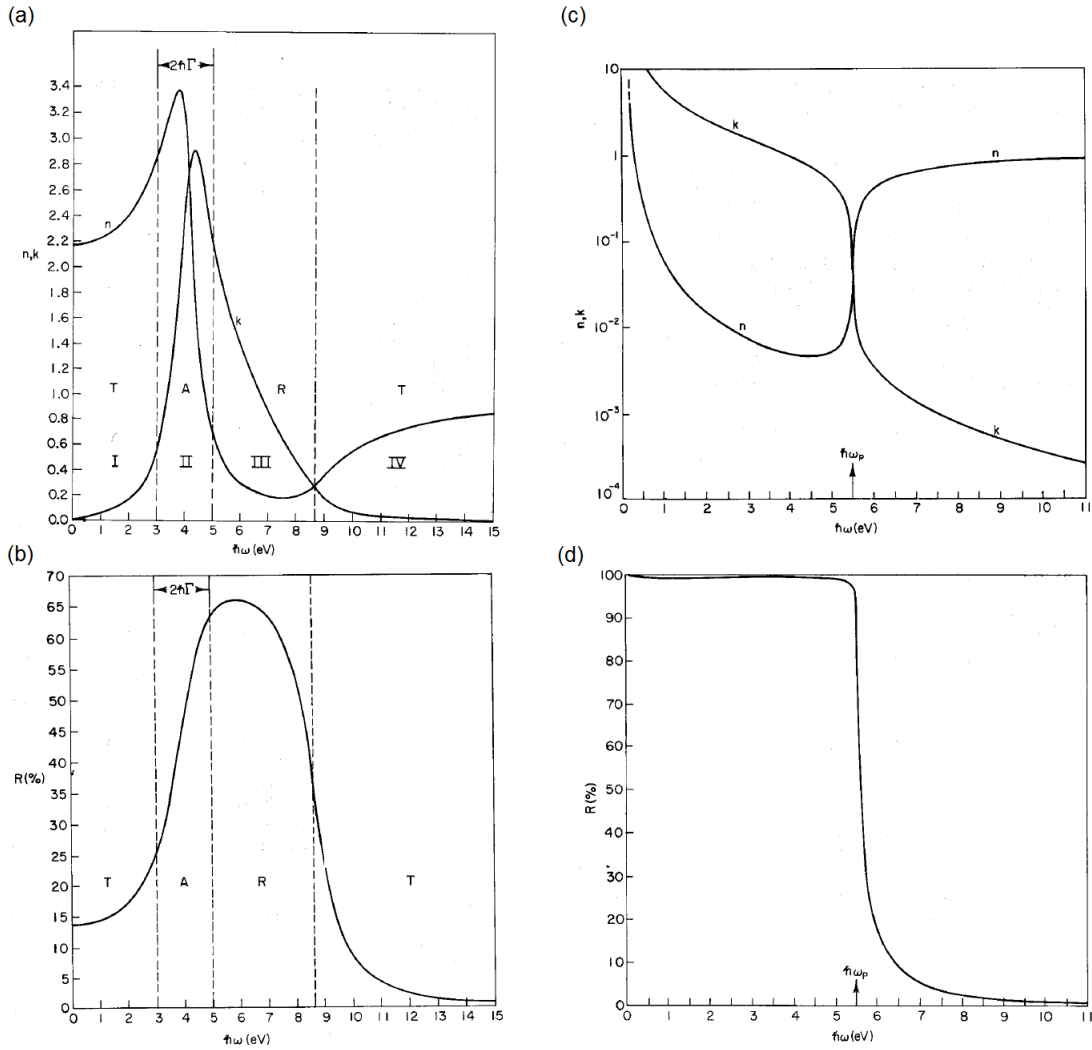
gdzie  $N$  oznacza liczbę atomów w jednostce objętości. Równanie 1.4 przedstawia zmienną zespoloną, którą można również przedstawić w postaci  $\hat{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ . Wielkość rzeczywista  $\epsilon_1$  związana jest ze zmagazynowaną energią, a wielkość urojona  $\epsilon_2$  - ze stratami energii. Wówczas składowe przenikalności dielektrycznej: rzeczywista  $\epsilon_1$  i urojona  $\epsilon_2$  są równe:

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 = 1 + \frac{4\pi N e^2}{m} \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2 \omega^2} \quad (1.5)$$

$$\epsilon_2 = 2nk = \frac{4\pi N e^2}{m} \frac{\Gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2 \omega^2} \quad (1.6)$$

gdzie  $n$  i  $k$  są składowymi zespolonego współczynnika załamania światła  $\hat{n} = n + ik$ , przy czym  $n$  określa prędkość fazową, a  $k$  jest współczynnikiem ekstynkcji określającym absorpcję światła padającego na kryształ. Własności optyczne materiału oddziałującego z promieniowaniem elektromagnetycznym, które określone są za pomocą składowych  $\epsilon_1$  i  $\epsilon_2$ , można powiązać z otrzymanym w eksperymencie energetycznym współczynnikiem odbicia  $R$  [47]:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (1.7)$$



Rysunek 1.15: Widmowa zależność parametrów  $n$ ,  $k$  i  $R$  w modelu Lorentza (a, b) oraz w modelu Drudego (c, d) [47]. The figures were published in the *Optical properties of solids*, F. Wooten, Academic Press, New York **1972**, pages 49-57. Copyright Elsevier (2021).

Oddziaływanie promieniowania elektromagnetycznego z materią w modelu Lorentza można przedstawić z podziałem na cztery zakresy spektralne (Rys. 1.15) [47]. Zakres niskoczęstotliwościowy  $\omega \ll \omega_0$ , w którym materiał nie absorbuje promieniowania, związany jest z transmisją. W zakresie  $\omega \approx \omega_0$  dominuje absorpcja promieniowania. W obszarze  $\omega \gg \omega_0$  obserwuje się znaczące odbicie. Na granicy obszaru III i IV rzeczywista składowa przenikalności dielektrycznej  $\epsilon_1$  przyjmuje wartość zero dla częstości  $\omega_p$ . Wówczas przy założeniu, że  $\omega \gg \omega_0 \gg \Gamma$ , częstość ta, którą nazywamy częstością plazmową, zdefiniowana jest wzorem:

$$\omega_p^2 = 4\pi N e^2 / m \quad (1.8)$$

W modelu Drudego przyjmuje się, że ruch elektronu jest swobodny, a oddziaływanie pomiędzy elektronami następuje tylko podczas ich wzajemnych zderzeń - odpychanie kulombowskie jest zaniedbane. Ponadto zakłada się, że jądro atomowe jest dużo cięższe od elektronu i prawie nieruchome. Wówczas siła przywracająca równowagę w oscylatorze harmonicznym (1.3) równa się zero. To implikuje, że również  $\omega_0 = 0$ . Ze względu na jednorodny rozkład funkcji falowej elektronu przewodnictwa, w metalu nie występuje pole lokalne. Pole elektryczne zależne od czasu  $t$  działające na elektron w modelu Drudego jest równe:  $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \exp(-i\omega t)$ . Równanie ruchu elektronu w modelu Drudego również można przedstawić przy pomocy tłumionego oscylatora harmonicznego [47]:

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} + m\gamma \frac{d\mathbf{r}}{dt} = -e\mathbf{E}(t) \quad (1.9)$$

W modelu Drudego współczynnik rozpraszania  $\gamma$  jest równy odwrotności czasu relaksacji  $\tau$ . Odpowiada on za opór elektryczny materiału. Model Drudego sprowadza się do szczególnego przypadku rozważanego wcześniej modelu Lorentza. Modyfikując odpowiednio równania 1.5 i 1.6 uzyskuje się składowe zespolonej przenikalności dielektrycznej dla metalu w następującej postaci:

$$\epsilon_1 = 1 - \frac{4\pi N e^2}{m} \frac{1}{\omega^2 + \gamma^2} \quad (1.10)$$

$$\epsilon_2 = \frac{4\pi N e^2}{m} \frac{\gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \quad (1.11)$$

Przenikalność dielektryczna  $\hat{\epsilon}$  dla metalu związana jest z przewodnictwem optycznym  $\hat{\sigma}$  przy pomocy równania [48]:

$$\hat{\epsilon} = 1 + \frac{4\pi i}{\omega} \hat{\sigma} \quad (1.12)$$

Zespolona wielkość przewodnictwa optycznego  $\hat{\sigma}$  jest równa:

$$\hat{\sigma}(\omega) = \sigma_1(\omega) + i\sigma_2(\omega) = \frac{\omega_p^2 \tau}{4\pi} \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} + i \frac{\omega_p^2 \tau}{4\pi} \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (1.13)$$

Własności fizyczne metali można zatem przedstawić przy pomocy parametrów optycznych, które zależą głównie od częstości plazmowej  $\omega_p$  oraz czasu relaksacji  $\tau$ . W zależności od częstości promieniowania elektromagnetycznego  $\omega$  odpowiedź optyczna metali może zawierać się w trzech obszarach [48]: (1) Hagen-Rubensa, (2) w zakresie relaksacji elektronów lub (3) w zakresie transmisji promieniowania. W obszarze Hagen-Rubensa dla  $\omega \ll \tau^{-1}$  odbicie jest bliskie 1, a rzeczywista składowa przewodnictwa optycznego jest w przybliżeniu niezależna od częstości, co oznacza, że  $\sigma_1(\omega) \approx \sigma_{dc}$ , gdzie  $\sigma_{dc}$  - przewodnictwo stałoprądowe. W drugim zakresie dla  $\omega \approx \omega_p$  następuje znaczący spadek energetycznego współczynnika odbicia promieniowania.

W trzecim obszarze dla  $\omega \gg \omega_p$  metal staje się w znacznym stopniu transparentny dla promieniowania.

Odpowiedź optyczna metali organicznych zawiera zazwyczaj wkłady pochodzące zarówno od elektronów przewodnictwa, jak i od elektronów zlokalizowanych. W celu uwzględnienia tych wkładów w opisie własności optycznych przewodników organicznych często stosuje się tak zwany model Drude-Lorentza. Jest on kombinacją modeli teoretycznych opisujących układy o zlokalizowanych i zdelokalizowanych nośnikach ładunku. W modelu Drude-Lorentza składowe rzeczywista  $\epsilon_1$  i urojona  $\epsilon_2$  zespolonej przenikalności dielektrycznej  $\hat{\epsilon}$ , równe są odpowiednio:

$$\epsilon_1 = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma^2} + \frac{f^2 (\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \quad (1.14)$$

$$\epsilon_2 = \frac{\omega_p^2 \Gamma}{\omega (\omega^2 + \Gamma^2)} + \frac{f^2 \gamma \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \quad (1.15)$$

gdzie  $\epsilon_\infty$  oznacza stałą, reprezentującą wkłady do funkcji dielektrycznej pochodzące od wysokich częstotliwości,  $f$  - siłę oscylatora,  $\Gamma$  - stałą rozpraszania w modelu Lorentza,  $\gamma$  - stałą rozpraszania w modelu Drudego. Parametry powyższych modeli takie jak częstość plazmowa ( $\omega_p$ , stałe rozpraszania ( $\Gamma$  lub  $\gamma$ ) oraz położenie pasma elektronowego  $\omega_0$  można wyznaczyć przeprowadzając dopasowanie eksperymentalnych widm odbiciowych odpowiednimi funkcjami dielektrycznymi przy użyciu metody najmniejszych kwadratów.

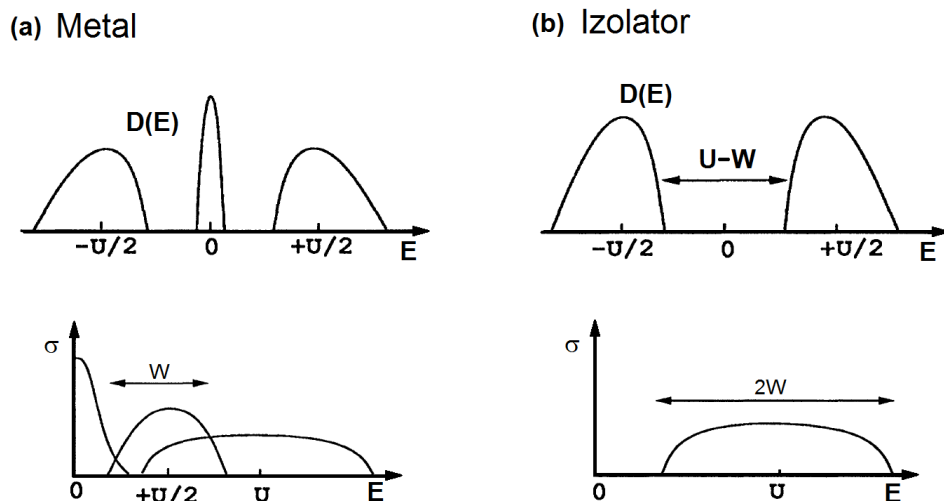
Przy założeniu modelu ciasnego wiązania, dla kwazijednowymiarowych przewodników organicznych, w których szerokość pasma przewodnictwa wynosi  $4t$ , częstość plazmową można przedstawić w postaci [48]:

$$\omega_p^2 = \frac{16td^2e^2}{\hbar^2 V_m} \sin \frac{\pi \rho_m}{2} \quad (1.16)$$

gdzie  $d$  oznacza odległość między molekułami,  $\rho_m$  - liczbę nośników ładunku na molekułę, a  $V_m$  - objętość komórki elementarnej na molekułę. Równanie to umożliwia wyznaczenie całki przeskoku  $t$  z widma odbiciowego materiału.

**Pasma elektronowe w układach skorelowanych** Istotny wpływ na widma elektronowe niskowymiarowych przewodników organicznych mają oddziaływania kulombowskie pomiędzy elektronami na węzle sieci oraz pomiędzy węzłami. W przypadku materiałów z wypełnieniem pasma  $1/2$ , największe znaczenie ma parametr  $U$ .

Własności fizyczne takich materiałów organicznych dyskutuje się w uproszczonym modelu Hubbarda ( $U \neq 0$ ,  $t \neq 0$ ,  $V = 0$ ). Na rysunku 1.16a przedstawiono gęstość stanów  $D(E)$  w przybliżeniu pola średniego w układzie z wypełnieniem elektronowego pasma przewodnictwa w  $1/2$ , która jest charakterystyczna dla metalu, a

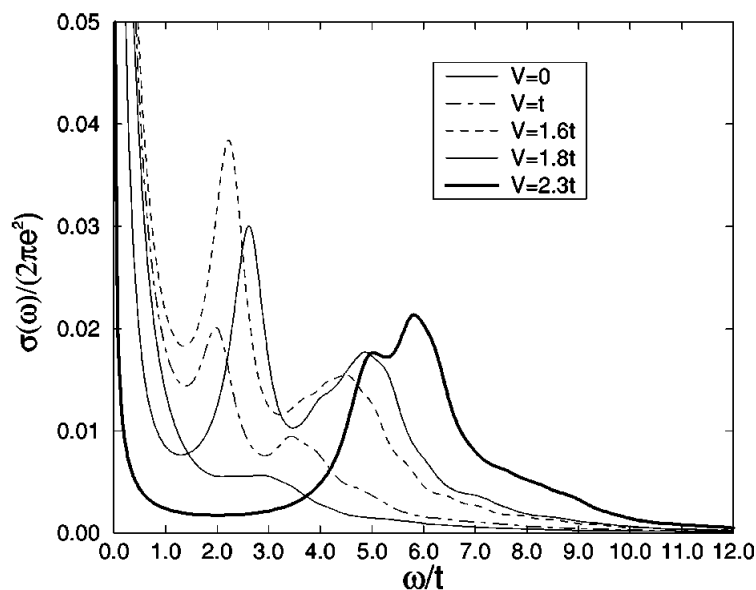


Rysunek 1.16: Gęstość stanów oraz przewodnictwo optyczne dla metalu (a) i izolatora (b) w modelu Hubbarda [49]. Reprinted (figure) with permission from *Optical Conductivity in Mott-Hubbard Systems*, M. J. Rozenberg, G. Kotliar, H. Kajueter, G. A. Thomas, D. H. Rapkine, J. M. Honig, P. Metcalf, *Phys. Rev. Lett.*, **1995**, *75*, 105-108. Copyright (2021) by the American Physical Society.

na rysunku 1.16b - dla izolatora. W widmie przewodnictwa optycznego metalu organicznego (Rys. 1.16a) wyróżnia się trzy składowe. Dla niskiej częstotliwości obserwuje się pasmo typu Drudego pochodzące od elektronów przewodnictwa. Druga składowa o szerokości  $W$  i energii  $E = U/2$  pojawia się w zakresie  $500 - 700 \text{ cm}^{-1}$ . Związana jest ona z przejściami pomiędzy gęstością stanów na poziomie Fermiego i dwoma pasmami typu Hubbarda. Trzecia, stosunkowo szeroka składowa dla  $E = U$  (około  $2500 \text{ cm}^{-1}$ ) jest związana z przejściem pomiędzy dwoma pasmami Hubbarda. Dla izolatorów (Rys. 1.16b) cechą charakterystyczną w widmach przewodnictwa optycznego  $\sigma(\omega)$  jest obecność jednego szerokiego pasma przy częstotliwości  $E = U$ , związanego z przejściem pomiędzy pasmami Hubbarda.

W układach z wypełnieniem pasma w  $1/4$  znaczącą rolę odgrywają korelacje pomiędzy elektronami na sąsiednich węzłach sieci. Tego typu materiały wymagają zastosowania rozszerzonego modelu Hubbarda z uwzględnieniem parametru  $V$ . Wyniki tego rodzaju obliczeń teoretycznych przeprowadzonych przez Merino i inni [50] dla metalu w pobliżu fazy CO, w którym występują fluktuacje ładunku pokazują rysunek 1.17.

Widma przewodnictwa optycznego obliczone zostały dla układu, który dla wzrastającej efektywnej energii kulombowskiego odpychania  $V/t$  przechodzi ze stanu metalicznego do stanu izolatora z uporządkowaniem ładunku. Dla  $V = 0$ , widmo  $\sigma(\omega)$  składa się z pasma typu Drudego dla  $\omega = 0$  (a) i słabego pasma dla  $\omega = 3t$  (b).



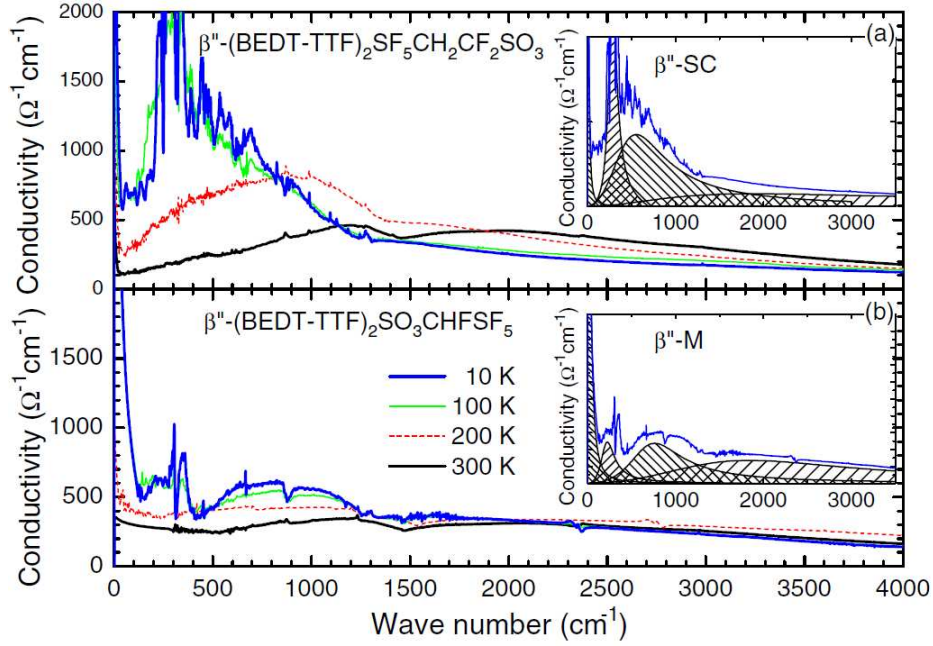
Rysunek 1.17: Teoretyczne widma przewodnictwa optycznego dla układu w fazie metalicznej w pobliżu przejścia CO. Przy wzroście efektywnej energii  $V/t$  układ przechodzi ze stanu metalicznego do stanu izolatora z uporządkowaniem ładunku; widma obliczone zostały przy pomocy w rozszerzonym modelu Hubbarda dla stałej energii  $U = 20t$  [50]. Reprinted (figure) with permission from *Dynamical properties of a strongly correlated model for quarter-filled layered organic molecular crystals*, J. Merino, A. Greco, R. H. McKenzie, M. Calandra, *Phys. Rev. B*, **2003**, 68, 245121. Copyright (2021) by the American Physical Society.

Gdy efektywna wartość energii  $V/t$  wzrasta, widmo ulega znaczącej zmianie. Pasma (a) stopniowo się zwęża, a w okolicach  $\omega = 2t$  pojawia się nowe, stosunkowo wąskie pasmo związane prawdopodobnie z fluktuacjami ładunku. Jednocześnie następuje wzrost intensywności pasma (b), które przesuwa się w stronę wyższych częstotliwości. Zatem wraz ze wzrostem korelacji elektronowych  $V$  w układzie następuje przeniesienie gęstości spektralnej z pasma typu Drudego w stronę wyższych częstotliwości.

Pasma elektronowe w niskiej częstotliwości związane prawdopodobnie z fluktuacjami ładunku zaobserwowano eksperymentalnie w solach  $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>SF<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> oraz  $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>CHFSF<sub>5</sub> (Rys. 1.18). W nadprzewodniku  $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>SF<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> potwierdzono stan z uporządkowaniem ładunku w niskiej temperaturze, a w metalu  $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>CHFSF<sub>5</sub> - występowanie fluktuacji ładunku w całym zakresie temperatur.

**Widma oscylacyjne: sprzężenie elektron-fonon** Badania dynamiki molekularnej przeprowadza się zazwyczaj za pomocą dwóch komplementarnych metod, spektroskopii Ramana i spektroskopii w podczerwieni. W widmach oscylacyjnych ni-



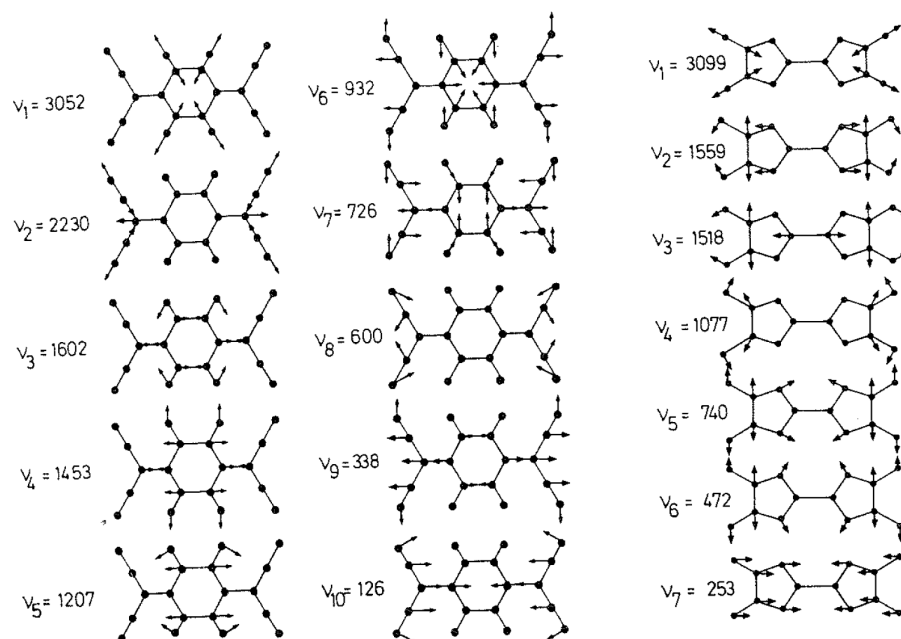


Rysunek 1.18: Spolaryzowane w kierunku  $E \parallel b$  widma przewodnictwa optycznego soli (a)  $\beta''$ -(BEDT-TTF) $_2$ SF $_5$ CH $_2$ CF $_2$ SO $_3$  i (b)  $\beta''$ -(BEDT-TTF) $_2$ SO $_3$ CHFSF $_5$  - eksperyment; widma we wstawkach ( $T = 10$  K) dopasowane zostały w modelu Drude-Lorentza [35]. Reprinted (figure) with permission from *Bandwidth Tuning Triggers Interplay of Charge Order and Superconductivity in Two-Dimensional Organic Materials*, S. Kaiser, M. Dressel, Y. Sun, A. Greco, J. A. Schlueter, G. L. Gard, N. Drichko, *Phys. Rev. Lett.*, **2010**, *105*, 206402. Copyright (2021) by the American Physical Society.

skowymiarowych przewodników organicznych oprócz pasm normalnie aktywnych w Ramanie oraz w podczerwieni obserwujemy szczególną grupę pasm aktywowanych w wyniku oddziaływania elektronów z drganiami sieci i/lub drganiami wewnątrzmolekularnymi. Drgania sieci czyli fonony utożsamiane są z rotacyjnymi i translacyjnymi ruchami całych molekuł (węzłów sieci krystalicznej) wokół położenia równowagi. W odróżnieniu od nich, drgania wewnątrzmolekularne związane są z ruchami zębów atomowych molekuł. W pierwszym przybliżeniu sprzężenie tych dwóch rodzajów drgań z elektronami można traktować niezależnie.

Przyjmuje się, że fonony modułują całą przeskoku  $t$ . Takie sprzężenie drgań sieci z elektronami nazywane często sprzężeniem typu Peierlsa, związane jest ze stałą sprzężenia  $g_{elp} = (\partial t / \partial Q)$ , gdzie  $Q$  - bezwymiarowa współrzędna normalna. Z drugiej strony, sprzężenie elektron-drganie wewnątrzmolekularne (emv), nazywane również sprzężeniem typu Holsteina, jest wynikiem modulacji energii najwyższego orbitalu molekularnego donora w wyniku drgania. Wielkość tego sprzężenia dla danego drgania określa stała sprzężenia  $g_{emv} = (\partial \epsilon / \partial Q)$ , a  $\epsilon$  oznacza energię HOMO mole-

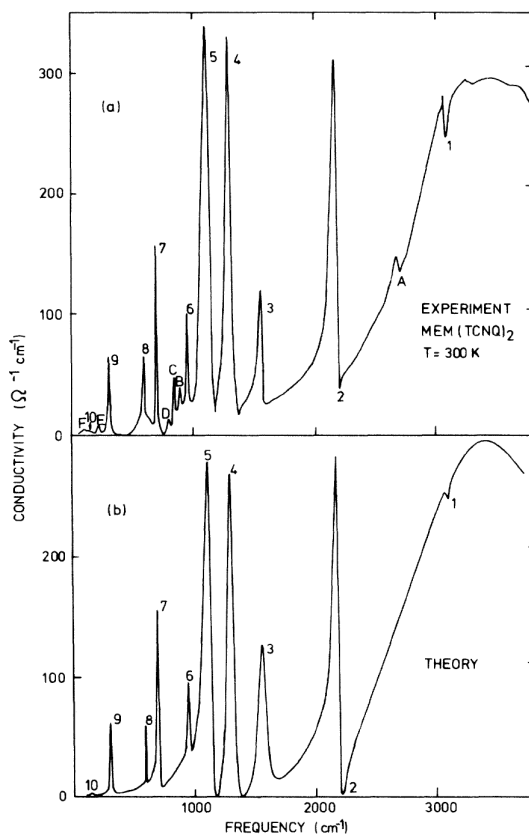
kuły donora, gdzie HOMO jest akronimem angielskiego *highest occupied molecular orbital*. Z punktu widzenia korelacji elektronowych, drgania wewnątrz-molekularne wpływają na parametr  $U$  określający energię kulombowskiego oddziaływania elektronów na tej samej molekułe, a fonony - na wielkość oddziaływań elektronowych  $V$  pomiędzy molekułami [40].



Rysunek 1.19: Pełnosymetryczne drgania płaskich molekuł TCNQ i TTF o symetrii molekularnej  $D_{2h}$  (typu  $a_g$ ). Częstość drgań podana została w jednostkach  $\text{cm}^{-1}$  [51]. Reprinted (figure) with permission from *Electron-Intramolecular Vibration Coupling in TTF-TCNQ Systems*, N. O. Lipari, M. J. Rice, C. B. Duke, R. Bozio, A. Girlando, C. Pecile, *International Journal of Quantum Chemistry: Quantum Chemistry Symposium*, **1977**, *11*, 583-594. Copyright (2021) by the John Wiley and Sons.

Teoretyczny opis mechanizmu oddziaływania elektronów z drganiami wewnątrz-molekularnymi w niezdymeryzowanych i zdymeryzowanych przewodnikach organicznych został przedstawiony przez M. J. Rice'a [52, 53]. W swoim opisie Rice uwzględnił pełnosymetryczne drgania molekuł, normalnie aktywne w widmach Ramana i nieaktywne w podczerwieni, które modulują lokalną gęstość elektronową i w związku z tym biorą udział w sprzężeniu elektronów przewodnictwa z drganiami wewnątrz-molekularnymi. Rysunek 1.19 pokazuje pełnosymetryczne drgania wewnątrz-molekularne  $a_g$  płaskich molekuł TCNQ (akceptora) i TTF (donora) o symetrii  $D_{2h}$ .

Sprzężenie drgań molekuł z elektronami wywołuje oscylacje nośników ładunku wzdłuż przewodzących łańcuchów molekuł donora lub akceptora w warunkach obniżonej symetrii, na przykład w obecności dimeryzacji. Wówczas z elektronami



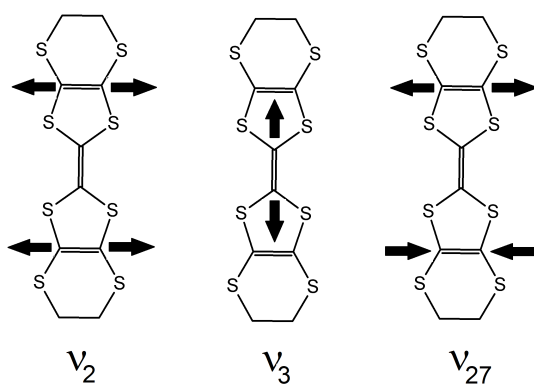
Rysunek 1.20: Widma w podczerwieni przewodnictwa optycznego  $\sigma$  soli MEM(TCNQ)<sub>2</sub> otrzymane z (a) widma odbiciowego zmierzonego dla  $E \parallel c$  w temperaturze 300 K oraz z (b) teorii [54]. Reprinted (figure) with permission from *Investigation of the nature of the unpaired electron states in the organic semiconductor N-methyl-N-ethylmoryholinium-tetracyanotiuinodimethane*, M. J. Rice, V. M. Yartsev, C. S. Jacobsen, *Phys. Rev. B*, **1980**, *21*, 3437-3446. Copyright (2021) by the American Physical Society.

sprzęgają się antysymetryczne drgania składowych dimeru i w efekcie w widmie w podczerwieni pojawiają się silne pasma absorpcyjne (Rys. 1.20). Mody aktywowane w wyniku sprzężenia emv nazywane są często modami wibronowymi, ponieważ ich natura jest jednocześnie oscylacyjna i elektronowa. Są one stosunkowo silne, szerokie i przesunięte w stronę niższych częstości względem odpowiednich pasm obserwowanych w widmach Ramana. Szerokość połówkowa pasm wibronowych zależy od wzajemnego położenia w widmie pasm oscylacyjnych oraz pasma elektronowego. Pasma wibronowe są niezwykle istotne z punktu widzenia badań materiałowych, ponieważ są bardzo czułe na wszelkie zmiany w lokalnej strukturze kryształu, na przykład podwojenie komórki elementarnej. Dlatego mody wibronowe często służą jako precyzyjne wskaźniki przejść fazowych. W solach BEDT-TTF, najsilniejsze pasmo wibronowe w widmie w podczerwieni związane jest z pełnosymetrycznym

drżaniem rozciągającym środowego wiązania C=C molekuly donora.

**Widma oscylacyjne: sole z uporządkowaniem ładunkowym** W przewodnikach organicznych, jak również w tlenkach metali przejściowych stan z uporządkowaniem ładunku badany jest zazwyczaj przy wykorzystaniu metod rentgenograficznych oraz metod spektroskopowych. Rentgenograficzne pomiary struktury krystalicznej pozwalają na uzyskanie wstępnych informacji dotyczących uporządkowania molekuł (period sieci) i długości wiązań. Wyznaczone w ten sposób długości niektórych wiązań w molekułach donora, np. BEDT-TTF, silnie zależą od ładunku, który jest na nich zlokalizowany. W szczególności, jonizacja molekuly BEDT-TTF powoduje, że wiązania podwójne pomiędzy atomami węgla ulegają wydłużeniu, natomiast wiązania pojedyncze C-S w bocznych pierścieniach - skróceniu. Wartość ładunku wyznaczona za pomocą pomiarów długości wiązań obarczona jest dość dużym błędem rzędu  $\pm 0.1$  dla struktury pozbawionej defektów [55].

Precyzyjnych informacji na temat stanu CO dostarczają pomiary jądrowego rezonansu magnetycznego (NMR, z ang. *nuclear magnetic resonance*). Obserwacja stanu z uporządkowaniem ładunku w tych badaniach związana jest z rozszczepieniem linii spektralnej  $^{13}\text{C}$  na dwie składowe odpowiadające molekule bogatej i ubogiej w ładunek [56, 57]. Jednak metoda ta wymaga przygotowania próbek podstawionych izotopowo, co nie zawsze jest możliwe. Z drugiej strony, odpowiedź dielektryczna stanu CO ujawnia efekty związane z ferroelektrycznością. Obserwuje się wówczas intensywny, wąski pik przenikalności dielektrycznej  $\epsilon'$  w funkcji temperatury [58].



Rysunek 1.21: Schemat drgań rozciągających C=C molekuly BEDT-TTF<sup>+</sup> w symetrii molekularnej  $D_{2h}$ .

Dwie wzajemnie komplementarne metody spektroskopii oscylacyjnej, spektroskopia Ramana oraz spektroskopia w podczerwieni (IR) pozwalają z bardzo dużą dokładnością określić rozkład ładunku w niskowymiarowych przewodnikach organicznych. Korzysta się przy tym z faktu, że niektóre drżania normalne molekuł

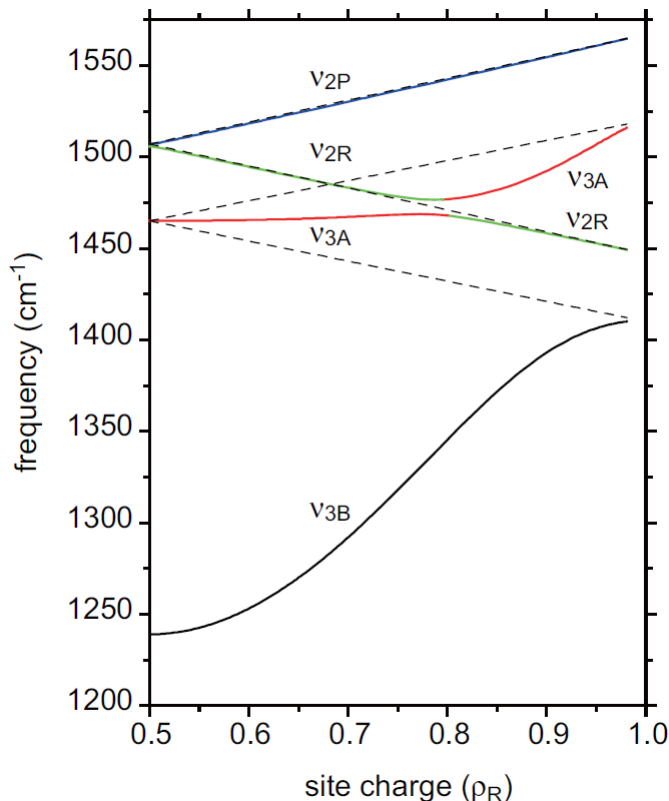
donora są szczególnie wrażliwe na ładunek. W stanie z uporządkowaniem ładunku, odpowiednie pasma drgań oscylacyjnych ulegają rozszczepieniu na tyle składowych ile jest różnych wartości ładunku. W szczególności dotyczy to trzech drgań rozciągających podwójnych wiązań C=C molekuly donora BEDT-TTF,  $\nu_2(a_g)$ ,  $\nu_3(a_g)$  i  $\nu_{27}b_{1u}$  (Rys. 1.21). Obserwowane w widmach pasma oscylacyjne, które odpowiadają tym drganiom, przesuwają się wraz ze wzrostem jonizacji molekuł w stronę niższych częstości. Ze względu na fakt, że BEDT-TTF posiada centrum inwersji, dwa w pełni symetryczne drgania  $\nu_2$  i  $\nu_3$  są aktywne w spektroskopii Ramana, natomiast drganie antysymetryczne  $\nu_{27}$  jest normalnie aktywne w podczerwieni (IR).

Drganie  $\nu_3$  bardzo silnie oddziałuje z elektronami przewodnictwa. Z tego powodu, położenie pasma  $\nu_3$  w widmach w podczerwieni (ozn. jako  $\nu_{3B}$  na rys. 1.22) przede wszystkim zależy od sprzężenia emv, a dopiero w dalszej kolejności od ładunku na molekule donora. Również położenia niektórych składowych  $\nu_3$  w widmach Ramana (ozn. jako  $\nu_{3A}$  na rys. 1.22) odbiegają od zależności liniowej położenia od ładunku i są mocno zniekształcone w wyniku oddziaływania z elektronami (Rys. 1.22) [59]. W takiej sytuacji pasma  $\nu_3$  są dość rzadko wykorzystywane w interpretacji własności spektralnych związanych z stanem uporządkowania ładunkowego.

Drganie  $\nu_2$  posiada znacząco mniejszą stałą sprzężenia  $g_{emv}$ , a zatem jest dużo lepszym wskaźnikiem ładunku na molekułach niż drganie  $\nu_3$ . Położenie składowych pasma  $\nu_2$  w widmach Ramana charakteryzuje się liniową zależnością częstości  $\nu$  od ładunku  $\rho$ :  $\nu_2(\rho) = 1447 + 120(1 - \rho)$  [60], która umożliwia precyzyjne wyznaczenie ładunku na molekule. Rysunek 1.22 przedstawia liniową zależność częstości drgań  $\nu_2$  od ładunku dla molekuł BEDT-TTF bogatych ( $\rho > 0.5$ ) oraz ubogich w ładunek ( $\rho < 0.5$ ), a także nieliniową zależność składowych  $\nu_3$ , które obserwowane są w widmach Ramana.

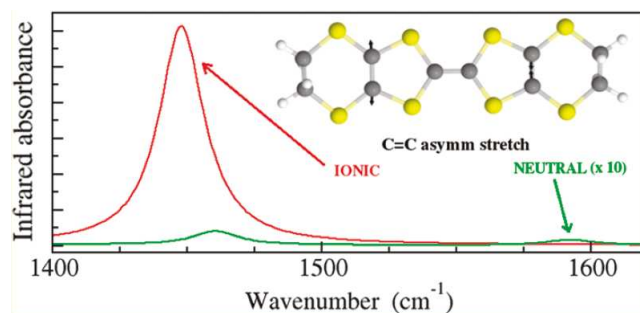
Antysymetryczne drganie rozciągające  $\nu_{27}$  nie ulega sprzężeniu z elektronami, w związku z tym jest najlepszym wyznacznikiem wielkości ładunku na molekule w widmach w podczerwieni. Położenie składowych tego modu spełnia liniowe równanie  $\nu_{27}(\rho) = 1398 + 140(1 - \rho)$  [60]. Ponadto intensywność pasm  $\nu_{27}$ , jak pokazuje rysunek 1.23, również bardzo silnie zależy od stopnia jonizacji, co znacząco ułatwia identyfikację pasm molekuł bogatych w ładunek [61]. Jedynym utrudnieniem jest polaryzacja drgania  $\nu_{27}$  wzdłuż długiej osi molekuly BEDT-TTF. Jest to kierunek prostopadły do płaszczyzny przewodzącej, która w przewodnikach organicznych jest zazwyczaj równoległa do najlepiej wykształconej ściany płaskiego kryształu. Tak więc pomiar pasma  $\nu_{27}$  przeprowadza się zazwyczaj mierząc widmo odbiciowe od bardzo wąskiej ściany kryształu.

W badaniach widm odbiciowych soli  $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>SF<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, która w

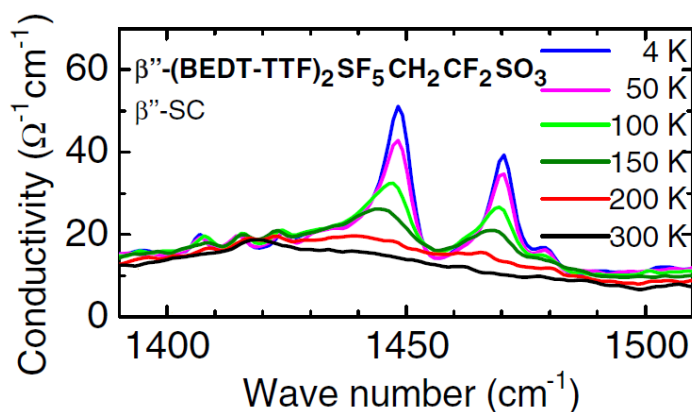


Rysunek 1.22: Zależność częstości składowych drgań  $\nu_2$  i  $\nu_3$  od ładunku zlokalizowanego na molekułach. Obliczenia zostały wykonane dla całki przeskoku  $t = 0.2$  eV oraz stałych sprzężenia drgań  $\nu_2$  i  $\nu_3$  odpowiednio  $g_2 = 0.02$  eV i  $g_3 = 0.1$  eV. Linie przerywane oznaczają zależność częstości od ładunku gdy  $g_2 = g_3 = 0$ . W stanie z nierównomiernym rozkładem ładunku na molekułach,  $\nu_{2R}$  oznacza drganie molekuly bogatej w ładunek (dla  $\rho > 0.5$ ), natomiast  $\nu_{2P}$  - drganie molekuly ubogiej w ładunek ( $\rho < 0.5$ ), przy czym  $\rho_P + \rho_R = 1$ ; pasmo  $\nu_3$  obserwowane w widmie Ramana oznaczono jako  $\nu_{3A}$ , - a w widmie IR jako  $\nu_{3B}$  [59].

temperaturze  $T_c = 5$  K przechodzi do stanu nadprzewodzącego pokazano związek pomiędzy fluktuacjami rozkładu ładunku a nadprzewodnictwem [35]. Rysunek 1.24 przedstawia rozszczepienie pasma  $\nu_{27}$  na dwie składowe przy obniżaniu temperatury. Rozszczepienie to świadczy o obecności fluktuacji ładunku z amplitudą  $\Delta\rho \approx 0.2e$  w wyższych temperaturach i uporządkowaniu ładunkowym w niskiej temperaturze. Również wyniki badań spektroskopowych rodziny soli  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>MHg(SCN)<sub>4</sub>, gdzie  $M = K, NH_4$ , pokazują, że uporządkowanie ładunkowe może mieć związek z nadprzewodnictwem [36]. Jeżeli zamiast dalekozasięgowego uporządkowania ładunkowego mamy do czynienia z fluktuacjami rozkładu ładunku, wówczas pasma drgań wrażliwych na ładunek ulegają poszerzeniu. W takiej sytuacji analiza szerokości pasm w oparciu o model Kubo [62] umożliwia scharakteryzowanie fluktuacji ładun-



Rysunek 1.23: Widmo w podczerwieni pasm  $\nu_{27}$  odpowiadających zjonizowanej i neutralnej molekule BEDT-TTF [61]. Reprinted (figure) with permission from *Charge Sensitive Vibrations and Electron-Molecular Vibration Coupling in Bis(ethylenedithio)-tetrathiafulvalene (BEDT-TTF)*, A. Girlando, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 19371–19378. Copyright (2021) American Chemical Society.

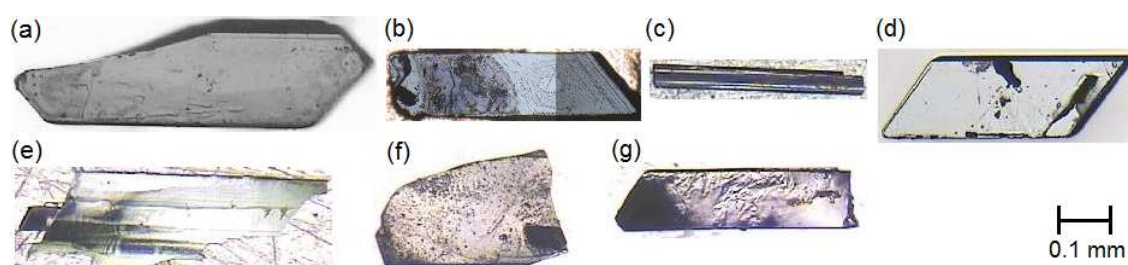


Rysunek 1.24: Widmo odbiciowe  $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>SF<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> w zakresie pasma  $\nu_{27}$ : rozszczepienie na dwie składowe 1448 i 1470 cm<sup>-1</sup> [35]. Reprinted (figure) with permission from *Bandwidth Tuning Triggers Interplay of Charge Order and Superconductivity in Two-Dimensional Organic Materials*, S. Kaiser, M. Dressel, Y. Sun, A. Greco, J. A. Schlueter, G. L. Gard, N. Drichko, *Phys. Rev. Lett.*, **2010**, *105*, 206402. Copyright (2021) by the American Physical Society.

ku.

## Rozdział 2

### Obiekty badań



Rysunek 2.1: Zdjęcia monokryształów  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(NBS)·4H<sub>2</sub>O (a),  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(ABS)·4H<sub>2</sub>O (b), (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(TCNQ) (c), (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(TCNQF) (d), (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(TCNQF<sub>2</sub>) (e), (tTTF-I)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> (f), (tTTF-I)ClO<sub>4</sub>·(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (g).

Wszystkie materiały do badań zostały otrzymane w wyniku syntezy przy pomocy standardowej metody elektrochemicznej [63] w laboratorium Marca Fourmigué na Uniwersytecie Rennes 1 we Francji. Monokryształy soli  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(ABS)·4H<sub>2</sub>O,  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(NBS)·4H<sub>2</sub>O [64], (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQF<sub>n</sub>, n = 0, 1, 2 [65] oraz (tTTF-I)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>, (tTTF-I)ClO<sub>4</sub>·(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) [66] pokazano na rysunku 2.1. Najlepiej wykształcona ściana, w przypadku tych kryształów, jest zazwyczaj równoległa do płaszczyzny przewodzącej. Orientacja badanych kryształów przeprowadzona została na podstawie ich anizotropowej odpowiedzi optycznej.

#### 2.1 Sole $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(ABS)·4H<sub>2</sub>O oraz $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(NBS)·4H<sub>2</sub>O

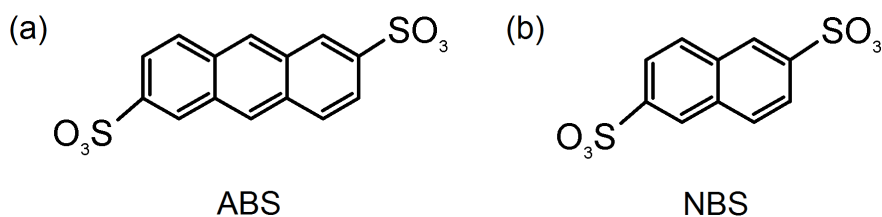
Sole przewodzące  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(ABS)·4H<sub>2</sub>O oraz  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(NBS)·4H<sub>2</sub>O w komórce elementarnej zawierają osiem molekuł donora BEDT-TTF, dwie molekuły dwusiarczynu antracenu (ABS) lub dwusiarczynu naftalenu (NBS) (Rys. 2.2)



Tabela 2.1: Typowe rozmiary monokryształów badanych soli.

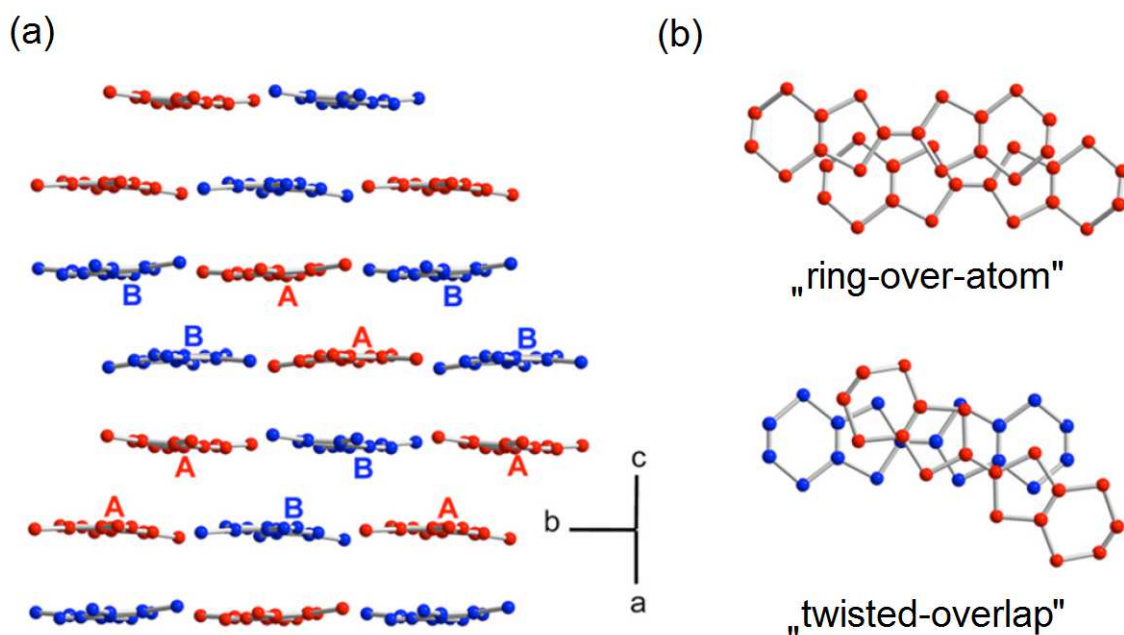
| Sól  | Przybliżone rozmiary monokryształów (mm <sup>3</sup> ) |
|--|--|
| $\delta$ -(BEDT-TTF) <sub>4</sub> (NBS)·4H <sub>2</sub> O    | 0.7 × 0.2 × 0.2  |
| $\delta$ -(BEDT-TTF) <sub>4</sub> (ABS)·4H <sub>2</sub> O    | 0.4 × 0.1 × 0.15                                       |
| (EDT-TTF-I <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (TCNQ)                | 0.45 × 0.05 × 0.01                                     |
| (EDT-TTF-I <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (TCNQF)               | 0.5 × 0.2 × 0.02                                       |
| (EDT-TTF-I <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (TCNQF <sub>2</sub> ) | 0.7 × 0.2 × 0.02                                       |
| (tTTF-I) <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub>                       | 0.4 × 0.25 × 0.01                                      |
| (tTTF-I)ClO <sub>4</sub> ·(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) | 0.5 × 0.12 × 0.01                                      |

znajdujące się w centrum inwersji oraz molekuly wody strukturalnej tworzące centrosymetryczne tetramery [64]. Struktura krystaliczna tych soli jest warstwowa [64]. Warstwę przewodzącą tworzą kolumny molekuł BEDT-TTF, w obrębie których obserwuje się tak zwane skręcone przekrywanie sąsiednich molekuł („twisted overlap”), charakterystyczne dla fazy  $\delta$  [67]. Warstwę anionową tworzą dwusiarczyny antracenu lub dwusiarczyny naftalenu, które oddziałują z molekułami H<sub>2</sub>O za pośrednictwem wiązań wodorowych [64]. W przypadku soli  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(ABS)·4H<sub>2</sub>O, warstwy donorowa i akceptorowa oddziałują wzajemnie za pośrednictwem wiązań wodorowych C–H···O pomiędzy grupą etylenową BEDT-TTF i grupą siarczynową molekuly akceptora. Akceptor występujący w postaci dwuanionu posiada ładunek -2e zlokalizowany na atomach tlenu. Zatem na podstawie stechiometrii ładunek przypadający na molekułę donora jest równy +0.5e.



Rysunek 2.2: (a) Molekuła dwusiarczynu antracenu ABS oraz (b) dwusiarczynu naftalenu NBS.

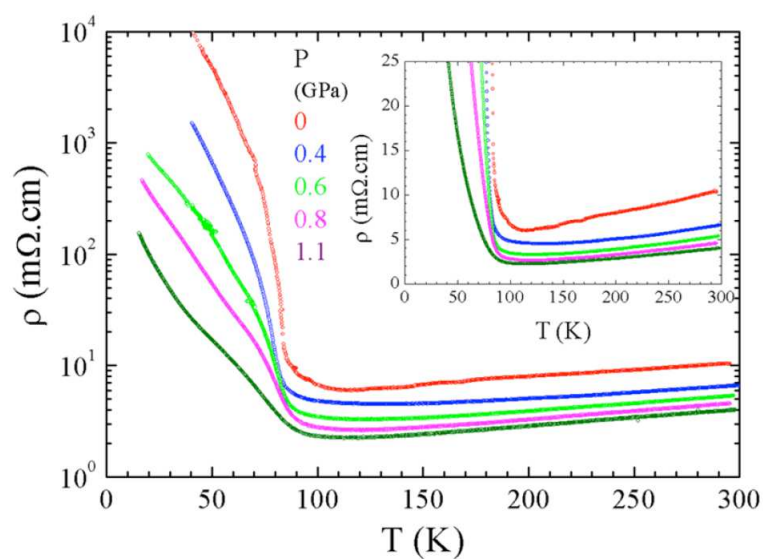
Sól  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(ABS)·4H<sub>2</sub>O krystalizuje w układzie jednoskośnym, w grupie przestrzennej P<sub>2</sub><sub>1</sub>/c [64]. Dwie krystalograficznie niezależne molekuly donora BEDT-TTF w warstwie przewodzącej zostały oznaczone na rysunku 2.3 odpowiednio jako A i B. Tworzą one centrosymetryczne pary molekuł AA i BB ułożone wzdłuż osi *c* (Rys. 2.3a). Wzajemne ułożenie molekuł w tym kierunku w obrębie



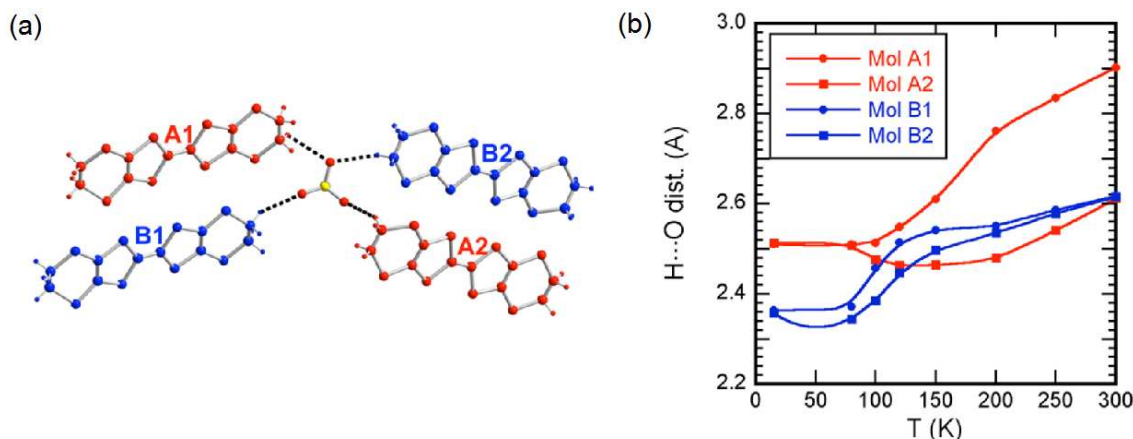
Rysunek 2.3: (a) Struktura warstwy donorowej soli  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(ABS)·4H<sub>2</sub>O, (b) wzajemne przekrywanie molekuł typu „ring-over-atom” w obrębie diad AA i BB oraz typu „twisted overlap” pomiędzy diadami [64]. Reprinted (figure) with permission from *Correlation between Metal-Insulator Transition and Hydrogen-Bonding Network in the Organic Metal  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>[2,6-Anthracene-bis(sulfonate)]·(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>*, F. Camerel, G. Le Helloco, T. Guizouarn, O. Jeannin, M. Fourmigué, A. Frąckowiak, I. Olejniczak, R. Świetlik, A. Marino, E. Collet, L. Topupez, P. Auban-Senzier, E. Canadell, *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 5135. Copyright (2021) American Chemical Society.

diad AA i BB jest typu „ring-over-atom”, a pomiędzy diadami jest typu „twisted overlap” (Rys. 2.3b). Długości wiązań sugerują, że rozkład ładunku jest jednorodny w wysokiej temperaturze, a przy obniżeniu temperatury staje się niejednorodny z uporządkowaniem ładunku +0.4e i +0.6e odpowiednio na molekułach A i B w niskiej temperaturze [64]. W wysokich temperaturach  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(ABS)·4H<sub>2</sub>O jest metalem o przewodnictwie rzędu 10<sup>2</sup> Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>. W temperaturze T<sub>MI</sub> = 85 K sól ta doznaje przemiany do stanu izolatora (Rys. 2.4) [64].

Wyniki badań strukturalnych soli  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(ABS)·4H<sub>2</sub>O sugerują, że temperaturowa ewolucja długości wiązań wodorowych w warstwie anionowej wpływa na własności przewodzące podsięci donorowej za pośrednictwem czułych na ładunek wiązań wodorowych pomiędzy BEDT-TTF i ABS (Rys. 2.5) [64]. Mechanizm ten prowadzi do rozszczepienia pasma przewodnictwa i pojawienia się przerwy energetycznej w stanie izolatora w niskiej temperaturze [64].



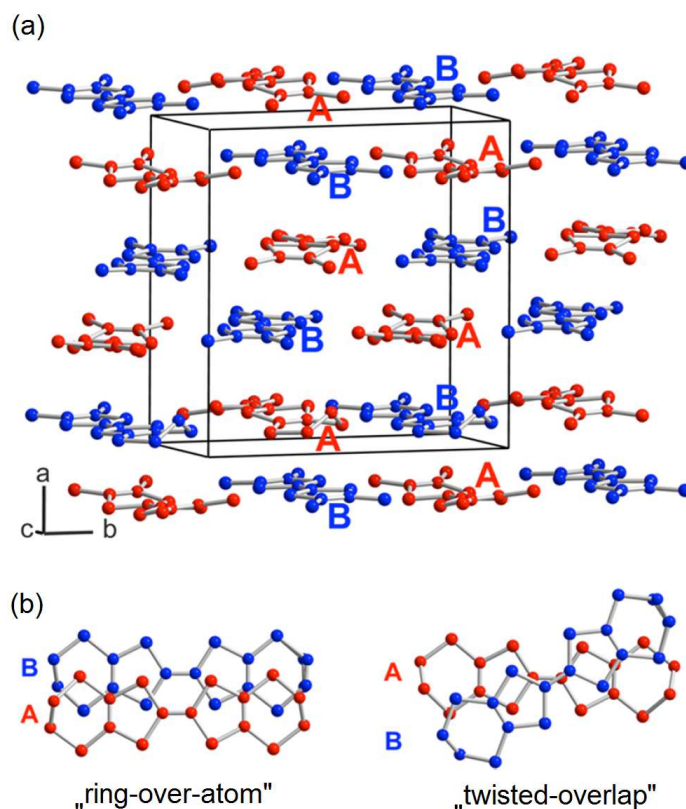
Rysunek 2.4: Zależność oporu  $\rho_{dc}$  w funkcji temperatury  $T$  i ciśnienia  $p$  dla soli  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(ABS)·4H<sub>2</sub>O [64]. Reprinted (figure) with permission from *Correlation between Metal-Insulator Transition and Hydrogen-Bonding Network in the Organic Metal  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>[2,6-Anthracene-bis(sulfonate)]·(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>*, F. Camerel, G. Le Helloco, T. Guizouarn, O. Jeannin, M. Fourmigué, A. Frąckowiak, I. Olejniczak, R. Świetlik, A. Marino, E. Collet, L. Toupet, P. Auban-Senzier, E. Canadell, *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 5135. Copyright (2021) American Chemical Society.



Rysunek 2.5: (a) Międzywarstwowe wiązania wodorowe C–H···O łączące atomy tlenku grup siarkawych dwusiarczyny antracenu z atomami wodoru grup etylenowych molekuł BEDT-TTF; (b) Przebiegi zależności długości wiązań wodorowych w funkcji temperatury [64]. Reprinted (figure) with permission from *Correlation between Metal-Insulator Transition and Hydrogen-Bonding Network in the Organic Metal  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>[2,6-Anthracene-bis(sulfonate)]·(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>*, F. Camerel, G. Le Helloco, T. Guizouarn, O. Jeannin, M. Fourmigué, A. Frąckowiak, I. Olejniczak, R. Świątlik, A. Marino, E. Collet, L. Toupet, P. Auban-Senzier, E. Canadell, *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 5135. Copyright (2021) American Chemical Society.

Sól  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(NBS)·4H<sub>2</sub>O, w której antracen w warstwie anionowej zastąpiono naftalenem, krystalizuje w układzie jednoskośnym, w grupie przestrzennej P2<sub>1</sub>/a [64]. Dwie krystalograficznie niezależne molekuły BEDT-TTF, oznaczone jako A i B na rysunku 2.6a, w warstwie przewodzącej tworzą kolumny wzdłuż osi *a*. Uporządkowanie molekuł BEDT-TTF jest charakterystyczne dla fazy  $\delta$ , z przekryciem typu „ring-over-atom” i „twisted-overlap” (Rys. 2.6b). W temperaturze pokojowej ładunek  $\rho$  na molekułce A, oszacowany na podstawie długości wiązań wynosi  $\approx +0.23e$ , a - na molekułce B  $\approx +0.95e$ . Sól  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(NBS)·4H<sub>2</sub>O posiada przewodnictwo elektryczne rzędu  $10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ , charakterystyczne dla półprzewodnika organicznego z energią aktywacji  $E_a = 0.15 \text{ eV}$  [64].

Aby wyjaśnić naturę przejścia fazowego metal-izolator w soli  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(ABS)·4H<sub>2</sub>O, w ramach niniejszej pracy doktorskiej zaplanowano przeprowadzenie szczegółowych badań własności spektroskopowych ze szczególnym uwzględnieniem rozkładu ładunku na molekułkach BEDT-TTF. W tym celu przeprowadzone zostały badania widm Ramana oraz widm w podczerwieni soli  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(ABS)·4H<sub>2</sub>O i  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(NBS)·4H<sub>2</sub>O w zależności od temperatury.

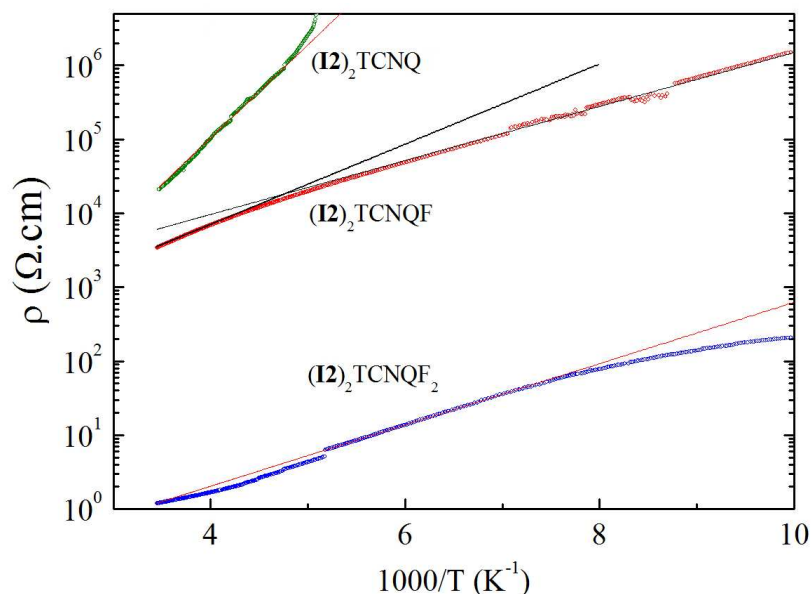


Rysunek 2.6: (a) Warstwa donorowa soli  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(NBS)·4H<sub>2</sub>O z dwoma możliwymi sposobami uporządkowania molekuł, (b) „ring-over-atom” i „twisted-overlap” [64]. Reprinted (figure) with permission from *Correlation between Metal-Insulator Transition and Hydrogen-Bonding Network in the Organic Metal  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>[2,6-Anthracene-bis(sulfonate)]·(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>*, F. Camerel, G. Le Helloco, T. Guizouarn, O. Jeannin, M. Fourmigué, A. Frąckowiak, I. Olejniczak, R. Świetlik, A. Marino, E. Collet, L. Toupet, P. Auban-Senzier, E. Canadell, *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 5135. Copyright (2021) American Chemical Society.

## 2.2 Sole (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQ, (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQF oraz (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQF<sub>2</sub>

Izostrukturalne sole (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQF<sub>n</sub>, gdzie  $n = 0, 1, 2$  zbudowane są ze stosów naprzemiennie ułożonych  $\pi$ -elektronowych diad EDT-TTF-I<sub>2</sub> w konfiguracji „głowa-ogon” oraz molekuł akceptora. Sole te krystalizują w układzie trójskośnym, w grupie przestrzennej P $\bar{1}$ , z czterema molekułami donora EDT-TTF-I<sub>2</sub> w komórce elementarnej oraz dwiema molekułami akceptora znajdującymi się w centrum inwersji [65]. Na podstawie stechiometrii, ładunek przypadający na molekułę donora w tych materiałach wynosi +0.5e. Molekułami akceptora w solach (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQF<sub>n</sub> są odpowiednio TCNQ ( $n = 0$ ) oraz jej dwie pochodne różniące się

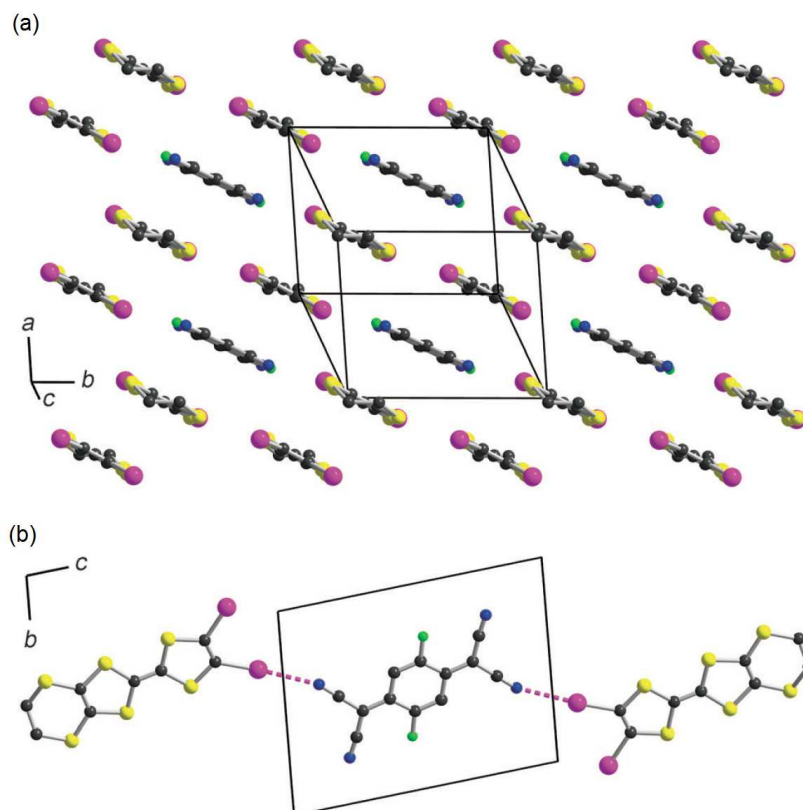
ilością dołączonych atomów fluoru: TCNQF (n = 1) i TCNQF<sub>2</sub> (n = 2).



Rysunek 2.7: Temperaturowa zależność oporności stałoprądowej  $\rho_{dc}$  dla soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}_n$ , gdzie  $n = 0, 1, 2$  ( $\text{I}_2$  oznacza molekułę donora EDT-TTF-I<sub>2</sub>) [65]. Reprinted (figure) with permission from *Charge-Assisted Halogen Bonding: Donor-Acceptor Complexes with Variable Ionicity*, J. Lieffrig, O. Jeannin, A. Frąckowiak, I. Olejniczak, R. Świetlik, S. Dahaoui, E. Aubert, E. Espinosa, P. Auban-Senzier, M. Fourmigué, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 14804-14813. Copyright (2021) by the John Wiley and Sons.

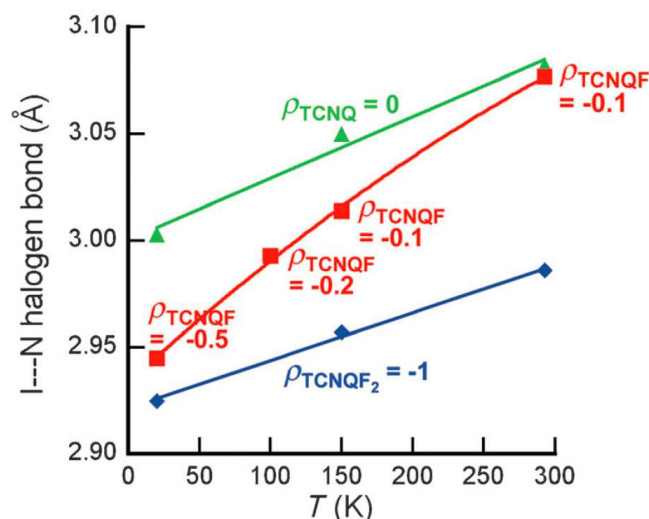
Sól  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}$  jest półprzewodnikiem o przewodnictwie dla  $T = 293$  K równym  $\sigma_{dc} = 5 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  energii aktywacji  $E_a = 0.108$  eV (Rys. 2.7). Badania rentgenowskie sugerują, że w materiale tym występuje przejście z fazy neutralnej do jonowej. Jest ono bardzo rzadkim zjawiskiem w kryształach molekularnych i do tej pory zaobserwowano je w niewielu materiałach. W temperaturze pokojowej przewodnictwo kompleksu neutralnego  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQ}$  o wartości  $\sigma_{dc} = 5 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  charakterystyczne jest dla izolatora o energii aktywacji  $E_a = 0.25$  eV. Całkowicie zjonizowana sól  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}_2$  posiada stosunkowo wysokie przewodnictwo  $\sigma_{dc} = 1 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  w temperaturze pokojowej i niewielką energię aktywacji  $E_a = 0.082$  eV [65].

Jak pokazano na rysunku 2.8a pary molekuł donora (D) sąsiadują naprzemiennie z molekułami akceptora (A) tworząc stopy wzdłuż osi  $a$ - $b$ ; stopy ...ADDADDA... tworzą warstwy molekuł. Wzdłuż osi  $c$  molekuły donora połączone są z molekułami akceptora za pośrednictwem międzywarstwowego wiązania halogenowego  $\text{C-I} \cdots \text{N} \equiv \text{C}$  (Rys. 2.8b). Długość takiego wiązania zależy od ładunku na molekułach donora i akceptora [68]. Wiązanie halogenowe zazwyczaj jest dłuższe, gdy łączy molekuły



Rysunek 2.8: (a) Widok struktury soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}_n$ , gdzie  $n = 0, 1, 2$  wzdłuż długiej osi molekuł donora i akceptora (b) wiązanie halogenowe donor-akceptor w soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}_2$  [65]. Reprinted (figure) with permission from *Charge-Assisted Halogen Bonding: Donor-Acceptor Complexes with Variable Ionicity*, J. Lieffrig, O. Jeannin, A. Frąckowiak, I. Olejniczak, R. Świetlik, S. Da-haoui, E. Aubert, E. Espinosa, P. Auban-Senzier, M. Fourmigué, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 14804-14813. Copyright (2021) by the John Wiley and Sons.

kwazineutralne, natomiast krótsze, gdy łączy molekuly kwazijonowe. Zmiany strukturalne zachodzące w materiale zaburzają jednak tę relację i utrudniają szczegółową analizę korelacji pomiędzy ładunkiem a siłą oddziaływania donor-akceptor w przewodnikach organicznych [69]. W solach  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}_n$  nie zaobserwowano zmian strukturalnych przy obniżaniu temperatury, co umożliwia analizę długości wiązania halogenowego w odniesieniu do stopnia przeniesienia ładunku (Rys. 2.9).



Rysunek 2.9: Długość wiązania halogenowego w funkcji temperatury powiązana ze stopniem jonizacji w solach  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}_n$ , gdzie  $n = 0, 1, 2$  [65]. Reprinted (figure) with permission from *Charge-Assisted Halogen Bonding: Donor-Acceptor Complexes with Variable Ionicity*, J. Lieffrig, O. Jeannin, A. Frąckowiak, I. Olejniczak, R. Świetlik, S. Dahaoui, E. Aubert, E. Espinosa, P. Auban-Senzier, M. Fourmigué, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 14804-14813. Copyright (2021) by the John Wiley and Sons.

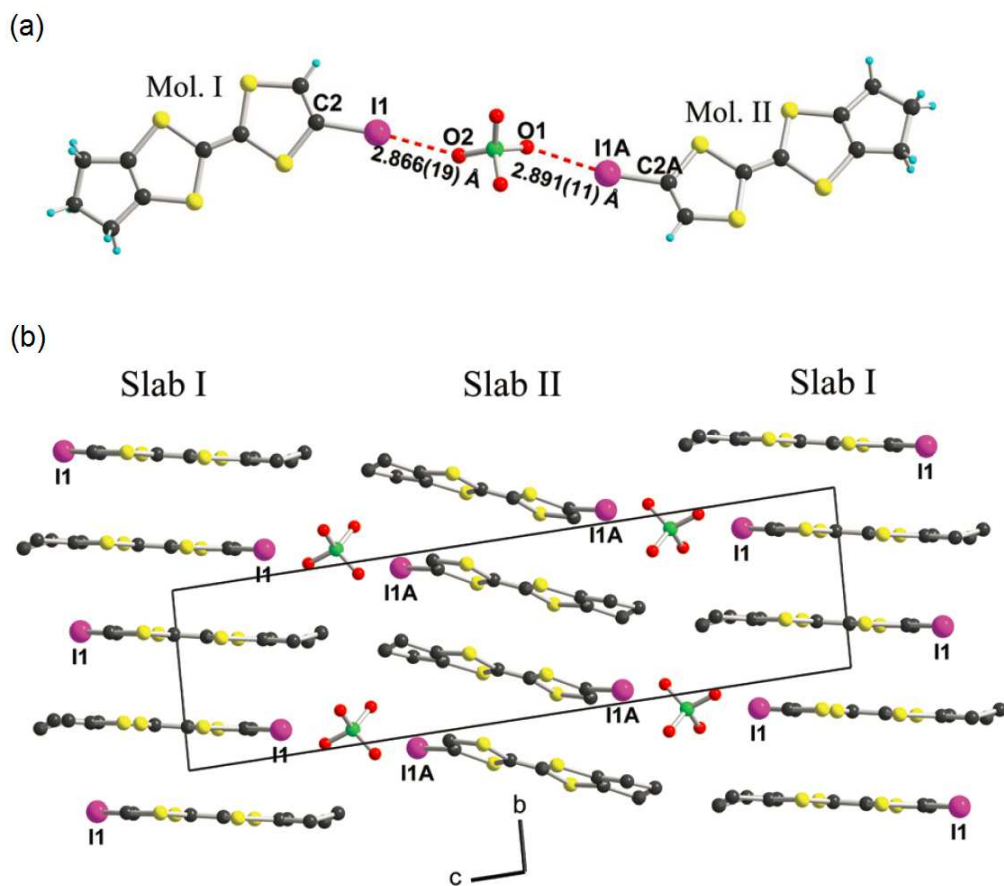
Korelacja pomiędzy parametrami komórki elementarnej  $b$  i  $c$  a długością wiązania halogenowego zaobserwowana przy obniżaniu temperatury w soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}$  sugeruje, że oddziaływanie donor-akceptor pełni ważną rolę przy zmianie stanu jonizacji układu [65]. Badania długości wiązań podwójnych  $\text{C}=\text{C}$  w funkcji temperatury sugerują, że dla soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQ}$  ładunek na molekułę  $\text{TCNQ}$  jest równy w przybliżeniu zero w całym zakresie temperatur. Podobnie dla soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}_2$  wynosi on około  $-1e$  na  $\text{TCNQF}_2$  [65]. W przypadku soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}$  badania strukturalne wskazują na zmianę ładunku na  $\text{TCNQF}$  od około  $-0.1e$  w temperaturze pokojowej do  $-0.5e$  w 20 K, charakterystyczną dla materiału z przejściem z fazy neutralnej do fazy jonowej (Rys. 2.9). Zaplanowane w ramach niniejszej pracy badania spektroskopowe widm Ramana oraz widm w podczerwieni dostarczają szczegółowych informacji na temat natury przejścia z fazy neutralnej do fazy jonowej w soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}$  oraz wielkości przeniesienia ładunku w solach z rodziny  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}_n$ , gdzie  $n = 0, 1, 2$ .



## 2.3 Sole (tTTF-I)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> oraz (tTTF-I)ClO<sub>4</sub>·(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

Sól (tTTF-I)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> krystalizuje w układzie trójskośnym, w grupie przestrzennej P $\bar{1}$ . W komórce elementarnej znajdują się cztery molekuly donora trimetylotetratiafulwalenu (tTTF) z dołączonym atomem jodu (I) oraz dwie molekuly akceptora ClO<sub>4</sub> [66]. Molekuła ClO<sub>4</sub>, ze względu na niecentrosymetryczną geometrię charakteryzuje się orientacyjnym nieporządkiem w temperaturze pokojowej. Niesymetryczne wiązanie halogenowe pomiędzy atomem jodu molekuly donora (tTTF-I) i atomem tlenu molekuly akceptora (ClO<sub>4</sub>) powoduje, że w soli (tTTF-I)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> występują dwie krystalograficznie niezależne molekuly tTTF-I, które na rysunku 2.10a oznaczone zostały jako molekuly I i II [66].

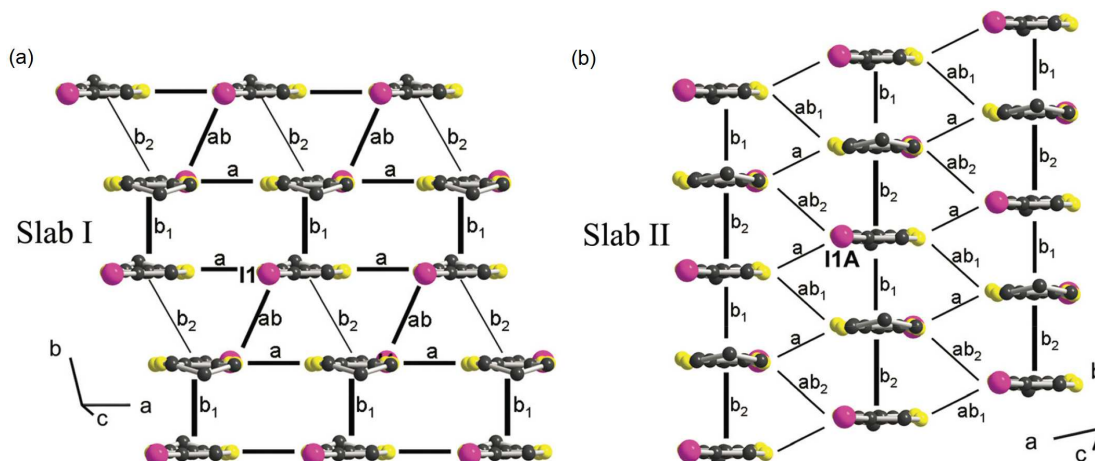
Podsieć donorowa w soli (tTTF-I)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> składa się z dwóch krystalograficznie niezależnych warstw molekuł I i II, oznaczonych na rysunku 2.10b odpowiednio jako Slab I i Slab II. Są one zdimeryzowane i charakteryzują się różnymi oddziaływaniami międzymolekularnymi w warstwie przewodzącej (tTTF-I)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> [66]. Różne wartości energii oddziaływania  $\beta_{\text{HOMO-HOMO}}$  dla każdej z warstw przedstawiono na rysunku 2.11 przy pomocy linii o różnej grubości. W kwazidwuwymiarowej warstwie I najsilniejsze oddziaływania oznaczono jako  $b_1$ ,  $ab$  i  $a$  (Rys. 2.11a). Warstwa II posiada typową strukturę kwazijednowymiarową z silnymi oddziaływaniami wzdłuż osi  $b$  (Rys. 2.11b). Długości wiązań molekuly tTTF-I wskazują, że w temperaturze pokojowej rozkład ładunku w warstwach I i II jest w przybliżeniu równy +0.5e na molekułę [66].



Rysunek 2.10: (a) Wiązanie halogenowe pomiędzy dwiema krystalograficznie niezależnymi molekułami donora tTTF-I i molekułą akceptora  $\text{ClO}_4$  w soli  $(\text{tTTF-I})_2\text{ClO}_4$  dla  $T = 150 \text{ K}$  oraz (b) widok komórki elementarnej  $(\text{tTTF-I})_2\text{ClO}_4$  wzdłuż osi  $a$  [66]. Reprinted (figure) with permission from *Inter-layer charge disproportionation in the dual-layer organic metal  $(\text{tTTF-I})_2\text{ClO}_4$  with unsymmetrical  $\text{I} \cdots \text{O}$  halogen bond interactions*, K.-S. Shin, O. Jeannin, M. Brezgunova, S. Dahaoui, E. Aubert, E. Espinosa, P. Auban-Senzier, R. Świątlik, A. Frąckowiak, M. Fourmigué, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 5280. Copyright (2021) by The Royal Society of Chemistry.

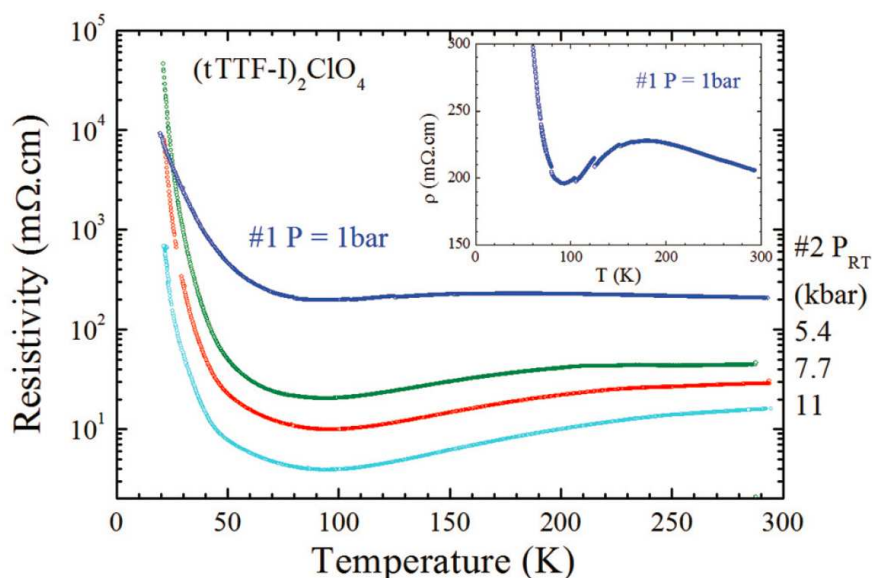
Sól  $(\text{tTTF-I})_2\text{ClO}_4$  w temperaturze pokojowej jest metalem o przewodnictwie  $\sigma_{\text{dc}} = 5 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ , a poniżej 90 K doznaje przejścia do stanu izolatora (Rys. 2.12) [66].

Powierzchnia Fermiego soli  $(\text{tTTF-I})_2\text{ClO}_4$  w temperaturze pokojowej składa się z elips dla warstwy I oraz z równoległych pofalowanych linii dla warstwy II (Rys. 2.13a) [66]. Po obniżeniu temperatury do 100 K, elipsy w warstwie I zostają zastąpione przez równoległe linie, a oddziaływania międzymolekularne są największe wzdłuż osi  $a$ . W warstwie II przy obniżaniu temperatury oddziaływanie nie ulega zmianie i jest największe wzdłuż osi  $b$  [66]. Wzajemnie prostopadłe pofalowane linie świadczą, że sól  $(\text{tTTF-I})_2\text{ClO}_4$  w temperaturze 100 K składa się z dwóch kwaziej-



Rysunek 2.11: Dwie krystalograficznie niezależne warstwy przewodzące „Slab I” i „Slab II” w soli  $(tTTF-I)_2ClO_4$ . Wartości oddziaływań międzymolekularnych w warstwie I wynoszą:  $\beta_{b_1} = 0.333$ ,  $\beta_{b_2} = 0.038$ ,  $\beta_a = 0.166$ ,  $\beta_{ab} = 0.169$  eV, a - w warstwie II są równe:  $\beta_{b_1} = 0.354$ ,  $\beta_{b_2} = 0.494$ ,  $\beta_a = 0.024$ ,  $\beta_{ab_1} = 0.106$ ,  $\beta_{ab_2} = 0.076$  eV [66]. Reprinted (figure) with permission from *Inter-layer charge disproportionation in the dual-layer organic metal  $(tTTF-I)_2ClO_4$  with unsymmetrical  $I \cdots O$  halogen bond interactions*, K.-S. Shin, O. Jeannin, M. Brezgunova, S. Dahaoui, E. Aubert, E. Espinosa, P. Auban-Senzier, R. Świątlik, A. Frąckowiak, M. Fourmigué, *Dalton. Trans.* **2014**, *43*, 5280. Copyright (2021) by The Royal Society of Chemistry.

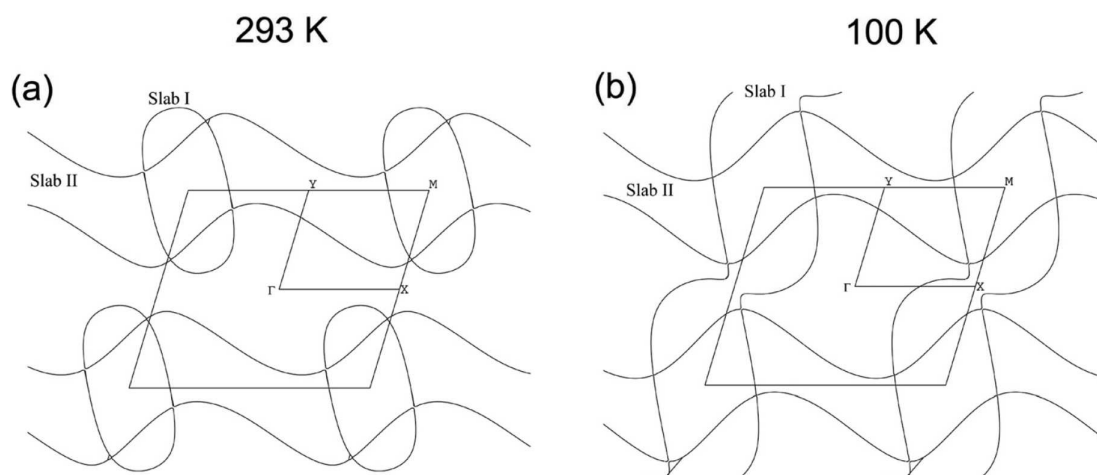
nowymiarowych warstw przewodzących I i II, w których największe oddziaływania międzymolekularne występują wzdłuż dwóch wzajemnie prostopadłych osi (Rys. 2.13b).



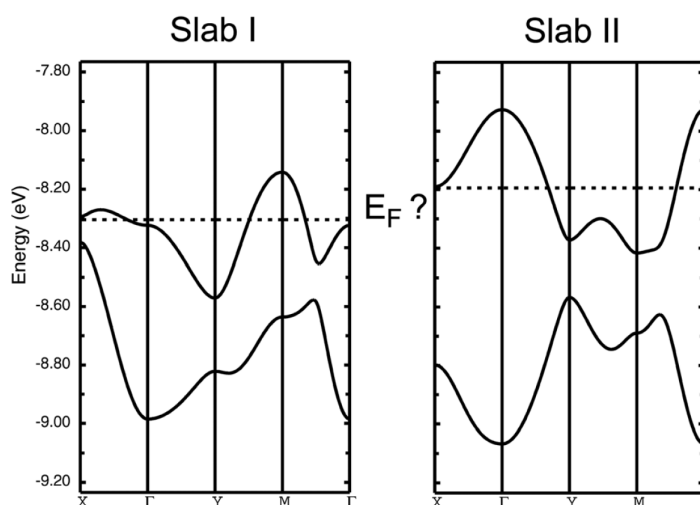
Rysunek 2.12: Zależność oporności stałoprądowej w funkcji temperatury i ciśnienia dla soli  $(tTTF-I)_2ClO_4$  [66]. Reprinted (figure) with permission from *Inter-layer charge disproportionation in the dual-layer organic metal  $(tTTF-I)_2ClO_4$  with unsymmetrical  $I \cdots O$  halogen bond interactions*, K.-S. Shin, O. Jeannin, M. Brezgunova, S. Dahaoui, E. Aubert, E. Espinosa, P. Auban-Senzier, R. Świetlik, A. Frąckowiak, M. Fourmigué, *Dalton. Trans.* **2014**, *43*, 5280. Copyright (2021) by The Royal Society of Chemistry.

Obliczenia struktury pasmowej dla  $T = 293$  K w przypadku soli  $(tTTF-I)_2ClO_4$  przeprowadzono osobno dla warstw przewodzących I i II (Rys. 2.14). Otrzymana różnica w poziomie Fermiego sugeruje, że ustalenie wspólnego poziomu w kryształach  $(tTTF-I)_2ClO_4$  wymaga przepływu niewielkiego ładunku o wartości  $0.07e$  z warstwy II do warstwy I. Można więc przypuszczać, że w soli  $(tTTF-I)_2ClO_4$  występują fluktuacje rozkładu ładunku już w temperaturze pokojowej.

Sól  $(tTTF-I)ClO_4 \cdot (CH_2Cl_2)$  krystalizuje w układzie trójskośnym, w grupie przestrzennej  $P\bar{1}$ . W komórce elementarnej znajdują się po dwie molekule  $tTTF-I$ ,  $ClO_4$  i  $CH_2Cl_2$ . Zgodnie ze stechiometrią oraz badaniami strukturalnymi, ładunek na molekule donora wynosi  $+1e$  [66]. Widma Ramana soli  $(tTTF-I)ClO_4 \cdot (CH_2Cl_2)$  wykorzystano jako pomoc przy interpretacji pasm oscylacyjnych  $(tTTF-I)_2ClO_4$  pochodzących od molekuł  $tTTF-I$  z ładunkiem  $+1e$ .



Rysunek 2.13: Powierzchnia Fermiego soli  $(tTTF-I)_2ClO_4$  w temperaturze 293 K (a) i 100 K (b) [66]. Reprinted (figure) with permission from *Inter-layer charge disproportionation in the dual-layer organic metal  $(tTTF-I)_2ClO_4$  with unsymmetrical  $I \cdots O$  halogen bond interactions*, K.-S. Shin, O. Jeannin, M. Brezgunova, S. Dahaoui, E. Aubert, E. Espinosa, P. Auban-Senzier, R. Świetlik, A. Frąckowiak, M. Fourmigué, *Dalton. Trans.* **2014**, *43*, 5280. Copyright (2021) by The Royal Society of Chemistry.



Rysunek 2.14: Obliczenia struktury pasmowej w soli  $(tTTF-I)_2ClO_4$  przeprowadzone osobno dla warstwy I („Slab I”) i warstwy II („Slab II”) w temperaturze 293 K [66]. Reprinted (figure) with permission from *Inter-layer charge disproportionation in the dual-layer organic metal  $(tTTF-I)_2ClO_4$  with unsymmetrical  $I \cdots O$  halogen bond interactions*, K.-S. Shin, O. Jeannin, M. Brezgunova, S. Dahaoui, E. Aubert, E. Espinosa, P. Auban-Senzier, R. Świetlik, A. Frąckowiak, M. Fourmigué, *Dalton. Trans.* **2014**, *43*, 5280. Copyright (2021) by The Royal Society of Chemistry.

Kluczowe do określenia stanu elektronowego w kryształach  $(\text{tTTF-I})_2\text{ClO}_4$  są szczegółowe badania rozkładu ładunku na molekułach donora I i II oraz jego ewolucji w funkcji temperatury. W tym celu przeprowadzone zostały badania widm Ramana oraz widm w podczerwieni. Uważa się, że otrzymane wyniki pozwolą zweryfikować powyższe przypuszczenia i pomogą w analizie natury przejścia fazowego metalizator w soli  $(\text{tTTF-I})_2\text{ClO}_4$ .

# Rozdział 3

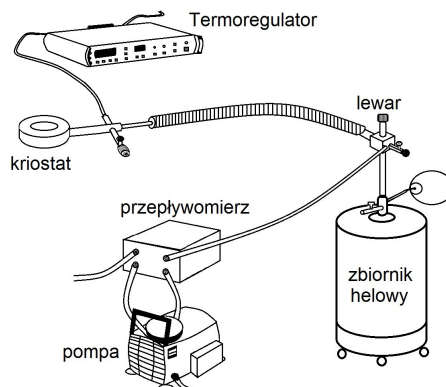
## Metody badawcze

### 3.1 Eksperyment

Badania spektroskopowe przeprowadzono korzystając z dwóch metod: spektroskopii Ramana oraz spektroskopii w podczerwieni. Widma Ramana zostały zmierzone w geometrii rozpraszania wstecznego (z ang. *backscattering*) w zakresie  $100 - 2500 \text{ cm}^{-1}$  z rozdzielczością spektralną  $2 \text{ cm}^{-1}$ . Do pomiarów zastosowano spektrometr ramanowski HORIBA Jobin Yvon Labram HR800 wyposażony w mikroskop. Detektorem była matryca CCD (z ang. *charge coupled device*) pracująca w temperaturze ciekłego azotu. Jako źródło światła wzbudzającego zastosowano laser helowo-neonowy o długości fali  $\lambda = 632.8 \text{ nm}$  lub laser argonowy ( $\lambda = 514 \text{ nm}$ ). Moc wiązki została ograniczona do wartości około  $0.1 \text{ mW}$ , by zapobiec przegrzaniu kryształu.

Widma w podczerwieni w świetle spolaryzowanym zmierzono w zakresie  $600 - 15000 \text{ cm}^{-1}$  z rozdzielczością spektralną  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Pomiar przeprowadzono używając spektrometru fourierowskiego Bruker Equinox 55 FT-IR, który wyposażony jest w mikroskop optyczny Hyperion 1000. Źródłem promieniowania w spektrometrze jest globar - pręt ceramiczny z węgla krzemu. W pomiarach wykorzystano trzy detektory oraz dwa rozdzielacze wiązki. Detektory MCT (tellurek kadmowo-rtęciowy) i InSb, pracujące w temperaturze ciekłego azotu, oraz detektor SiD (dioda krzemowa) zostały zastosowane odpowiednio w zakresach pomiarowych średniej ( $600 - 5000 \text{ cm}^{-1}$ ) i bliskiej podczerwieni  $4000 - 10000 \text{ cm}^{-1}$  oraz  $9000 - 15000 \text{ cm}^{-1}$ . Rozdzielacz wiązki wykonany z bromku potasu (KBr) stosowany był w zakresie średniej podczerwieni, a rozdzielacz kwarcowy zastosowano w zakresie bliskiej podczerwieni. Aby uzyskać spolaryzowaną wiązkę światła wykorzystano dwa różne polaryzatory. W zakresie średniej podczerwieni zastosowano polaryzator wykonany z KRS-5 (bromo-jodek talu), natomiast w zakresach bliskiej podczerwieni - polaryzator ze szkła sodowo-wapniowego pokrytego zorientowanymi nanocząstkami srebra.

W pomiarach widm odbiciowych jako referencji użyto świeżo naporowanego lustra aluminiowego.



Rysunek 3.1: Zestaw do badań spektroskopowych przeprowadzanych w funkcji temperatury.

Pomiary spektroskopowe zostały przeprowadzone w funkcji temperatury w zakresie 5 - 300 K. Układ do badań temperaturowych składa się z pompy turbomolekularnej (Pfeiffer Vacuum - TSH 071E) oraz z zestawu elementów produkcji Oxford Instruments (Rys. 3.1). W skład zestawu wchodzi: kriostat CF 2102 z oknami z fluoru baru ( $\text{BaF}_2$ ), lewar GFS 650, regulator temperatury ITC 503, przepływomierz oraz pompa olejowa. Kriostat umieszczono w uchwycie, który umożliwia zmianę jego położenia pod mikroskopem w trzech wzajemnie prostopadłych kierunkach. W kriostacie badany materiał umieszczono na płytce miedzianej w pomiarach odbiciowych oraz na płytce z kryształu bromku potasu w pomiarach transmisyjnych. Do mocowania kryształu zastosowano smar próżniowy Apiezon, który poprawia kontakt cieplny próbki z podłożem. W kriostacie podczas pomiaru panowała próżnia rzędu  $10^{-5}$  mbar, którą wytwarzała pompa turbomolekularna.

Widma przewodnictwa optycznego zostały obliczone z widm odbiciowych przy pomocy relacji Kramersa-Kroniga. W zakresie wysokich częstości aż do  $10^6 \text{ cm}^{-1}$ , dane eksperymentalne ekstrapolowano przyjmując, że odbicie maleje jak  $\omega^{-2}$ , a powyżej  $10^6 \text{ cm}^{-1}$  - jak  $\omega^{-4}$ . W zakresie niskich częstości, dla  $\omega \rightarrow 0$  odbicie ekstrapolowano na dwa sposoby: dla metalu ekstrapolacja przebiegała zgodnie z prawem Hageny-Rubensa ( $R = 1 - a\sqrt{\omega}$ , gdzie  $R$  oznacza odbicie,  $a$  - stałą), natomiast dla materiału w stanie izolatora przyjęto, że odbicie w tym zakresie ma stałą wartość.



Korzystając z programu PeakFit, pasma elektronowe w otrzymanych widmach odbiciowych dopasowano metodą najmniejszych kwadratów do widma uzyskanego z funkcji dielektrycznych Drudego, Lorentza lub Drude-Lorentza. W dopasowaniu widm odbiciowych pominięto pasma oscylacyjne, których analizę przeprowadzono osobno. Pasma oscylacyjne w widmach absorpcyjnych rozłożono na składowe przy wykorzystaniu funkcji spektralnej Voigta w programie PeakFit.

## 3.2 Transformacja Kramersa-Kroniga

Widma odbiciowe w podczerwieni przedstawiają zależność energetycznego współczynnika odbicia  $R(\omega)$  od częstotliwości  $\omega$  wiązki promieniowania elektromagnetycznego. Odbicie  $R$  można przedstawić przy pomocy zespolonego współczynnika odbicia  $\hat{r}(\omega)$  w następujący sposób:

$$R = \hat{r}(\omega) \hat{r}^*(\omega) \quad (3.1)$$

Wielkość zespolona  $\hat{r}(\omega)$  charakteryzuje odbicie promieniowania od powierzchni materiału. Energetyczny współczynnik odbicia  $R$  określa się jako stosunek energii światła odbitego  $E$  do energii światła padającego  $E_0$ ,  $R = E/E_0$ . Wiązka, która pada na kryształ pod kątem prawie  $90^\circ$  do powierzchni nie ulega całkowitemu odbiciu. Pewna jej część wnika w warstwę kryształu o grubości kilku mikrometrów ( $3 - 5 \mu\text{m}$ ) i zostaje w niej zaabsorbowana. Fala odbita posiada mniejszą amplitudę i jest przesunięta w fazie względem fali padającej. Przesunięcie w fazie zawiera informacje o absorpcji, zatem z widm odbiciowych można uzyskać informację o absorpcji promieniowania elektromagnetycznego. Zespolona funkcja  $\hat{r}(\omega)$  jest równa:

$$\hat{r}(\omega) = \sqrt{R(\omega)} \exp[i\Theta(\omega)] \quad (3.2)$$

gdzie  $\sqrt{R(\omega)}$  określa jej amplitudę, a  $\theta(\omega)$  - fazę. Wielkość kąta fazowego odbicia  $\Theta(\omega)$  można obliczyć stosując analizę Kramersa-Kroniga do eksperymentalnego widma odbiciowego [47]:

$$\Theta(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} C \int_0^\infty \frac{\ln \sqrt{R(\omega')}}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (3.3)$$

gdzie  $\omega'$  oznacza częstotliwość fali padającej, a  $C$  - wartość główną Cauchy'ego. Pomiar widma odbiciowego odbywa się w ściśle określonym przedziale częstotliwości promieniowania fali światła. W celu obliczenia całki w równaniu 3.3 poza zakresem pomiaru stosuje się odpowiednie ekstrapolacje danych eksperymentalnych.

Przy pomocy funkcji  $R(\omega)$  i  $\Theta(\omega)$  można obliczyć składowe zespolonego współczynnika załamania światła  $\hat{n}(\omega)$  [47]:

$$n(\omega) = \frac{1 - R(\omega)}{1 + R(\omega) - 2\sqrt{R(\omega)} \cos[\Theta(\omega)]} \quad (3.4)$$

$$k(\omega) = \frac{-2\sqrt{R(\omega)} \sin[\Theta(\omega)]}{1 + R(\omega) - 2\sqrt{R(\omega)} \cos[\Theta(\omega)]} \quad (3.5)$$

Znając postać  $n(\omega)$  i  $k(\omega)$  oraz relacje, które wiążą je ze składowymi przenikalnościami dielektrycznej (równania 1.5, 1.6), można również obliczyć wielkości  $\epsilon_1(\omega)$  i  $\epsilon_2(\omega)$  oraz przewodnictwo optyczne  $\sigma(\omega)$  badanego materiału:

$$\sigma(\omega) = \omega\epsilon_2(\omega) \quad (3.6)$$

Wielkość przewodnictwa optycznego  $\sigma(\omega)$  jest miarą absorpcji energii promieniowania elektromagnetycznego oddziałującego z materiałem.

### 3.3 Obliczenia DFT

Obliczenia teoretyczne drgań normalnych dla izolowanych molekuł przeprowadzone zostały w oparciu o metodę funkcjonałów gęstości (DFT, z ang. *density functional theory*) w programie Gaussian 03. Stosowane metody DFT związane są z zagadnieniem gęstości elektronowej stanu podstawowego oraz jej minimum, dla którego określone jest minimum energii stanu podstawowego układu. Znalezienie wartości funkcjonału gęstości wymaga zastosowania określonych przybliżeń. W niniejszej pracy użyto metody hybrydowej z funkcjonałem B3LYP, gdzie B3 oznacza funkcjonał korelacyjny Becke'go, który określony jest za pomocą trzech parametrów, a LYP - funkcjonał wymienny Lee, Yanga i Parra.

Baza obliczeniowa funkcjonału składa się ze skończonego zbioru orbitali atomowych. W przybliżeniu jednoelektronowym orbitale atomowe można otrzymać z rozwiązania układu równań Kohna-Shama będącego uogólnieniem układu równań Hartree-Focka [70], który w postaci ogólnej można przedstawić:

$$\hat{F}(i)\psi_k(i) = \epsilon_k\psi_k(i) \quad (3.7)$$

gdzie:  $k = 1, 2, \dots, N/2$ ;  $N$  - liczba elektronów w układzie;  $\psi_k$  - funkcja jednoelektronowa. Rolę efektywnego hamiltonianu dla  $i$ -tego elektronu pełni operator Focka  $\hat{F}(i) = \hat{h} + \hat{W}$ , gdzie  $\hat{h}$  oznacza operator jednoelektronowy, a  $\hat{W}$  - uśrednione oddziaływanie  $i$ -tego elektronu z pozostałymi elektronami.

W programie Gaussian stosowane są tak zwane orbitale skonstruktowane, które stanowią kombinację liniową funkcji gaussowskich. Każdemu atomowi molekuly, w

bazie orbitali skonstruowanych przyporządkowany jest zbiór funkcji przybliżających orbitali atomu. Dla molekuł ABS i NBS wybrano bazę orbitali gaussowskich 6-31G(d), którą stosuje się dla większości molekuł zawierających atomy o liczbach atomowych z zakresu 1 - 36 (wodór - krypton). Bazę tę zastosowano również dla molekuł TCNQF i TCNQF<sub>2</sub>. Dla molekuly tTTF-I zawierającej atom jodu o liczbie atomowej 53, zastosowano bazę 3-21G, którą zazwyczaj wykorzystuje się dla atomów o liczbach atomowych z zakresu 1 - 54.

Po przeprowadzeniu optymalizacji struktury oraz znalezieniu jej minimum energetycznego, z układu równań Kohna-Shama obliczono częstości drgań normalnych molekuly wraz z odpowiadającą im aktywnością ramanowską oraz intensywnością w podczerwieni. Aktywność ramanowską w widmach teoretycznych przeliczono na intensywność Ramana [71]. Obliczone częstości drgań normalnych przeskalowano przy pomocy współczynnika 0.9614 [72, 73].

# Rozdział 4

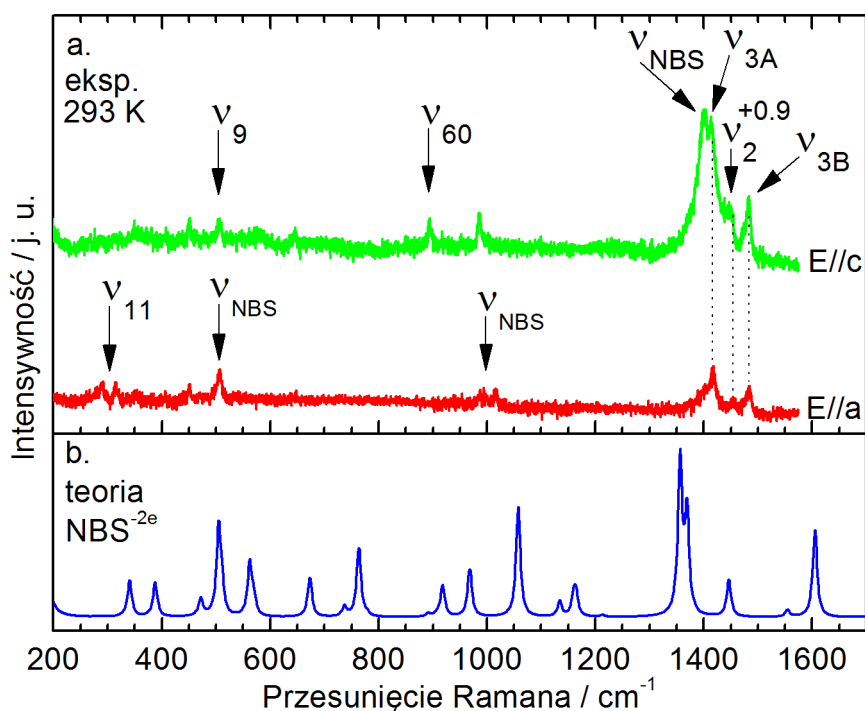
## Wyniki pomiarów i dyskusja

### 4.1 Sole $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(ABS)·4H<sub>2</sub>O oraz $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(NBS)·4H<sub>2</sub>O

Sól  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(ABS)·4H<sub>2</sub>O w temperaturze  $T_{MI} = 85$  K doznaje przejścia fazowego metal-izolator [64]. Dane rentgenograficzne pokazują, że w pobliżu przejścia fazowego następuje znaczny wzrost siły międzywarstwowych wiązań wodorowych [64]. Uważa się, że zmiany tego rodzaju mogą wpływać na stabilizację stanu podstawowego z uporządkowaniem ładunku w przewodnikach organicznych [37]. Zaprezentowane tutaj badania spektroskopowe pomogą w wyjaśnieniu przejścia metal-izolator w soli  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(ABS)·4H<sub>2</sub>O. Sól  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(NBS)·4H<sub>2</sub>O posiada półprzewodnikowy charakter przewodnictwa oraz charakteryzuje się nierównomiernym rozkładem ładunku w całym zakresie temperatur [64].

**Badania widm Ramana** Rysunek 4.1a przedstawia widma Ramana soli  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(NBS)·4H<sub>2</sub>O, w której warstwa anionowa zawiera molekuly dwusiarczynu nadtalenu (NBS), zmierzone w temperaturze pokojowej dla polaryzacji:  $E||c$  oraz  $E||a$ , w zakresie 200 - 1600 cm<sup>-1</sup>. W widmach obserwuje się liczne pasma związane z drganiami molekuł BEDT-TTF i NBS. Pasma BEDT-TTF przypisane zostały na podstawie dostępnej literatury [74, 75, 76, 77], a pasma NBS przy pomocy przeprowadzonych specjalnie w tym celu obliczeń DFT (Rys. 4.1b).

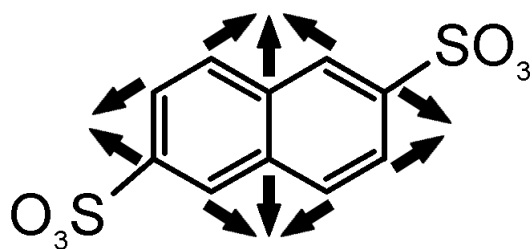
W interpretacji widm Ramana zazwyczaj dyskutuje się pasma drgań rozciągających wiązań podwójnych C=C molekuly BEDT-TTF (odpowiadające im pasma obserwuje się w zakresie częstości 1400 - 1600 cm<sup>-1</sup>) oraz drgania rozciągające wiązań C-S (poniżej 1000 cm<sup>-1</sup>). Częstości drgań tych wiązań zależą od ładunku na molekułach [60, 76]. W szczególności poszukujemy modu  $\nu_2$  związanego z drganiem rozciągającym bocznych wiązań podwójnych C=C molekuly BEDT-TTF (Rys. 1.21),



Rysunek 4.1: (a) Widma Ramana ( $\lambda = 632.8$  nm) soli  $\delta$ -(BEDT-TTF) $_4$ (NBS) $\cdot$ 4H $_2$ O zmierzone w temperaturze pokojowej dla E||c oraz E||a, przy użyciu linii wzbudzającej lasera  $\lambda = 632.8$  nm; (b) teoretyczne widmo Ramana dla izolowanej molekuly dwusiarczynu antracenu z ładunkiem  $-2e$  obliczone przy pomocy metody DFT w bazie funkcjonałów B3LYP/6-31G(d) i przeskalowane przy pomocy czynnika 0.9614 [72]. (Intensywność ramanowska przeliczona została z aktywności ramanowskiej przy pomocy odpowiednich równań [71]).

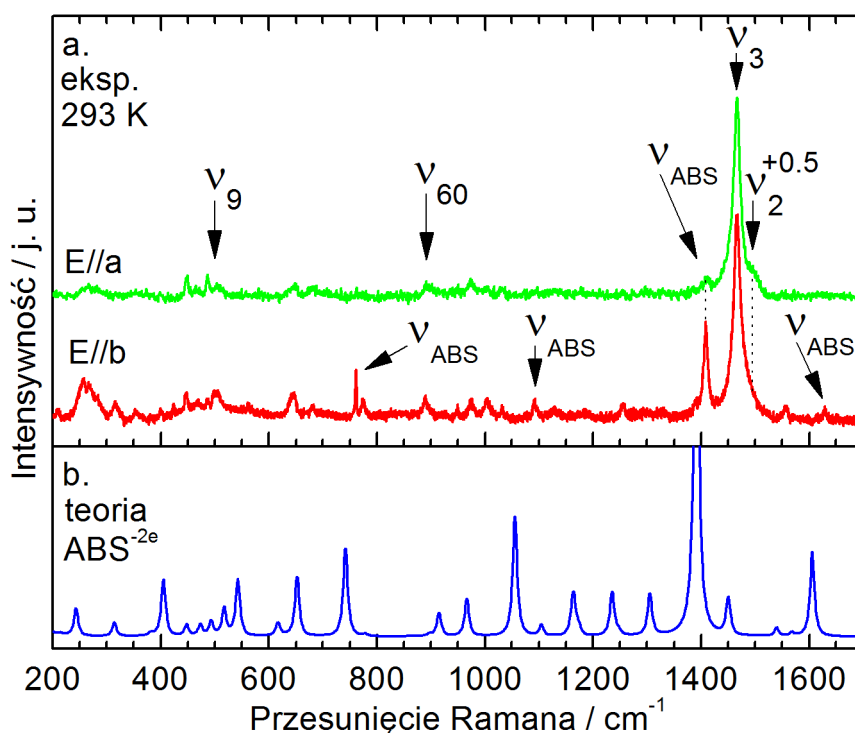
który umożliwia wyznaczenie ładunku na molekule donora. W przypadku  $\delta$ -(BEDT-TTF) $_4$ (NBS) $\cdot$ 4H $_2$ O spodziewamy się rozszczepienia modu  $\nu_2$  ze względu na nierównomierny rozkład ładunku [64]. W widmach Ramana (Rys. 4.1a) składowa pasma  $\nu_2$  związana z molekulą silniej zjonizowaną obserwowana jest przy częstotliwości około  $1450\text{ cm}^{-1}$  dla E||a i E||c. Położenie tego pasma odpowiada ładunkowi  $+0.9e$  [60]. Tak więc nasze badania potwierdzają obecność nierównomiernego rozkładu ładunku w soli  $\delta$ -(BEDT-TTF) $_4$ (NBS) $\cdot$ 4H $_2$ O.

W zakresie częstotliwości  $1370 - 1420\text{ cm}^{-1}$  w widmach Ramana soli  $\delta$ -(BEDT-TTF) $_4$ (NBS) $\cdot$ 4H $_2$ O dla E||c obserwujemy stosunkowo szerokie pasmo, związane z dwoma różnymi drganiami. Jednym z nich jest składowa  $\nu_{3A}$  drgania rozciągającego mostkowego wiązania podwójnego C=C molekuly BEDT-TTF (Rys. 1.21), przy częstotliwości  $1415\text{ cm}^{-1}$ . Druga składowa pasma przy częstotliwości  $1400\text{ cm}^{-1}$  związana jest z rozciągającym drganiem dwusiarczynu naftalenu, którego schemat ilustruje rysunek 4.2. Pojawia się ono przy częstotliwości  $1357\text{ cm}^{-1}$  w widmie teoretycznym dla izolowanej



Rysunek 4.2: Schemat przedstawiający mod rozciągający molekuly dwusiarczynu naftalenu z ładunkiem  $-2e$ , który obserwowany jest w widmie teoretycznym Ramana przy częstotliwości  $1357\text{ cm}^{-1}$ .

molekuly  $\text{NBS}^{-2e}$  z ładunkiem  $-2e$  (Rys. 4.1b). Druga składowa  $\nu_3$  oznaczona jako  $\nu_{3B}$  obserwowana jest przy częstotliwości  $1483\text{ cm}^{-1}$  (Rys. 4.1a). Pozostałe pasma związane z drganiami molekuly NBS i BEDT-TTF, obserwowane w widmach Ramana soli  $\delta\text{-(BEDT-TTF)}_4(\text{NBS})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  zebrane zostały w tabeli 4.1.



Rysunek 4.3: (a) Widma Ramana soli  $\delta\text{-(BEDT-TTF)}_4(\text{ABS})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  zmierzone w temperaturze pokojowej w kierunku  $E\parallel b$  w płaszczyźnie przewodzącej oraz w kierunku prostopadłym do warstw  $E\parallel a$ , przy użyciu linii wzbudzającej lasera  $\lambda = 632.8\text{ nm}$ ; (b) teoretyczne widmo Ramana dla izolowanej molekuly dwusiarczynu antracenu z ładunkiem  $-2e$  obliczone przy pomocy metody DFT w bazie funkcjonałów B3LYP/6-31G(d).

Tabela 4.1: Mody normalne obserwowane w widmach Ramana soli  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(NBS)·4H<sub>2</sub>O w temperaturze pokojowej\*.

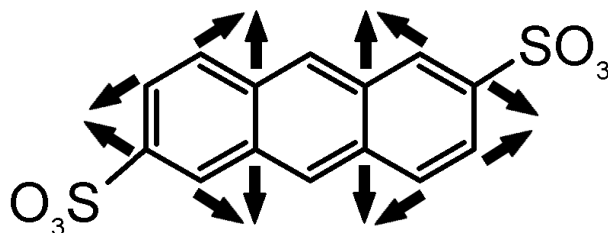
| Częstość / cm <sup>-1</sup> |           |            | Teoria NBS <sup>-2e</sup> | Mod(symetria)                  | Opis              |
|-----------------------------|-----------|------------|---------------------------|--------------------------------|-------------------|
| Eksperyment                 |           | E  c       |                           |                                |                   |
| E  a                        | E  b      | E  c       |                           |                                |                   |
| 290vw, 315vw                | -         | -          | -                         | $\nu_{11}(a_g)$                | def.              |
| -                           | -         | -          | 340w                      | $\nu_{NBS}$                    | def.              |
| -                           | -         | -          | 386w                      | $\nu_{NBS}$                    | def.              |
| 451vw                       | -         | 450vw      | -                         | $\nu_{10}(a_g)$                | C-S roz.          |
| 506w                        | -         | -          | 505s, 562m                | $\nu_{NBS}$                    | S=O wach.         |
| -                           | -         | 507w       | -                         | $\nu_9(a_g)$                   | C-S roz.          |
| -                           | -         | 647vw      | 671w                      | $\nu_{NBS}$                    | C-S roz.          |
| -                           | -         | -          | 763m                      | $\nu_{NBS}$                    | C-C roz., C-H zg. |
| -                           | -         | 893vw      | -                         | $\nu_{60}(b_{3g})$             | C-S roz.          |
| -                           | -         | -          | 917w                      | $\nu_{NBS}$                    | C-S roz., C-H zg. |
| -                           | -         | 986w       | -                         | $\nu_6(a_g)$                   | C-S roz.          |
| 987vw                       | -         | -          | 969w                      | $\nu_{NBS}$                    | S=O roz., C-H zg. |
| 1016vw                      | -         | -          | 1057                      | $\nu_{NBS}$                    | C-S roz., C-H zg. |
|                             |           |            | 1134vw, 1160w             | $\nu_{NBS}$                    | C-H zg., S=O roz. |
| 1418m                       | 1378s, br | 1408vs, br | -                         | $\nu_{3A}(a_g)$                | C=C roz.          |
| 1418m                       | 1378s, br | 1408vs, br | 1357vs, 1367vs            | $\nu_{NBS}$                    | C=C, C-C roz.     |
| 1450vw                      | 1459m     | 1448w, sh  | -                         | $\nu_2(a_g) \rightarrow +0.9e$ | C=C roz.          |
| 1484w                       | 1479w     | 1483m      | -                         | $\nu_{3B}(a_g)$                | C=C roz.          |
| -                           | -         | -          | 1446w                     | $\nu_{NBS}$                    | C=C, C-C roz.     |
| -                           | -         | -          | 1605s                     | $\nu_{NBS}$                    | C=C, C-C roz.     |

\* Intensywność pasm: vs, bardzo silne; s, silne; m, średnie; w, słabe; vw, bardzo słabe.

Charakterystyka pasm: br, szerokie; sh, znajdujące się na zboczu sąsiedniego pasma o większej intensywności.

Charakterystyka drgań: roz., rozciągające; zg., zginające; wach., wachlarzowe; def., deformacyjne pierścienia.

Rysunek 4.3a przedstawia widma Ramana soli  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(ABS)·4H<sub>2</sub>O zmierzone w temperaturze pokojowej w zakresie 200 - 1700 cm<sup>-1</sup>, dla dwóch wzajemnie prostopadłych polaryzacji: w płaszczyźnie przewodzącej E||b oraz w kierunku prostopadłym do warstw E||a. W widmach obserwuje się liczne pasma oscylacyjne molekuł BEDT-TTF oraz dwusiarczynu antracenu (ABS); te ostatnie są dobrze widoczne w polaryzacji E||b. W zakresie drgań rozciągających wiązań C=C, bardzo intensywne pasmo obserwowane w widmie eksperymentalnym przy częstotliwości 1467 cm<sup>-1</sup> (Rys. 4.3) związane jest z drganiem rozciągającym  $\nu_3$  mostkowego wiązania C=C (D<sub>2h</sub>) (Rys. 1.21). Szerokie pasmo  $\nu_3$  przysłania stosunkowo słabe pasmo  $\nu_2$ , związane z drganiami rozciągającymi bocznych wiązań podwójnych C=C molekuly BEDT-TTF (Rys. 1.21). W polaryzacji E||a,  $\nu_2$  obserwowane jest przy częstotliwości około 1494 cm<sup>-1</sup> w postaci rozmytego pasma o małej intensywności (Rys. 4.3a). Zgodnie z zależnością liniową zamieszczoną w pracy Yamamoto i inni [60] przyjmujemy, że położenie tego pasma w przypadku soli  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(ABS)·4H<sub>2</sub>O odpowiada ładunkowi  $\approx +0.5e$ . Stosunkowo duża szerokość połówkowa  $\nu_2$  może wskazywać, że w soli  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(ABS)·4H<sub>2</sub>O rozkład ładunku w temperaturze pokojowej jest wprawdzie jednorodny, ale podlega fluktuacjom.



Rysunek 4.4: Schemat przedstawiający drganie rozciągające molekuly dwusiarczynu antracenu z ładunkiem -2e, które występuje w widmie teoretycznym Ramana przy częstotliwości 1391 cm<sup>-1</sup>.

Pasma związane z drganiami molekuly dwusiarczynu antracenu są lepiej widoczne w polaryzacji E||b (Rys. 4.3a). Zgodnie ze stechiometrią, ładunek na molekule dwusiarczynu antracenu wynosi -2e, dlatego obliczenia DFT drgań normalnych przeprowadzono dla ABS<sup>-2e</sup>. Teoretyczne widmo Ramana przedstawia rysunek 4.3b. Najsilniejsze pasmo obserwowane przy częstotliwości 1391 cm<sup>-1</sup> związane jest z drganiami rozciągającymi wiązań C-C środkowego pierścienia oraz z wiązaniami C-C i C=C w pierścieniach bocznych (Rys. 4.4). W widmie Ramana soli  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(ABS)·4H<sub>2</sub>O dla E||b drganie to występuje przy częstotliwości 1408 cm<sup>-1</sup> (Rys. 4.3b). Pozostałe mody związane z drganiami molekuł dwusiarczynu antracenu i BEDT-TTF, obserwowane w widmach Ramana soli  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(ABS)·4H<sub>2</sub>O (Rys. 4.3a), zebrane zostały w tabeli 4.2.



Tabela 4.2: Mody normalne obserwowane w widmach Ramana soli  $\delta$ - $(BEDT-TTF)_4(ABS)\cdot 4H_2O$  w temperaturze pokojowej\* [101]. Reprinted (table) with permission from *Correlation between Metal-Insulator Transition and Hydrogen-Bonding Network in the Organic Metal  $\delta$ - $(BEDT-TTF)_4[2,6$ -Anthracene-bis(sulfonate)] $\cdot (H_2O)_4$* , F. Camerel, G. Le Helloco, T. Guizouarn, O. Jeannin, M. Fourmigué, A. Frąckowiak, I. Olejniczak, R. Świetlik, A. Marino, E. Collet, L. Topuquet, P. Auban-Senzier, E. Canadell, *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 5135. Copyright (2021) American Chemical Society.

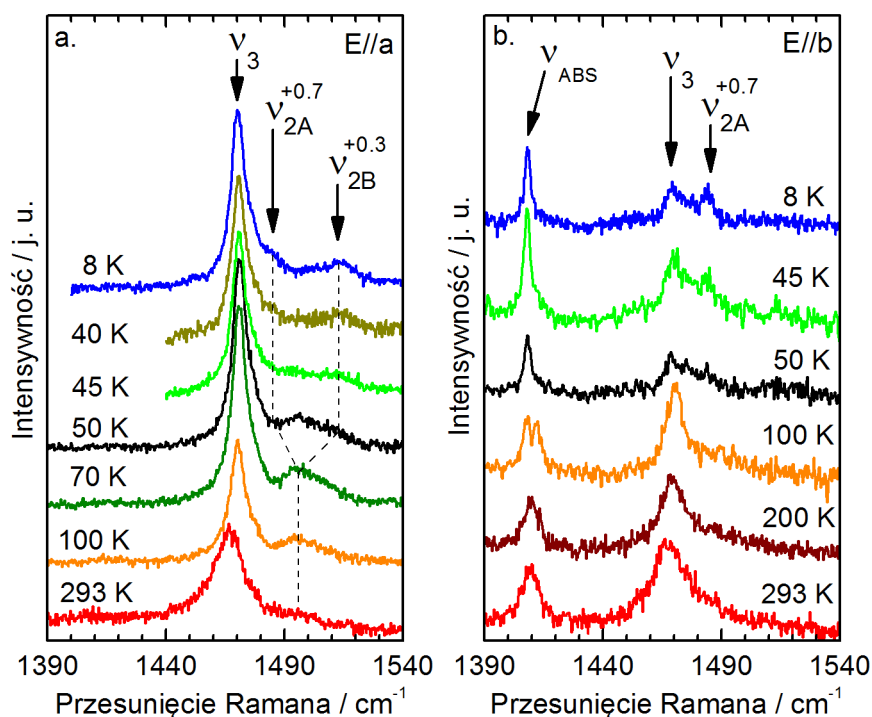
| Częstość / $cm^{-1}$ |              | Teoria $ABS^{-2e}$ | Mod(symetria)                  | Opis                           |
|----------------------|--------------|--------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Eksperyment          |              |                    |                                |                                |
| E  b                 | E  a         |                    |                                |                                |
| -                    | -            | 242vw              | $\nu_{ABS}$                    | def.                           |
| 258m, 267m, br       | 258vw, 267vw | -                  | -                              | def.                           |
| 284sh                | -            | -                  | -                              | def.                           |
| 316w                 | -            | -                  | $\nu_{11}(a_g)$                | def.                           |
| 353vw                | -            | -                  | $\nu_{63}(b_{3g})$             | def.                           |
| 399vw, 424vw         | -            | 405m               | $\nu_{ABS}$                    | def.                           |
| 447w, 486vw          | 447w, 486w   | -                  | $\nu_{10}(a_g)$                | C-S roz.                       |
| 499w, 506vw          | 499vw, 506vw | -                  | $\nu_9(a_g)$                   | C-S roz.                       |
| -                    | -            | 517vw              | $\nu_{ABS}$                    | SO <sub>3</sub> zg.            |
| 562vw                | -            | 542m               | $\nu_{ABS}$                    | SO <sub>3</sub> zg.            |
| 645w                 | 650vw        | 652m               | $\nu_{ABS}$                    | C-S roz., SO <sub>3</sub> zg.  |
| 681vw                | 681vw        | -                  | $\nu_8(a_g)$                   | C-S roz.                       |
| 761w                 | -            | 742s               | $\nu_{ABS}$                    | C-C roz.                       |
| 775w                 | -            | -                  | -                              | C-H oop.                       |
| 889,899w             | 892vw        | -                  | $\nu_{60}(b_{3g})$             | C-S roz.                       |
| 949vw                | -            | 915vw              | $\nu_{ABS}$                    | C-S roz.                       |
| 975vw                | 974vw        | -                  | $\nu_6(a_g)$                   | C-S roz.                       |
| 1004w                | -            | 966w               | $\nu_{ABS}$                    | C-S roz., SO <sub>3</sub> roz. |
| 1032vw               | 1032vw       | -                  | $\nu_{58}(b_{3g})$             | CH <sub>2</sub> zg.            |
| 1091w                | -            | 1056s              | $\nu_{ABS}$                    | C-S roz.                       |
| -                    | -            | 1164w              | $\nu_{ABS}$                    | SO <sub>3</sub> roz.           |
| 1252w                | -            | 1235w              | $\nu_{ABS}$                    | C-C roz.                       |
| -                    | -            | 1306w              | $\nu_{ABS}$                    | C-C roz.                       |
| 1389vw               | -            | -                  | $\nu_4(a_g)$                   | CH <sub>2</sub> n.             |
| 1408m                | 1411vw       | 1391vs             | $\nu_{ABS}$                    | C=C roz., C-C roz.             |
| -                    | -            | 1450w              | $\nu_{ABS}$                    | C=C roz., C-C roz.             |
| 1467s, br            | 1467s        | -                  | $\nu_3(a_g)$                   | C=C roz.                       |
| -                    | 1494w, br    | -                  | $\nu_2(a_g) \rightarrow +0.5e$ | C=C roz.                       |
| 1556w                | -            | 1540vw             | $\nu_{ABS}$                    | C=C roz., C-C roz.             |
| 1628w                | -            | 1606s              | $\nu_{ABS}$                    | C=C roz., C-C roz.             |

\* Intensywność pasm: vs, bardzo silne; s, silne; m, średnie; w, słabe; vw, bardzo słabe.

Charakterystyka pasm: br, szerokie; sh, znajdujące się na zboczach sąsiedniego pasma o większej intensywności.

Charakterystyka drgań: roz., rozciągające; zg., zginające; n., nożycowe; def., deformacyjne pierścienia;

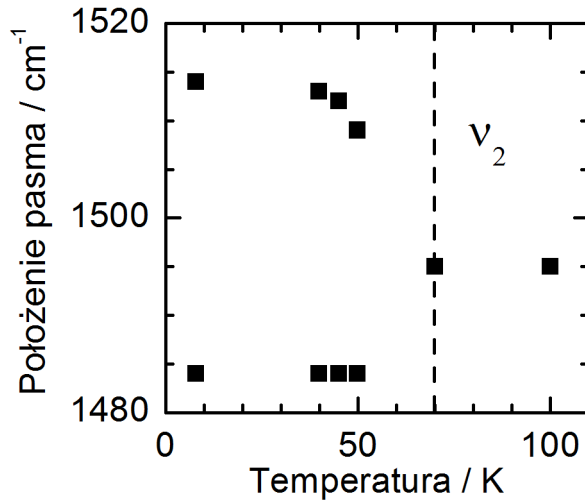
oop., poza płaszczyznowe



Rysunek 4.5: Widma Ramana soli  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(ABS)·4H<sub>2</sub>O w zakresie drgań rozciągających C=C molekuly BEDT-TTF, zmierzone w funkcji temperatury przy pomocy lasera o linii wzbudzającej  $\lambda = 632.8$  nm w dwóch wzajemnie prostopadłych polaryzacjach (a) E||a oraz (b) E||b [64, 101]. Reprinted (figures) with permission from *Correlation between Metal-Insulator Transition and Hydrogen-Bonding Network in the Organic Metal  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>[2,6-Anthracene-bis(sulfonate)]·(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>*, F. Camerel, G. Le Helloco, T. Guizouarn, O. Jeannin, M. Fourmigué, A. Frąckowiak, I. Olejniczak, R. Świetlik, A. Marino, E. Collet, L. Toupet, P. Auban-Senzier, E. Canadell, *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 5135. Copyright (2021) American Chemical Society. Reprinted (figure) with permission from *Metal-insulator phase transition in the  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>[2,6-Anthracene-bis(sulfonate)]·4H<sub>2</sub>O*, A. Frąckowiak, A. Łapiński, I. Olejniczak, R. Świetlik, D. Neubauer, W. Li, M. Dressel, M. Fourmigué, F. Camerel, *Phys. Rev. B* **2021**, *104*, 184104. Copyright (2021) American Chemical Society.

Rysunek 4.5 przedstawia widma Ramana soli  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(ABS)·4H<sub>2</sub>O, które zmierzone zostały w polaryzacjach E||a i E||b w zakresie temperatury 8 - 293 K. Szerokie, stosunkowo słabe pasmo  $\nu_2$ , obserwowane w polaryzacji E||a przy częstotliwości około 1494 cm<sup>-1</sup> w 293 K, przy obniżaniu temperatury stopniowo zwiększa swoją intensywność, a poniżej 70 K rozszczepia się na dwie składowe  $\nu_{2A}$  i  $\nu_{2B}$ . Zależność położenia pasma  $\nu_2$  od temperatury w widmie Ramana prezentuje rysunek 4.6. Rozszczepienie pasma  $\nu_2$  dobrze widoczne w temperaturze 50 K dowodzi, że

w tej temperaturze w materiale  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(ABS)·4H<sub>2</sub>O obecne są zarówno molekuly bogate jak i ubogie w ładunek. Składowa pasma  $\nu_{2A}$  obserwowana przy częstotliwości 1484 cm<sup>-1</sup> zgodnie z zależnością liniową z pracy Yamamoto i inni [60] odpowiada ładunkowi +0.7e, a składowa  $\nu_{2B}$  przy częstotliwości 1514 cm<sup>-1</sup> - ładunkowi +0.3e [60]. Pasma te są znacznie poszerzone, podobnie jak pasmo  $\nu_2$  obserwowane w temperaturze pokojowej. Prawdopodobnie wynika to z fluktuacji ładunku w  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(ABS)·4H<sub>2</sub>O w całym zakresie temperatur. Takie poszerzenie znacznie utrudnia precyzyjne wyznaczenie ładunku na podstawie położenia  $\nu_2$ . W widmie



Rysunek 4.6: Temperaturowa zależność położenia pasma  $\nu_2$  w widmie ramanowskim soli  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(ABS)·4H<sub>2</sub>O dla E||a [101]. Reprinted (figure) with permission from *Metal-insulator phase transition in the  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>[2,6-Anthracene-bis(sulfonate)]·4H<sub>2</sub>O*, A. Frąckowiak, A. Łapiński, I. Olejniczak, R. Świetlik, D. Neubauer, W. Li, M. Dressel, M. Fourmigué, F. Camerel, *Phys. Rev. B* **2021**, *104*, 184104. Copyright (2021) American Chemical Society

Ramana soli  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(ABS)·4H<sub>2</sub>O w polaryzacji E||b (Rys. 4.5b) w niskiej temperaturze widoczna jest tylko jedna składowa drgania  $\nu_2$ . Poniżej 100 K, pasmo  $\nu_{2A}$  obserwuje się przy częstotliwości 1484 cm<sup>-1</sup>, odpowiadającej tutaj ładunkowi  $\rho = 0.7e$ . Druga składowa związana z molekułą ubogą w ładunek prawdopodobnie posiada znacznie mniejszą intensywność i z tego powodu nie jest widoczna w widmie. Stosunkowo szerokie pasmo przy częstotliwości 1467 cm<sup>-1</sup> związane jest z drganiem  $\nu_3$ . W widmach Ramana soli BEDT-TTF, składowa pasma  $\nu_3$  przy częstotliwości około 1470 cm<sup>-1</sup> nie jest czuła na ładunek - jej położenie nie zmienia się w zakresie  $0.2 < \rho < 0.8$  [59].

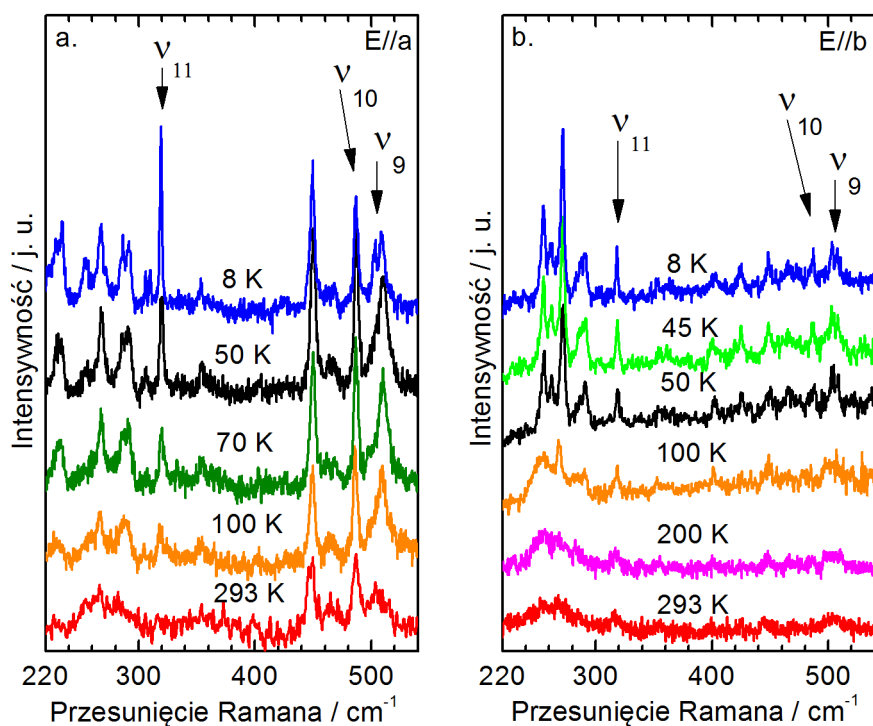
W przypadku soli  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(ABS)·4H<sub>2</sub>O pasmo  $\nu_3$  zarówno w polaryzacji E||a jak i w polaryzacji E||b w przybliżeniu nie zmienia swojego położenia przy

obniżaniu temperatury. Kształt pasma  $\nu_3$  w temperaturze pokojowej w obu polaryzacjach jest podobny. Jednak przy obniżaniu temperatury, pojawiają się pewne różnice pomiędzy widmami E||a i E||b. W polaryzacji E||a pasmo  $\nu_3$  zasadniczo się nie zmienia, natomiast w polaryzacji E||b poniżej 100 K, wraz z pojawieniem się składowej  $\nu_{2A}$  obserwuje się zmianę kształtu oraz zmniejszenie intensywności pasma  $\nu_3$ . Różnice w zależności pasma  $\nu_3$  od temperatury pomiędzy dwiema polaryzacjami, mogą być związane z odmienną aktywnością tego drgania w zależności od polaryzacji oraz ze sprzężeniem emv [59, 78].

Inną istotną modyfikację w widmie E||b w zakresie temperatur 50 - 100 K zaobserwowano w przypadku modu rozciągającego dwusiarczynu antracenu przy częstotliwości  $1409\text{ cm}^{-1}$  (Rys. 4.5b). Pasma to, stosunkowo szerokie w zakresie wysokich temperatur, poniżej 100 K znacznie zmniejsza swoją szerokość połówkową. Być może zmiana ta związana jest z zanikiem jednej ze składowych tego pasma, co sugeruje jego kształt w temperaturze 100 K. Prawdopodobnie aniony ABS są więc znacznie bardziej uporządkowane w sieci krystalicznej  $\delta\text{-(BEDT-TTF)}_4\text{(ABS)}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  w niskich temperaturach. Zatem natura przejścia fazowego do stanu z uporządkowaniem ładunku w soli  $\delta\text{-(BEDT-TTF)}_4\text{(ABS)}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  może być również związana z drobnymi zmianami struktury w sieci anionów.

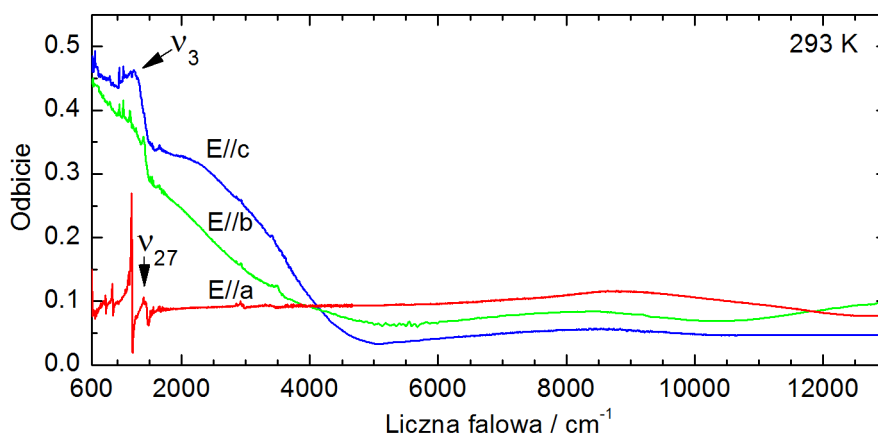
Mody oscylacyjne obserwowane w widmach Ramana w zakresie niskich częstotliwości mogą być dobrym wskaźnikiem zmian strukturalnych w materiale. Na rysunku 4.7 przedstawione zostały widma Ramana soli  $\delta\text{-(BEDT-TTF)}_4\text{(ABS)}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  w zakresie  $220 - 540\text{ cm}^{-1}$  dla kilku temperatur od 8 do 293 K. W polaryzacji E||b (Rys. 4.7b) znaczące zmiany podczas obniżania temperatury pojawiają się pomiędzy 50 - 100 K w zakresie częstotliwości  $220 - 300\text{ cm}^{-1}$ . Pasma oscylacyjne stają się węższe, niektóre ulegają rozszczepieniu. Wskazuje to na zmiany strukturalne w temperaturze przejścia fazowego związane z mniejszym nieporządkiem w niskiej temperaturze. Ponadto, w polaryzacji E||a (Rys. 4.7a), mody oscylacyjne  $\nu_9$  i  $\nu_{10}$  drgań rozciągających wiązań C-S molekuly BEDT-TTF nieznacznie zwiększają swoją intensywność przy obniżaniu temperatury. Pasma  $\nu_9$  obserwowane jest w temperaturze 8 K w postaci dubletu przy częstotliwościach  $503$  i  $509\text{ cm}^{-1}$ . Uważamy, że efekt ten związany jest z nierównomiernym rozkładem ładunku poniżej 100 K. Zaobserwowane zmiany wskazują na to, że w okolicach przejścia fazowego w soli  $\delta\text{-(BEDT-TTF)}_4\text{(ABS)}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , następuje zmiana strukturalna związana z przejściem fazowym do fazy z uporządkowaniem ładunku.

**Badania widm w podczerwieni** Rysunek 4.8 przedstawia spolaryzowane widma odbiciowe soli  $\delta\text{-(BEDT-TTF)}_4\text{(ABS)}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  w temperaturze pokojowej. Widma



Rysunek 4.7: Widma Ramana soli  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(ABS)·4H<sub>2</sub>O w zakresie drgań oddychających C-S molekuly BEDT-TT, zmierzone w funkcji temperatury przy pomocy lasera o linii wzbudzającej  $\lambda = 632.8$  nm w dwóch wzajemnie prostopadłych kierunkach (a) E||a oraz (b) E||b [64, 101]. Reprinted (figures) with permission from *Correlation between Metal-Insulator Transition and Hydrogen-Bonding Network in the Organic Metal  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>[2,6-Anthracene-bis(sulfonate)]·(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>*, F. Camerel, G. Le Helloco, T. Guizouarn, O. Jeannin, M. Fourmigué, A. Frąckowiak, I. Olejniczak, R. Świetlik, A. Marino, E. Collet, L. Toupet, P. Auban-Senzier, E. Canadell, *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 5135. Copyright (2021) American Chemical Society. Reprinted (figure) with permission from *Metal-insulator phase transition in the  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>[2,6-Anthracene-bis(sulfonate)]·4H<sub>2</sub>O*, A. Frąckowiak, A. Łapiński, I. Olejniczak, R. Świetlik, D. Neubauer, W. Li, M. Dressel, M. Fourmigué, F. Camerel, *Phys. Rev. B* **2021**, *104*, 184104. Copyright (2021) American Chemical Society.

zmierzone w kierunkach E||b i E||c w płaszczyźnie przewodzącej są charakterystyczne dla kwazidwuwymiarowych przewodzących soli BEDT-TTF, ze współczynnikiem odbicia około 0.5 w niskich częstościach i krawędzią odbicia przy około 5000 cm<sup>-1</sup>. Jest ona lepiej określona dla polaryzacji E||c, wzdłuż stosów molekuly BEDT-TTF. W kierunku E||b prostopadłym do osi stosów w warstwie przewodzącej, w którym w solach BEDT-TTF obserwuje się często silniejsze oddziaływania międzymolekularne, krawędź odbicia około 5000 cm<sup>-1</sup> jest słabiej zaznaczona. W zakresie częstości



Rysunek 4.8: Widma odbiciowe w podczerwieni soli  $\delta$ -(BEDT-TTF) $_4$ (ABS) $\cdot$ 4H $_2$ O zmierzone w temperaturze pokojowej w polaryzacjach E||b, E||a i E||c [101]. Reprinted (figure) with permission from *Metal-insulator phase transition in the  $\delta$ -(BEDT-TTF) $_4$ [2,6-Anthracene-bis(sulfonate)] $\cdot$ 4H $_2$ O*, A. Frąckowiak, A. Łapiński, I. Olejniczak, R. Świetlik, D. Neubauer, W. Li, M. Dressel, M. Fourmigué, F. Camerel, *Phys. Rev. B* **2021**, *104*, 184104. Copyright (2021) American Chemical Society.

1000 - 1500  $\text{cm}^{-1}$  w obu polaryzacjach obserwuje się szeroki kontur pasma  $\nu_3$  ( $D_{2h}$ ), który powstaje w wyniku sprzężenia z elektronami (Rys. 4.8). W kierunku E||a prostopadłym do płaszczyzny przewodzącej (międzywarstwowym), widmo odbicia soli  $\delta$ -(BEDT-TTF) $_4$ (ABS) $\cdot$ 4H $_2$ O jest płaskie o niskim tle elektronowym, co wiąże się z niskim przewodnictwem elektrycznym w tym kierunku. W zakresie częstości 600 - 1500  $\text{cm}^{-1}$ , w widmach odbiciowych obserwowane są liczne mody oscylacyjne zarówno molekuł BEDT-TTF jak i dwusiarczynu antracenu (Tabela 4.3).

Na rysunku 4.9 przedstawione zostały widma przewodnictwa optycznego monokryształów soli  $\delta$ -(BEDT-TTF) $_4$ (ABS) $\cdot$ 4H $_2$ O (Rys. 4.9a) oraz widmo absorpcji zmierzone w matrycy z bromku potasu (Rys. 4.9b), w temperaturze pokojowej. W płaszczyźnie przewodzącej w soli  $\delta$ -(BEDT-TTF) $_4$ (ABS) $\cdot$ 4H $_2$ O obserwujemy dwa szerokie pasma elektronowe leżące przy częstościach około 2000  $\text{cm}^{-1}$  i 9000  $\text{cm}^{-1}$ . Szerokie pasmo elektronowe obserwowane w solach BEDT-TTF w zakresie częstości około 2000 - 5000  $\text{cm}^{-1}$  związane jest z wewnątrzdimeryowym przeniesieniem ładunku i/lub z przejściami między pasmami Hubbarda skorelowanych elektronów przewodnictwa [79]. Takie pasmo charakterystyczne jest w szczególności dla soli  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2$ X, w których pasmo przewodnictwa wypełnione jest w 1/2 [79, 80]. W przypadku soli z wypełnieniem pasma przewodnictwa w 1/4, tak jak w  $\delta$ -(BEDT-TTF) $_4$ (ABS) $\cdot$ 4H $_2$ O, w modelu Hubbarda uwzględnia się również oddziaływania  $V$  pomiędzy elektronami na sąsiednich węzłach sieci [50]. Tak więc, pasmo elektronowe około 2000  $\text{cm}^{-1}$  w płaszczyźnie przewodzącej przypisujemy superpozycji przejść

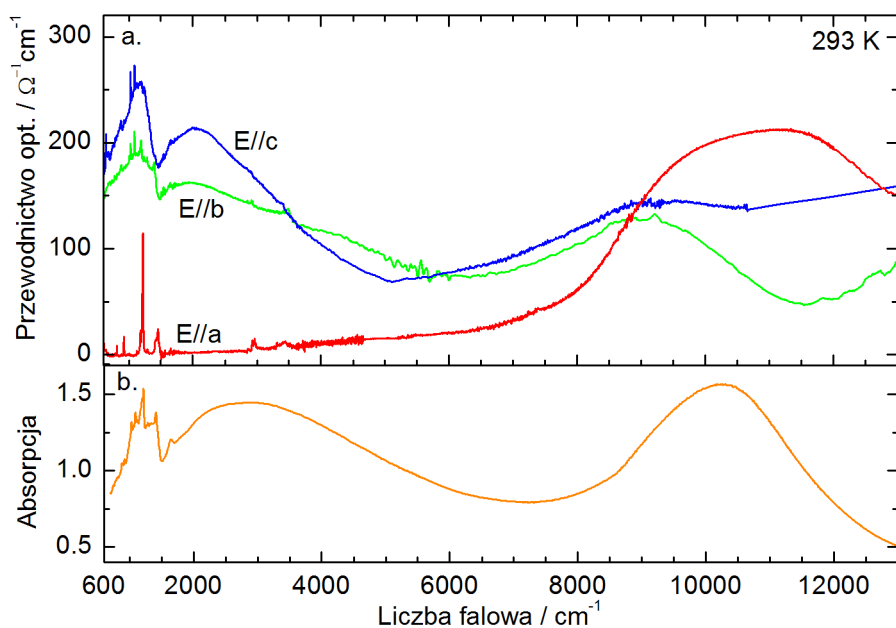
Tabela 4.3: Mody normalne obserwowane w widmie w podczerwieni soli  $\delta$ - $(BEDT-TTF)_4(ABS)\cdot 4H_2O$  w temperaturze pokojowej\* [101]. Reprinted (figure) with permission from *Metal-insulator phase transition in the  $\delta$ - $(BEDT-TTF)_4[2,6$ -Anthracene-bis(sulfonate)] $\cdot 4H_2O$* , A. Frąckowiak, A. Łapiński, I. Olejniczak, R. Świątlik, D. Neubauer, W. Li, M. Dressel, M. Fourmigué, F. Camerel, *Phys. Rev. B* **2021**, *104*, 184104. Copyright (2021) American Chemical Society.

| Częstotliwość / $cm^{-1}$ |        |        |           | Mod(symetria) |                    | Opis                           |
|---------------------------|--------|--------|-----------|---------------|--------------------|--------------------------------|
| Eksperyment IR            |        |        | Teoria IR |               | Matryca KBr        |                                |
| E  b                      | E  c   | E  a   |           |               |                    |                                |
| 613vw                     | 611w   | -      | -         | 623m          | $\nu_{ABS}$        | def.                           |
| -                         | 646w   | -      | -         | -             | $\nu_{51}(b_{2u})$ | def.                           |
| -                         | 686vw  | -      | -         | -             | $\nu_{50}(b_{2u})$ | def.                           |
| -                         | -      | -      | 747vw     | 710m          | $\nu_{ABS}$        | C-S roz.                       |
| -                         | -      | -      | -         | 766vw         | $\nu_{ABS}$        | C-H oop.                       |
| 777vw                     | -      | 813w   | 813vw     | -             | $\nu_{32}(b_{1u})$ | CH <sub>2</sub> wah., C-S roz. |
| 793vw                     | -      | -      | -         | 843w          | $\nu_{ABS}$        | C-H oop.                       |
| -                         | 877vw  | -      | 882w      | -             | $\nu_{60}(b_{3g})$ | C-S roz.                       |
| -                         | -      | -      | -         | -             | $\nu_{ABS}$        | C-S roz.                       |
| -                         | -      | 921m   | 923w      | 959vs         | $\nu_{ABS}$        | C-S roz., SO <sub>3</sub> roz. |
| 1010vw                    | -      | -      | -         | -             | $\nu_{30}(b_{1u})$ | C-C roz.                       |
| 1027w                     | 1027w  | -      | 1032w     | 1048m         | $\nu_{ABS}$        | C-S roz.                       |
| 1088w                     | 1088w  | -      | 1091w     | 1130w         | $\nu_{ABS}$        | C-H zg.                        |
| -                         | 1124vw | -      | 1125vw    | -             | $\nu_{14}(a_u)$    | CH <sub>2</sub> skr.           |
| 1155vw                    | -      | -      | -         | 1141vw        | $\nu_{ABS}$        | C-H zg.                        |
| -                         | -      | 1182m  | -         | -             | $\nu_{67}(b_{3u})$ | CH <sub>2</sub> wach.          |
| 1191w                     | -      | -      | 1193m,br  | 1162vs        | $\nu_{ABS}$        | SO <sub>3</sub> roz.           |
| -                         | -      | 1218s  | 1218m,br  | 1169s         | $\nu_{ABS}$        | SO <sub>3</sub> roz.           |
| 1234vw                    | 1232vw | -      | -         | 1233w         | $\nu_{ABS}$        | C-H zg.                        |
| 1284vw                    | 1290vw | 1286vw | 1286vw    | -             | $\nu_{29}(b_{1u})$ | CH <sub>2</sub> wach.          |
| -                         | -      | 1295vw | -         | -             | $\nu_{46}(b_{2u})$ | CH <sub>2</sub> wach.          |
| -                         | 1310vw | -      | -         | 1267vw        | $\nu_{ABS}$        | C-H zg.                        |
| 1397w,br                  | -      | -      | -         | -             | $\nu_3(a_g)$       | C=C roz.                       |
| -                         | 1412vw | 1413w  | 1412w     | -             | $\nu_{28}(b_{1u})$ | CH <sub>2</sub> n.             |
| -                         | -      | 1622vw | -         | 1609vw        | $\nu_{ABS}$        | C=C roz.                       |
| 2924vw                    | -      | 2926w  | -         | -             | $\nu_{26}(b_{1u})$ | CH <sub>2</sub> roz.           |
| -                         | -      | 2958w  | -         | -             | $\nu_{44}(b_{2u})$ | CH <sub>2</sub> roz.           |
| -                         | -      | -      | -         | 3036m         | $\nu_{ABS}$        | C-H roz.                       |
| -                         | -      | -      | -         | 3087w         | $\nu_{ABS}$        | C-H roz.                       |
| 3412vw                    | 3403vw | -      | -         | -             | -                  | H <sub>2</sub> O roz.          |
| 3487vw                    | -      | -      | -         | -             | -                  | H <sub>2</sub> O roz.          |

\* Intensywność pasm: vs, bardzo silne; s, silne; m, średnie; w, słabe; vw, bardzo słabe.

Charakterystyka pasm: br, szerokie; sh, znajdujące się na zboczu sąsiedniego pasma o większej intensywności.

Charakterystyka drgań: roz., rozciągające; zg., zginające; wah., wahadłowe; wach., wachlarzowe; skr., skręcające; n., nożycowe; def., deformacyjne pierścienia.; oop., poza płaszczyznowe

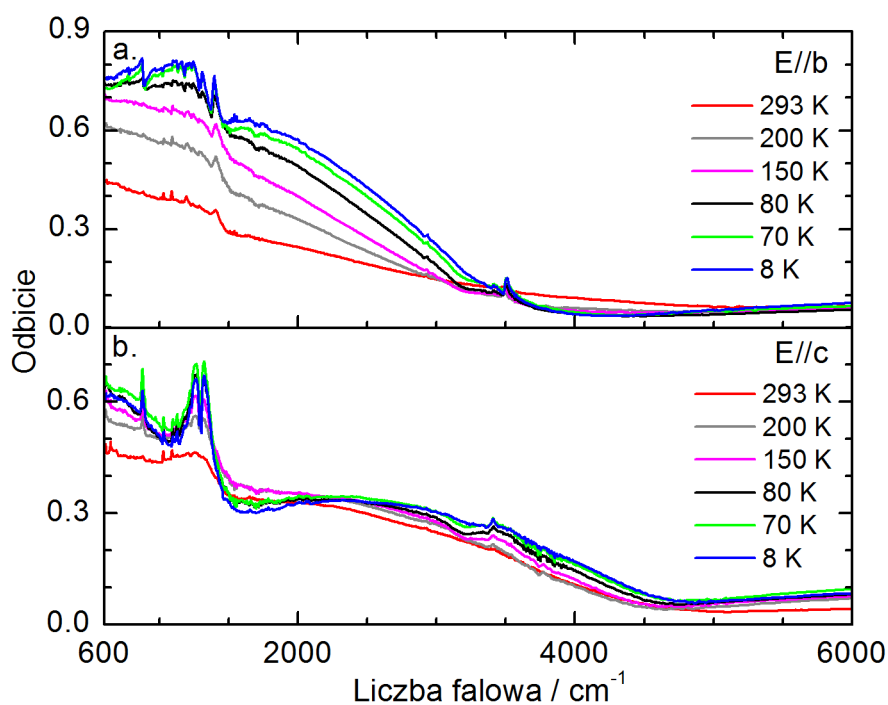


Rysunek 4.9: (a) Spolaryzowane widma przewodnictwa optycznego soli  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(ABS)·4H<sub>2</sub>O w temperaturze pokojowej, obliczone na podstawie widm odbiciowych; (b) widmo absorpcyjne soli  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(ABS)·4H<sub>2</sub>O zmierzone w matrycy KBr [101]. Reprinted (figure) with permission from *Metal-insulator phase transition in the  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>[2,6-Anthracene-bis(sulfonate)]·4H<sub>2</sub>O*, A. Frąckowiak, A. Łapiński, I. Olejniczak, R. Świetlik, D. Neubauer, W. Li, M. Dressel, M. Fourmigué, F. Camerel, *Phys. Rev. B* **2021**, *104*, 184104. Copyright (2021) American Chemical Society.

między pasmami Hubbarda w obecności znaczących korelacji elektronowych U i V oraz przeniesieniu ładunku pomiędzy molekułami neutralną i zjonizowaną w dimerze BEDT-TTF. Natomiast pasmo elektronowe przy częstotliwości około 9000 cm<sup>-1</sup> przypisujemy przeniesieniu ładunku pomiędzy molekułami zjonizowanymi [24]. W niskoprzewodzącym kierunku E||a występuje jedno szerokie pasmo elektronowe przy częstotliwości około 10500 cm<sup>-1</sup>, o stosunkowo dużej intensywności, prawdopodobnie związane z elektronowym wzbudzeniem wewnątrzcząsteczkowym. W widmie absorpcji soli  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(ABS)·4H<sub>2</sub>O zmierzonym w matrycy KBr obserwujemy analogiczne pasma elektronowe i oscylacyjne co w widmach zmierzonych w świetle spolaryzowanym (Rys. 4.9b).

Rysunek 4.10 przedstawia spolaryzowane w płaszczyźnie przewodzącej widma odbiciowe kryształu  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(ABS)·4H<sub>2</sub>O zmierzone w wybranych temperaturach z zakresu 8 - 293 K. Przy obniżaniu temperatury w obu polaryzacjach odbicie wzrasta, a efekt ten jest silniejszy w polaryzacji E||b w kierunku prostopadłym do kolumn BEDT-TTF. Wraz z obniżaniem temperatury następuje również

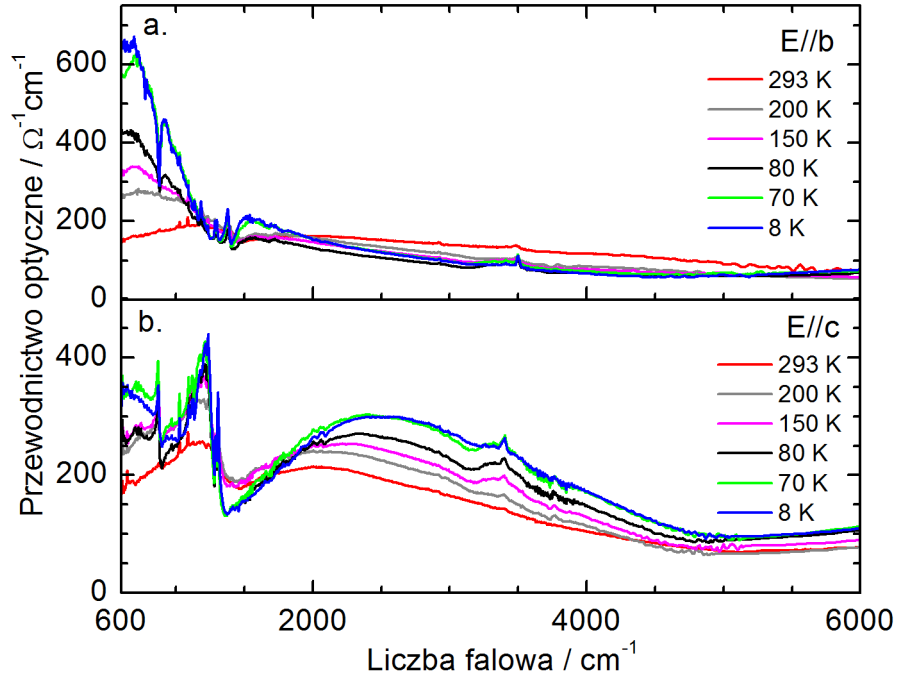




Rysunek 4.10: Widma odbiciowe soli  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(ABS)·4H<sub>2</sub>O zmierzone w funkcji temperatury w płaszczyźnie przewodzącej w polaryzacjach E||b (a) oraz E||c (b) [101]. Reprinted (figure) with permission from *Metal-insulator phase transition in the  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>[2,6-Anthracene-bis(sulfonate)]·4H<sub>2</sub>O*, A. Frąckowiak, A. Łapiński, I. Olejniczak, R. Świetlik, D. Neubauer, W. Li, M. Dressel, M. Fourmigué, F. Camerel, *Phys. Rev. B* **2021**, *104*, 184104. Copyright (2021) American Chemical Society.

wzrost intensywności pasm oscylacyjnych aktywowanych w wyniku sprzężenia pełnosymetrycznych drgań BEDT-TTF z elektronami. W widmach odbiciowych przy obniżaniu temperatury obserwuje się również zmiany w zakresie pasm elektronowych.

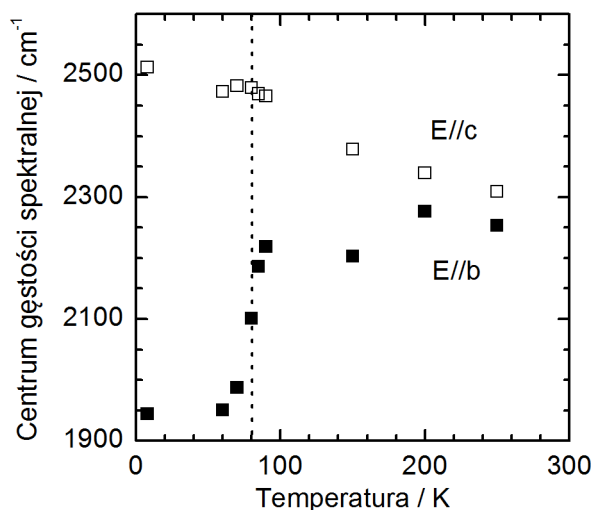
Modyfikacje pasm elektronowych i oscylacyjnych przy obniżaniu temperatury są lepiej widoczne w widmach przewodnictwa optycznego soli  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(ABS)·4H<sub>2</sub>O, które dla kilku wybranych temperatur przedstawione zostały na rysunku 4.11. Odpowiedź optyczna materiału wzdłuż osi *b* i *c* wykazuje pewną anizotropię, która staje się coraz większa wraz z obniżeniem temperatury. W zakresie niskich częstotliwości w polaryzacji E||b, przy obniżaniu temperatury obserwuje się silny wzrost pasma elektronowego (Rys. 4.11a). W polaryzacji E||c wzrost ten jest znacznie mniejszy (Rys. 4.11b) i towarzyszy mu wzrost intensywności oraz przesunięcie pasma elektronowego około 2000 cm<sup>-1</sup> w stronę wyższych częstotliwości. Obecność w niskiej temperaturze pasma elektronowego przy częstotliwości około 650 cm<sup>-1</sup> w soli  $\delta$ -(BEDT-



Rysunek 4.11: Widma przewodnictwa optycznego soli  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(ABS)·4H<sub>2</sub>O w funkcji temperatury w płaszczyźnie przewodzącej w polaryzacjach E||b (a) oraz E||c (b) [101]. Reprinted (figure) with permission from *Metal-insulator phase transition in the  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>[2,6-Anthracene-bis(sulfonate)]·4H<sub>2</sub>O*, A. Frąckowiak, A. Łapiński, I. Olejniczak, R. Świetlik, D. Neubauer, W. Li, M. Dressel, M. Fourmigué, F. Camerel, *Phys. Rev. B* **2021**, *104*, 184104. Copyright (2021) American Chemical Society.

TTF)<sub>4</sub>(ABS)·4H<sub>2</sub>O została niedawno potwierdzona w pomiarach w dalekiej podczerwieni [81]. Takie pasmo elektronowe w zakresie częstości 500 - 700 cm<sup>-1</sup> związane z fluktuacjami ładunku zaobserwowano również w widmach przewodnictwa optycznego nadprzewodzącej soli  $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>SF<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, w której pokazano związek pomiędzy fluktuacjami ładunku a stanem nadprzewodzącym (Kaiser i inni, PRL 2010 [35]). Intensywny kontur przy częstości 900 - 1400 cm<sup>-1</sup>, obserwowany w widmach w polaryzacji E||c na zboczu szerokiego pasma elektronowego jest głównie efektem sprzężenia emv drgania rozciągającego  $\nu_3$  (D<sub>2h</sub>) wiązania C=C molekuly BEDT-TTF z elektronami.

W przypadku przejścia fazowego metal-izolator zazwyczaj następuje redystrybucja gęstości spektralnej, która wpływa na kształt pasma elektronowego w zakresie średniej podczerwieni. Zmiany w widmach przewodnictwa optycznego przy obniżaniu temperatury można badać ilościowo poprzez wyznaczenie środka gęstości spektralnej zdefiniowanego jako  $\langle \omega \rangle \equiv \int_{\omega_1}^{\omega_2} \sigma(\omega)\omega d\omega / \int_{\omega_1}^{\omega_2} \sigma(\omega) d\omega$ , gdzie  $\omega_1$  i  $\omega_2$  ozna-

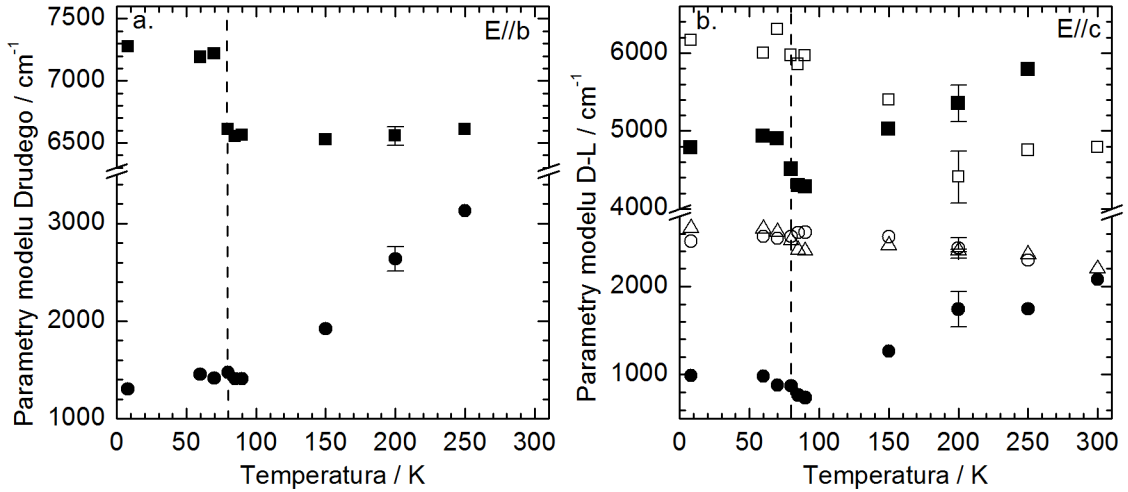


Rysunek 4.12: Położenie centrum gęstości spektralnej w zależności od temperatury dla E||b (■) oraz E||c (□) obliczone w zakresie 600 - 5000 cm<sup>-1</sup>.

czają granice całkowania. W soli  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(ABS)·4H<sub>2</sub>O, w wąskim zakresie temperatur 70 - 85 K w kierunku E||b obserwujemy znaczące przesunięcie gęstości spektralnej z wyższych częstotliwości powyżej 85 K do niższych częstotliwości poniżej 70 K (Rys. 4.12). Położenie centrum gęstości spektralnej w zakresie temperatur 85 - 250 K wynosi około 2250 cm<sup>-1</sup>, a poniżej 70 K równe jest około 1950 cm<sup>-1</sup> (Rys. 4.12). W kierunku E||c wzdłuż kolumn molekularnych donora, zmiana położenia środka gęstości spektralnej jest w przybliżeniu liniowa, z przesunięciem w stronę wyższych częstotliwości przy obniżaniu temperatury (Rys. 4.12). Zatem wyraźna zmiana w temperaturze przejścia metal-izolator jest widoczna jedynie w kierunku E||b prostopadle do kierunku stosów BEDT-TTF w warstwie przewodzącej. W polaryzacji E||b zmiany w widmie związane są głównie ze wzrostem intensywności pasma elektronowego 650 cm<sup>-1</sup>, natomiast w polaryzacji E||c - ze wzrostem intensywności zarówno pasma 650 cm<sup>-1</sup> jak i 2000 cm<sup>-1</sup>.

Parametry opisujące przejścia elektronowe można wyznaczyć w wyniku dopasowania widm odbiciowych przy pomocy funkcji dielektrycznych Drudego i Lorentza. Model Drudego opisuje przejścia wewnątrz pasma przewodnictwa, a model Lorentza - przejścia międzypasmowe. W przypadku soli  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(ABS)·4H<sub>2</sub>O widma odbiciowe w polaryzacji E||b ze względu na ich dominujący charakter metaliczny dopasowano przy pomocy modelu Drudego (Rys. 4.13a). W polaryzacji E||c, w widmach odbiciowych w zakresie pasma elektronowego, obserwuje się znacznie silniejszy wkład od międzypasmowych przejść elektronowych, zatem widma te dopasowano przy pomocy modelu Drudego-Lorentza (Rys. 4.13b).

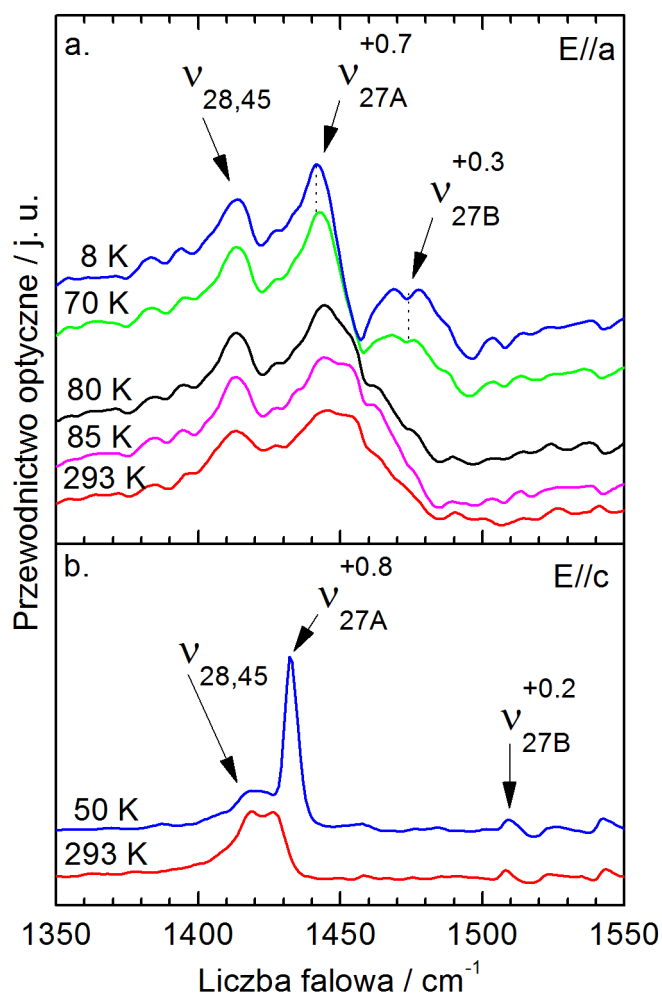
W polaryzacji E||b przy obniżaniu temperatury, częstość plazmowa  $\omega_p$  jest w



Rysunek 4.13: Parametry modelu Drudego (a) i Drudego-Lorentza (b) uzyskane z modelowania widm odbiciowych soli  $\delta$ -(BEDT-TTF) $_4$ (ABS) $\cdot$ 4H $_2$ O w polaryzacjach odpowiednio E||b i E||c w zależności od temperatury [■ - częstość plazmowa Drudego ( $\omega_p$ ), ● - stała rozpraszania Drudego ( $\Gamma$ ), □ - siła oscylatora Lorentza ( $\omega_{pL}$ ), ○ - częstość własna oscylatora Lorentza ( $\omega_0$ ), △ - stała rozpraszania Lorentza ( $\gamma$ )]. Niepewność dopasowania widm odbiciowych przedstawiają prostokąty błędów w T = 200 K.

przybliżeniu stała do temperatury około 85 K i wynosi około 6500 cm $^{-1}$  (Rys. 4.13a). Poniżej 85 K częstość plazmowa rośnie skokowo do wartości około 7300 cm $^{-1}$ . Znacząca zmiana charakteru zależności częstości plazmowej  $\omega_p$  od temperatury, w przypadku soli  $\delta$ -(BEDT-TTF) $_4$ (ABS) $\cdot$ 4H $_2$ O jest wskaźnikiem obecności przejścia fazowego. W polaryzacji E||c, częstość plazmowa w zakresie temperatur 85 - 293 K maleje w przybliżeniu liniowo do wartości  $\approx$ 4290 cm $^{-1}$  w 85 K, a w zakresie temperatur 70 - 85 K rośnie do wartości około 4930 cm $^{-1}$  (Rys. 4.13b). Stała rozpraszania  $\Gamma$  w modelu Drudego w obu polaryzacjach maleje w przybliżeniu liniowo w zakresie temperatur 85 - 293 K (Rys. 4.13). W zakresie niskich temperatur 8 - 85 K, wartość parametru  $\Gamma$  wynosi w przybliżeniu 1400 cm $^{-1}$  dla E||b (Rys. 4.13a) oraz około 800 cm $^{-1}$  dla E||c (Rys. 4.13b). W odróżnieniu od parametrów modelu Drudego, parametry modelu Lorentza zmieniają się nieznacznie w zakresie temperatur przejścia fazowego (Rys. 4.13b).

W przypadku drgań oscylacyjnych na szczególną uwagę zasługuje pasmo  $\nu_{27}$  związane z antysymetrycznym drganiem rozciągającym C=C w pierścieniach bocznych BEDT-TTF (Rys. 1.21), które umożliwia precyzyjne wyznaczenie ładunku na molekułe donora. Na rysunku 4.14a przedstawione zostały widma przewodnictwa optycznego soli  $\delta$ -(BEDT-TTF) $_4$ (ABS) $\cdot$ 4H $_2$ O spolaryzowane w kierunku prostopa-



Rysunek 4.14: (a) Widma przewodnictwa optycznego soli  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(ABS)·4H<sub>2</sub>O w polaryzacji E||a dla kilku wybranych temperatur oraz (b) widma przewodnictwa optycznego soli  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(NBS)·4H<sub>2</sub>O w polaryzacji E||c w temperaturze pokojowej oraz w 50 K [101]. Reprinted (figure) with permission from *Metal-insulator phase transition in the  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>[2,6-Anthracene-bis(sulfonate)]·4H<sub>2</sub>O*, A. Frąckowiak, A. Łapiński, I. Olejniczak, R. Świetlik, D. Neubauer, W. Li, M. Dressel, M. Fourmigué, F. Camerel, *Phys. Rev. B* **2021**, *104*, 184104. Copyright (2021) American Chemical Society.

dłym do warstw E||a dla kilku wybranych temperatur 8, 70, 80, 200 i 293 K. W temperaturze pokojowej pasmo  $\nu_{27}$  obserwowane przy częstotliwości  $\approx 1450 \text{ cm}^{-1}$  jest mocno rozmyte, co wskazuje na obecność fluktuacji ładunku. W opisie teoretycznym tego zjawiska można założyć, że ładunek oscyluje pomiędzy molekułą bogatą a ubogą w ładunek [62]. W efekcie w widmie obserwujemy jedno pasmo przy częstotliwości pośredniej w stosunku do częstotliwości charakterystycznych dla obu molekuł. Przy obniżaniu temperatury, w zakresie temperatur 70 - 85 K następuje rozszczepienie

pasma  $\nu_{27}$  na dwie składowe  $\nu_{27A}$  oraz  $\nu_{27B}$ . Położenie pasma  $\nu_{27A}$  przy częstotliwości  $\approx 1440 \text{ cm}^{-1}$  odpowiada ładunkowi około  $+0.7e$ , a pasma  $\nu_{27B}$  przy częstotliwości  $\approx 1476 \text{ cm}^{-1}$  - ładunkowi około  $+0.3e$  [60]. Ładunek na molekułach BEDT-TTF wyznaczony na podstawie położenia pasm  $\nu_{27}$  obserwowanych w IR zgadza się z wynikami uzyskanymi z analizy pasm  $\nu_2$  w widmach Ramana. Zatem w zakresie temperatur 70 - 85 K następuje zmiana rozkładu ładunku. Obserwacja ta stanowi potwierdzenie, że sól  $\delta\text{-(BEDT-TTF)}_4(\text{ABS})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  doznaje przejścia fazowego związanego z uporządkowaniem ładunkowym. Poniżej 80 K, kontur obu pasm  $\nu_{27A}$  i  $\nu_{27B}$  pozostaje znacząco rozmyty, co wskazuje na obecność fluktuacji ładunku w soli  $\delta\text{-(BEDT-TTF)}_4(\text{ABS})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  w całym zakresie temperatur.

Dla porównania, na rysunku 4.14b przedstawione zostały widma przewodnictwa optycznego  $\delta\text{-(BEDT-TTF)}_4(\text{NBS})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  w 50 i 293 K, spolaryzowane w kierunku  $c$  prostopadłym do warstw. Położenie intensywnego pasma  $\nu_{27A}$  w temperaturze pokojowej przy częstotliwości  $\approx 1426 \text{ cm}^{-1}$  odpowiada ładunkowi około  $+0.8e$ . Jednocześnie widać stosunkowo słabe pasmo  $\nu_{27B}$  przy częstotliwości  $1508 \text{ cm}^{-1}$ , które odpowiada ładunkowi około  $+0.2e$ . Przy obniżaniu temperatury, pasmo  $\nu_{27A}$  przesuwa się o  $6 \text{ cm}^{-1}$  w stronę wyższych częstotliwości przy jednoczesnym wzroście intensywności. Zatem w soli  $\delta\text{-(BEDT-TTF)}_4(\text{NBS})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  w całym zakresie temperatur rozkład ładunku jest nierównomierny; ładunek na molekułach wynosi  $+0.8e$  i  $+0.2e$ . Porównując kontury pasm  $\nu_{27}$  w solach  $\delta\text{-(BEDT-TTF)}_4(\text{ABS})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  i  $\delta\text{-(BEDT-TTF)}_4(\text{NBS})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  w  $T = 293 \text{ K}$  (Rys. 4.14a i 4.14b) można zaobserwować, że  $\nu_{27}$  w soli  $\delta\text{-(BEDT-TTF)}_4(\text{ABS})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  jest znacząco poszerzone w porównaniu z analogicznym pasmem w soli  $\delta\text{-(BEDT-TTF)}_4(\text{NBS})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , co potwierdza obecność fluktuacji ładunku w pierwszym z materiałów. Pozostałe pasma soli  $\delta\text{-(BEDT-TTF)}_4(\text{NBS})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  obserwowane w podczerwieni przedstawia tabela 4.4.

Pełnosymetryczne drgania oscylacyjne molekuł donora aktywowane w wyniku sprzężeń z elektronami stanowią czuły wskaźnik przejść fazowych w niskowymiarowych przewodnikach organicznych [82]. W szczególności, drganie  $\nu_3$  o dużej stałej sprzężenia  $\text{emv}$ , obserwowane jest w średniej podczerwieni w postaci szerokiego pasma, nawet jeżeli inne drgania uaktywnione w wyniku sprzężenia są znacznie słabiej zaznaczone. W przypadku soli  $\delta\text{-(BEDT-TTF)}_4(\text{ABS})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , silne pasmo  $\nu_3$  obserwuje się w obu polaryzacjach już w temperaturze pokojowej jako szeroki kontur w okolicach  $1200 \text{ cm}^{-1}$  (Rys. 4.9a). Podczas obniżania temperatury, intensywność  $\nu_3$  w widmach przewodnictwa optycznego w kierunku  $E\parallel c$  równoległym do stosów donora stopniowo wzrasta, jednak położenie i kształt pasma  $\nu_3$  są zachowane (Rys. 4.15a). Towarzyszące pasmu  $\nu_3$ , szerokie wcięcie w paśmie elektronowym, obserwowane przy częstotliwości około  $1360 \text{ cm}^{-1}$ , posiada charakter typowy dla rezonansu Fano

Tabela 4.4: Mody normalne obserwowane w widmie w podczerwieni soli  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(NBS)·4H<sub>2</sub>O w temperaturze pokojowej\*.

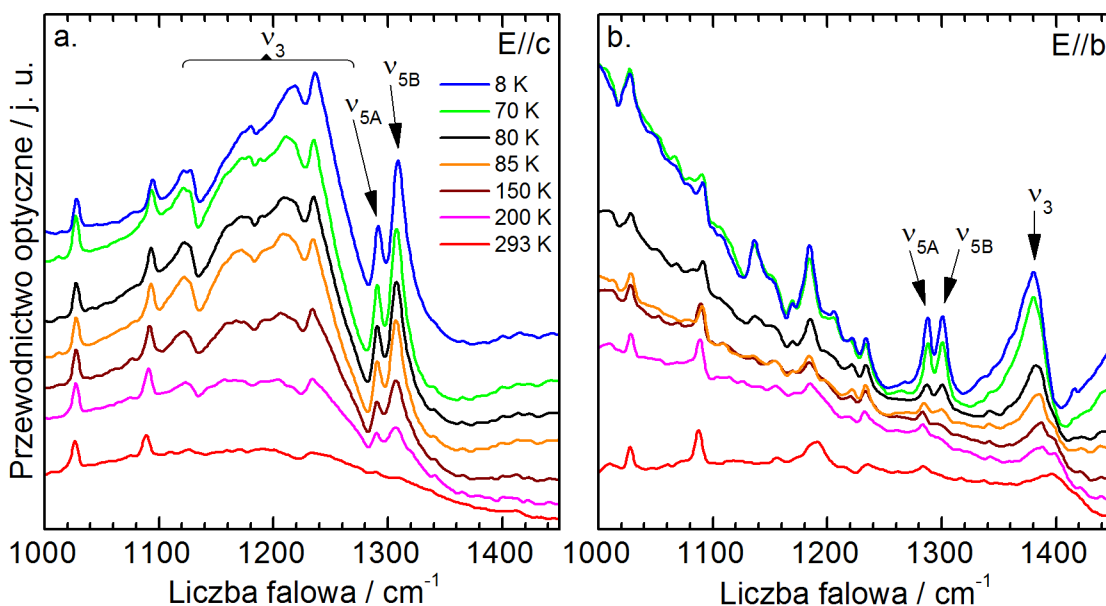
| Częstość / cm <sup>-1</sup> |                |                           | Mod(symetria) | Opis   |                                |
|-----------------------------|----------------|---------------------------|---------------|--|--------------------------------|
| E  a                        | Eksperyment IR | Teoria NBS <sup>-2e</sup> |               |  |                                |
|                             | E  b           | E  c                      |               |  |                                |
| 624w                        | 617w           | 629vw,sh                  | 638m          | $\nu_{\text{NBS}}$                           | def.                           |
| -                           | -              | 645vw                     | 641vw         | $\nu_{\text{NBS}}$                           | def.                           |
| 656w                        | 661w           | -                         | -             | $\nu_{51}(\text{b}_{2u})$                    | def.                           |
| -                           | -              | 672w                      | -             | $\nu_{50}(\text{b}_{2u})$                    | def.                           |
| -                           | -              | 776vw                     | 784w          | $\nu_{\text{NBS}}$                           | C-H oop.                       |
| -                           | -              | 808vw                     | -             | $\nu_{32}(\text{b}_{1u})$                    | CH <sub>2</sub> wah., C-S roz. |
| -                           | -              | 834w                      | -             | $\nu_{15}(\text{a}_u)$                       | CH <sub>2</sub> wah., C-S roz. |
| -                           | 864vw          | -                         | 888vw         | $\nu_{\text{NBS}}$                           | C-H oop.                       |
| -                           | 883w           | 886vw,br                  | -             | $\nu_{49}(\text{b}_{2u})$                    | CH <sub>2</sub> wah., C-S roz. |
| -                           | 927            | 921vw,br                  | 913vw         | $\nu_{\text{NBS}}$                           | C-H oop.                       |
| -                           | -              | 1000                      | 956s          | $\nu_{\text{NBS}}$                           | SO <sub>3</sub> roz., C-S roz. |
| 1026w                       | 1016w,1025w    | 1028vw                    | 1057m         | $\nu_{\text{NBS}}$                           | C-S roz.                       |
| 1084w                       | 1086w          | 1085vw                    | -             | $\nu_{14}(\text{a}_u)$                       | CH <sub>2</sub> skr.           |
| -                           | -              | 1108vw                    | 1121w         | $\nu_{\text{NBS}}$                           | C-H zg.                        |
| -                           | 1173vw         | ≈1180sh,br,m              | 1161vs,1163s  | $\nu_{\text{NBS}}$                           | SO <sub>3</sub> roz.           |
| 1196vw                      | 1197vw         | -                         | 1170m         | $\nu_{\text{NBS}}$                           | C-C roz.                       |
| -                           | 1222vw         | 1221m                     | 1233w         | $\nu_{\text{NBS}}$                           | C-C roz., C-H zg.              |
| -                           | 1291w,br       | ≈1290w,br                 | -             | $\nu_3(\text{a}_g)$                          | C=C roz.                       |
| -                           | 1387m          | -                         | 1356s         | $\nu_{\text{NBS}}$                           | C=C roz.                       |
| -                           | 1411m          | -                         | -             | $\nu_{28}(\text{b}_{1u})$                    | CH <sub>2</sub> n.             |
| -                           | -              | 1417m                     | -             | $\nu_{45}(\text{b}_{2u})$                    | CH <sub>2</sub> n.             |
| -                           | -              | 1426m,sh                  | -             | $\nu_{27A}(\text{b}_{1u}) \rightarrow +0.8e$ | C=C roz.                       |
| -                           | -              | 1508vw                    | -             | $\nu_{27B}(\text{b}_{1u}) \rightarrow +0.2e$ | C=C roz.                       |
| -                           | -              | 2923                      | -             | $\nu_{26}(\text{b}_{1u})$                    | CH <sub>2</sub> roz.           |
| -                           | -              | 2960                      | -             | $\nu_{44}(\text{b}_{2u})$                    | CH <sub>2</sub> roz.           |
| -                           | -              | -                         | 3033m         | $\nu_{\text{NBS}}$                           | C-H roz.                       |
| -                           | -              | -                         | 3081w         | $\nu_{\text{NBS}}$                           | C-H roz.                       |

\* Intensywność pasm: vs, bardzo silne; s, silne; m, średnie; w, słabe; vw, bardzo słabe.

Charakterystyka pasm: br, szerokie; sh, znajdujące się na zboczu sąsiedniego pasma o większej intensywności.

Charakterystyka drgań: roz., rozciągające; zg., zginające; wah., wahadłowe; skr., skręcające; n., nożycowe;

def., deformacyjne pierścienia.; oop., poza płaszczyznowe

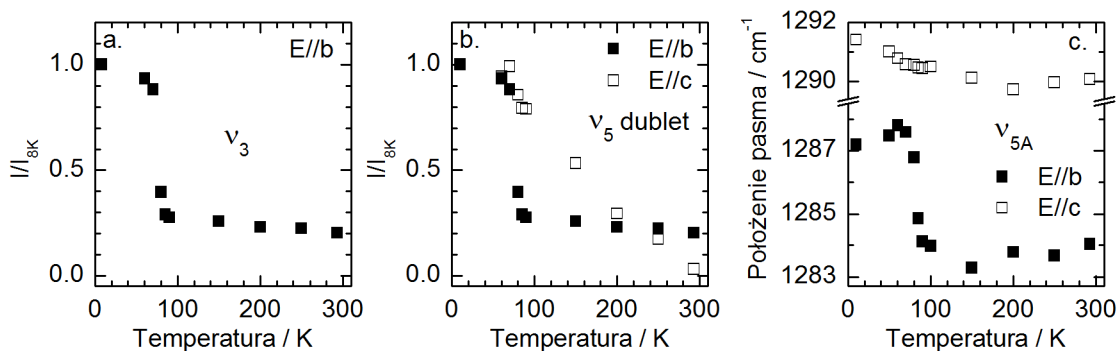


Rysunek 4.15: Widma przewodnictwa optycznego soli  $\delta$ -(BEDT-TTF) $_4$ (ABS) $\cdot$ 4H $_2$ O w zakresie drgania  $\nu_3$  molekuly BEDT-TTF w polaryzacjach E||c (a) oraz E||b (b), w wybranych temperaturach [101]. Reprinted (figure) with permission from *Metal-insulator phase transition in the  $\delta$ -(BEDT-TTF) $_4$ [2,6-Anthracene-bis(sulfonate)] $\cdot$ 4H $_2$ O*, A. Frąckowiak, A. Łapiński, I. Olejniczak, R. Świetlik, D. Neubauer, W. Li, M. Dressel, M. Fourmigué, F. Camerel, *Phys. Rev. B* **2021**, *104*, 184104. Copyright (2021) American Chemical Society.

(Rys. 4.11b) [83]. Przypuszczamy więc, że w polaryzacji E||c drganie  $\nu_3$  sprzęga się z przeniesieniem ładunku związanym z pasmem elektronowym 2000 cm $^{-1}$ . W kierunku równoległym do osi  $b$ , przy obniżaniu temperatury pasmo  $\nu_3$  znacząco zmienia swój charakter; szeroki kontur w okolicach 1200 cm $^{-1}$  staje się słabo widoczny [84]. Jednocześnie przy częstotliwości około 1370 cm $^{-1}$  wyrasta składowa  $\nu_3$  o mniejszej szerokości (Rys. 4.15b), której intensywność integralna silnie wzrasta w zakresie temperatur 70 - 85 K (Rys. 4.16a). Pasma to jest znacznie słabsze niż w polaryzacji E||c i przesunięte w stronę wyższych częstotliwości. Prawdopodobnie pojawia się ono w widmie w wyniku sprzężenia drgania  $\nu_3$  z przeniesieniem ładunku pomiędzy molekułami zjonizowanymi, związanym z pasmem elektronowym 9000 cm $^{-1}$  (Rys. 4.11a).

W pobliżu drgania  $\nu_3$  w widmach przewodnictwa optycznego soli  $\delta$ -(BEDT-TTF) $_4$ (ABS) $\cdot$ 4H $_2$ O obserwujemy również pasma pełnosymetrycznych drgań rozciągających grup etylenowych molekuly BEDT-TTF. Charakterystyczny dublet  $\nu_5$  pojawia się przy częstotliwości około 1300 cm $^{-1}$  w obu polaryzacjach (Rys. 4.15). Intensywność integralna  $\nu_5$  w zależności od temperatury inaczej zmienia się w kierunkach E||b i E||c. W polaryzacji E||b, intensywność tego drgania w wyższych temperaturach jest

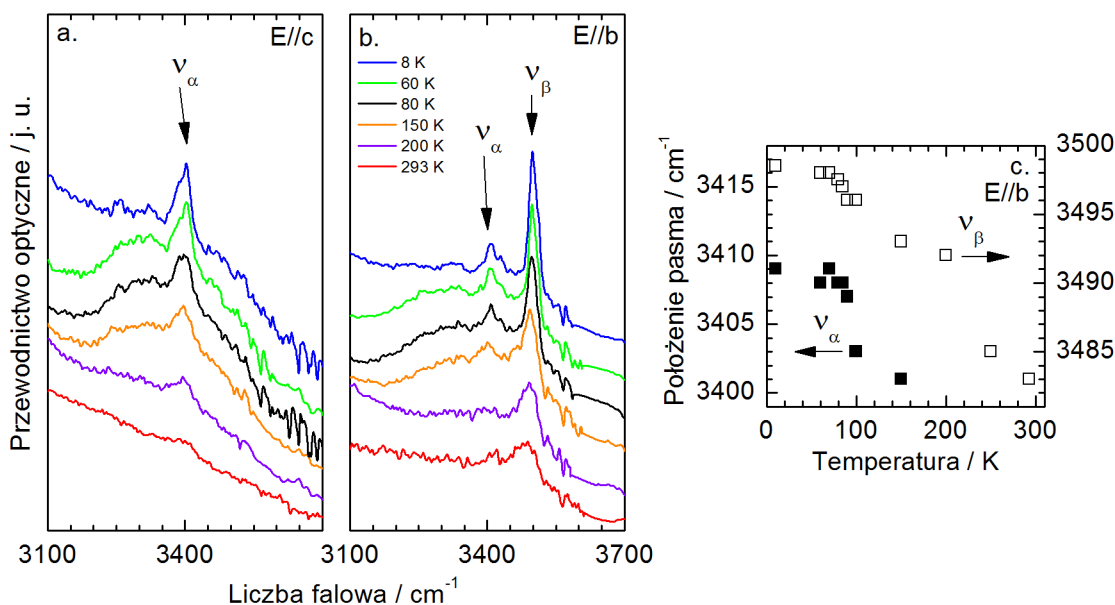




Rysunek 4.16: Znormalizowana intensywność integralna pasm  $\nu_3$  (a), dubletu  $\nu_5$  (b) oraz położenie pasma  $\nu_{5A}$  (c) w widmach przewodnictwa optycznego soli  $\delta$ -(BEDT-TTF) $_4$ (ABS) $\cdot$ 4H $_2$ O [101]. Reprinted (figure) with permission from *Metal-insulator phase transition in the  $\delta$ -(BEDT-TTF) $_4$ [2,6-Anthracene-bis(sulfonate)] $\cdot$ 4H $_2$ O*, A. Frąckowiak, A. Łapiński, I. Olejniczak, R. Świetlik, D. Neubauer, W. Li, M. Dressel, M. Fourmigué, F. Camerel, *Phys. Rev. B* **2021**, *104*, 184104. Copyright (2021) American Chemical Society.

niewielka, a w zakresie temperatur 70 - 85 K pasmo  $\nu_5$  silnie wzrasta (Rys. 4.16b), analogicznie jak w przypadku drgania  $\nu_3$  dla tej samej polaryzacji. W kierunku E||c wzrost ten jest w przybliżeniu liniowy (Rys. 4.16b), a więc nie obserwuje się istotnej zmiany w przejściu fazowym. Ponadto, szczegółowa analiza pasm  $\nu_5$  pokazała, że składowa  $\nu_{5A}$  w polaryzacji E||b, w wąskim zakresie temperatur przejścia fazowego 70 - 85 K, przesuwa się o około 4 cm $^{-1}$  w stronę wyższych częstości (Rys. 4.16c). To samo pasmo w kierunku E||c, przesuwa się niewiele. Tego rodzaju przesunięcie pasma  $\nu_5$  związanego z drganiem zginającym grup etylenowych BEDT-TTF, które są zaangażowane w wiązania wodorowe kation-anion, świadczy o modyfikacji tych oddziaływań w temperaturze przejścia fazowego metal-izolator [85]. Przesunięcie  $\nu_{5A}$  w stronę wyższych częstości podczas obniżania temperatury sugeruje skrócenie długości wiązań C-H grup etylenowych. Taka zmiana prawdopodobnie wywołana została zmianą długości wiązań wodorowych C-H $\cdots$ O pomiędzy molekułami BEDT-TTF i ABS w temperaturze około 100 K [64].

W wiązaniach wodorowych w warstwie anionowej soli  $\delta$ -(BEDT-TTF) $_4$ (ABS) $\cdot$ 4H $_2$ O uczestniczą również cząsteczki wody strukturalnej, które wiążą się z dwusiarczynem antracenu [64]. Zmiany w sieci wiązań wodorowych mogą wpływać na częstość drgań cząsteczek wody. Pasma symetrycznego drgania rozciągającego H $_2$ O obserwowane są w widmach przewodnictwa optycznego  $\delta$ -(BEDT-TTF) $_4$ (ABS) $\cdot$ 4H $_2$ O w zakresie około 3400 - 3500 cm $^{-1}$  (Rys. 4.17). W temperaturze pokojowej, w polaryzacji E||c obserwujemy jedną składową tego drgania przy częstości około 3403

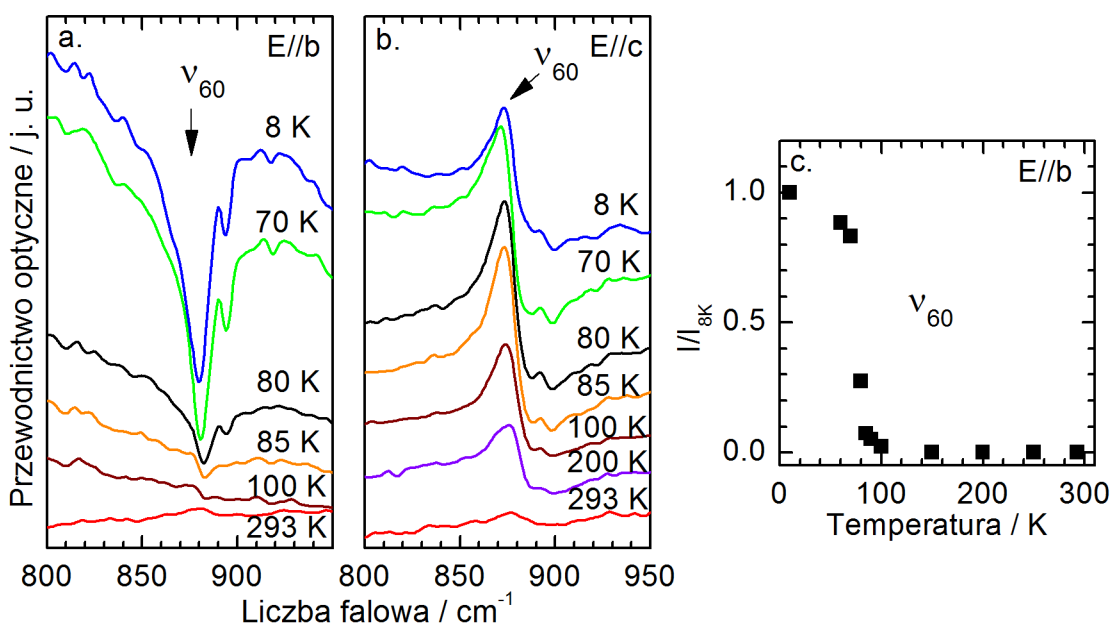


Rysunek 4.17: Widma przewodnictwa optycznego soli  $\delta$ -(BEDT-TTF) $_4$ (ABS)·4H $_2$ O w zakresie symetrycznych drgań rozciągających wiązań wodorowych [101]. Reprinted (figure) with permission from *Metal-insulator phase transition in the  $\delta$ -(BEDT-TTF) $_4$ [2,6-Anthracene-bis(sulfonate)]·4H $_2$ O*, A. Frąckowiak, A. Łapiński, I. Olejniczak, R. Świetlik, D. Neubauer, W. Li, M. Dressel, M. Fourmigué, F. Camerel, *Phys. Rev. B* **2021**, *104*, 184104. Copyright (2021) American Chemical Society.

$\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_\alpha$ , Rys. 4.17a), a w polaryzacji E||b jedną składową przy częstoci 3483  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_\beta$ , Rys. 4.17b). Przy obniżaniu temperatury, w polaryzacji E||c nie obserwuje się zmian w widmie w zakresie drgań H $_2$ O, natomiast w polaryzacji E||b poniżej 200 K, oprócz składowej  $\nu_\beta$  obecnej w całym zakresie temperatur, pojawia się składowa  $\nu_\alpha$ . Obie składowe przesuwają się w stronę wyższych częstoci wraz z obniżaniem temperatury, jednak efekt ten jest znacznie wyraźniejszy w przypadku składowej  $\nu_\alpha$ , która przesuwa się o 8  $\text{cm}^{-1}$  w okolicy przejścia fazowego (Rys. 4.17c). Należy podkreślić, że zaobserwowane pasma H $_2$ O są bardzo wąskie, ponieważ cząsteczki wody są dobrze zlokalizowane w strukturze soli  $\delta$ -(BEDT-TTF) $_4$ (ABS)·4H $_2$ O. Wyniki te potwierdzają, że w okolicach temperatury przejścia fazowego w soli  $\delta$ -(BEDT-TTF) $_4$ (ABS)·4H $_2$ O następuje pewna, ściśle określona reorganizacja w sieci wiązań wodorowych w warstwie anionowej.

W przypadku pasm oscylacyjnych BEDT-TTF, na szczególną uwagę zasługuje również drganie rozciągające wiązania C-S opisywane zazwyczaj jako  $\nu_{60}$  w płaskiej symetrii D $_{2h}$  [86]. W widmach przewodnictwa obserwuje się je przy częstoci około 880  $\text{cm}^{-1}$ . Pasma to wykazuje często silną zależność od temperatury, podobnie jak w przypadku pełnosymetrycznych drgań aktywowanych w widmach IR w wyni-

ku sprzężenia emv [87]. Jeżeli zamiast symetrii  $D_{2h}$ , założymy bardziej realistyczną symetrię  $D_2$  molekuly BEDT-TTF, uwzględniającą różne konfiguracje grup etylenowych, pasmo to można by przypisać pełnosymetrycznemu drganiu  $\nu_{10}(a)$  [61]. Bardziej rozpowszechniona jest jednak interpretacja zakładająca płaską symetrię  $D_{2h}$ , dlatego też pasmo  $880\text{ cm}^{-1}$  oznaczamy w ramach niniejszej pracy jako  $\nu_{60}(b_{3g})$ . Drganie  $\nu_{60}$  w soli  $\delta\text{-(BEDT-TTF)}_4(\text{ABS})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  obserwuje się przy częstotliwości około



Rysunek 4.18: Widma przewodnictwa optycznego soli  $\delta\text{-(BEDT-TTF)}_4(\text{ABS})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  w zakresie modu  $\nu_{60}(b_{3g})$  molekuly BEDT-TTF dla wybranych temperatur w polaryzacjach  $E||b$  (a),  $E||c$  (b) oraz znormalizowana intensywność integralna pasma  $\nu_{60}$  dla  $E||b$  w zależności od temperatury (c) [101]. Reprinted (figure) with permission from *Metal-insulator phase transition in the  $\delta\text{-(BEDT-TTF)}_4[2,6\text{-Anthracene-bis(sulfonate)}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$* , A. Frąckowiak, A. Łapiński, I. Olejniczak, R. Świetlik, D. Neubauer, W. Li, M. Dressel, M. Fourmigué, F. Camerel, *Phys. Rev. B* **2021**, *104*, 184104. Copyright (2021) American Chemical Society.

$880\text{ cm}^{-1}$  w obu polaryzacjach w płaszczyźnie przewodzącej. W polaryzacji  $E||b$ ,  $\nu_{60}$  ujawnia się poniżej  $100\text{ K}$  w postaci wcięcia w widmie przewodnictwa (Rys. 4.18a), a w kierunku  $E||c$  - jako asymetryczne pasmo widoczne w całym zakresie temperatur (Rys. 4.18b). W temperaturze  $85\text{ K}$ , pasmo  $\nu_{60}$  widoczne jest w polaryzacji  $E||b$  przy częstotliwości  $883\text{ cm}^{-1}$  (w  $8\text{ K}$  przy częstotliwości  $880\text{ cm}^{-1}$ ). Szczególny kształt pasm  $\nu_{60}$  w widmach  $\sigma$  wynika z rezonansu Fano drgania  $\nu_{60}$  z tłem elektronowym [83, 88].

Intensywność integralna  $\nu_{60}$  w obu polaryzacjach silnie zależy od temperatury. W przypadku polaryzacji  $E||b$ , obliczono wartość bezwzględną intensywności integralnej  $\nu_{60}$ ; w polaryzacji  $E||c$  pasmo  $\nu_{60}$  jest niesymetryczne i znacznie słabsze niż

dla  $E||b$ . Rysunek 4.18c pokazuje wyraźny wzrost intensywności w zakresie temperatur przejścia fazowego 70 - 85 K. Tego typu efekt sugeruje silne sprzężenie drgania  $\nu_{60}$  z elektronami. Widać to dobrze, jeżeli porównamy rysunek 4.18c z rysunkiem 4.16ab, gdzie pokazano intensywności obliczone dla pełnosymetrycznych modów  $\nu_3$  i  $\nu_5$ . Pokazuje to, że natura pasma  $\nu_{60}$  w widmach soli  $\delta$ -(BEDT-TTF) $_4$ (ABS)·4H $_2$ O jest wibronowa, tak jak w przypadku drgań  $\nu_3$  i  $\nu_5$ .

**Podsumowanie** Pomiary widm Ramana oraz widm w podczerwieni soli  $\delta$ -(BEDT-TTF) $_4$ (ABS)·4H $_2$ O jednoznacznie potwierdziły obecność przejścia fazowego związanego z uporządkowaniem ładunku. W widmach Ramana przejście fazowe zaobserwowano jako rozszczepienie modu  $\nu_2$  w zakresie temperatur 50 - 70 K. To samo przejście fazowe zaobserwowano jako rozszczepienie pasma  $\nu_{27}$  w zakresie temperatur 70 - 85 K w widmach w podczerwieni. Zatem w soli  $\delta$ -(BEDT-TTF) $_4$ (ABS)·4H $_2$ O przy obniżaniu temperatury następuje zmiana rozkładu ładunku, z równomiernego w wyższych temperaturach na nierównomierny poniżej 80 K. Na podstawie widm IR i Ramana, w stanie z nierównomiernym rozkładem ładunku, molekuly bogate i ubogie w ładunek posiadają ładunek w przybliżeniu równy odpowiednio +0.7e i +0.3e. Składowe pasm  $\nu_2$  w widmach Ramana oraz składowe pasm  $\nu_{27}$  w widmach w podczerwieni  $\delta$ -(BEDT-TTF) $_4$ (ABS)·4H $_2$ O są poszerzone w całym zakresie temperatur. Sugeruje to, że w całym zakresie temperatur w materiale występują fluktuacje ładunku. Również pojawienie się w niskich temperaturach pasma elektronowego przy częstotliwości około 650 cm $^{-1}$  świadczy o fluktuacjach ładunku w soli  $\delta$ -(BEDT-TTF) $_4$ (ABS)·4H $_2$ O.

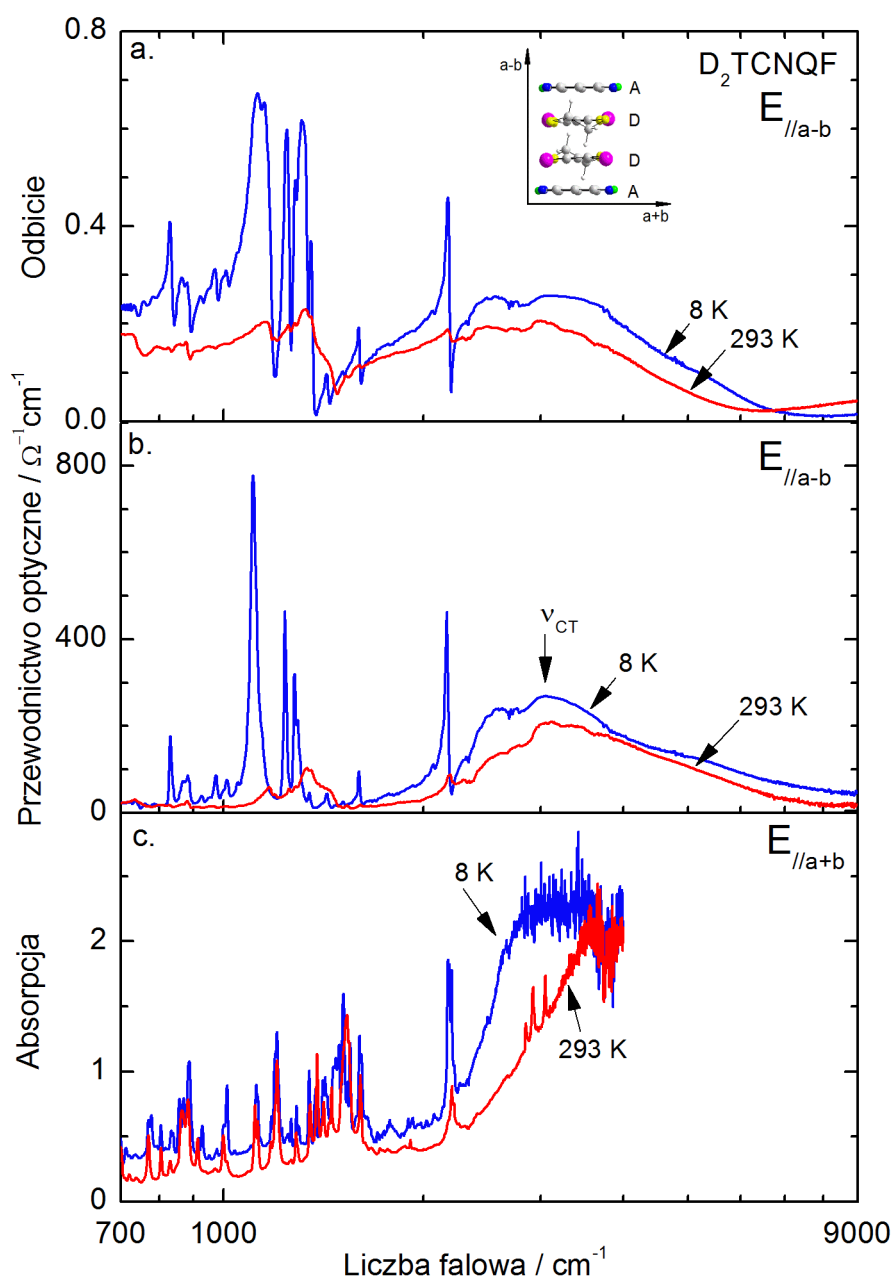
Dane strukturalne sugerują, że przejście fazowe do stanu z uporządkowaniem ładunkowym w soli  $\delta$ -(BEDT-TTF) $_4$ (ABS)·4H $_2$ O związane jest z reorganizacją molekuł w warstwie anionowej oraz oddziaływaniem kation-anion [64]. Wyniki badań, które zostały już opublikowane oraz nowe dane zaprezentowane w niniejszej pracy dostarczają przesłanek potwierdzających tę hipotezę. Są to między innymi zmiany kształtu i położenia pasm oscylacyjnych molekuł dwusiarczyanu antracenu oraz BEDT-TTF w widmach w podczerwieni i w widmach Ramana w zakresie temperatur 70 - 85 K. Dowodzi to korelacji pomiędzy przejściem fazowym metal-izolator w soli  $\delta$ -(BEDT-TTF) $_4$ (ABS)·4H $_2$ O a oddziaływaniami w sieci wiązań wodorowych w tym materiale, z uwzględnieniem oddziaływań kation-anion.

## 4.2 Sole $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQ}$ , $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}$ oraz $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}_2$

Izostrukturalne sole  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQ}$ ,  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}$  oraz  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}_2$  należą do nielicznej grupy kwazidwuwymiarowych materiałów organicznych o mieszanych stosach. Pojedynczy stos ...DDADD..., wzdłuż kierunku  $a$ - $b$  w kryształach, złożony jest z naprzemiennych diad EDT-TTF-I<sub>2</sub> i molekuł akceptora (Rys. 2.8). Stosy te oddziałują ze sobą tworząc warstwy przewodzące. Sąsiednie warstwy połączone są za pośrednictwem wiązania halogenowego C-I ··· N≡C donor-akceptor. W pomiarach strukturalnych soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}$  zaobserwowano wzrost stopnia jonizacji molekuł przy obniżaniu temperatury [65]. Sugeruje to, że w materiale tym występuje przejście z fazy neutralnej do fazy jonowej (NIT) [65]. Rosnącej jonizacji molekuł EDT-TTF-I<sub>2</sub> i TCNQF towarzyszy wzrost siły międzywarstwowych wiązań halogenowych, którą oszacowano na podstawie długości wiązań [65]. Przypuszcza się, że wiązania halogenowe biorą udział w stabilizacji stanu jonowego w niskiej temperaturze. Zaprezentowane poniżej widma w podczerwieni oraz widma Ramana soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}$  pomogły scharakteryzować przejście fazowe NIT. W szczególności umożliwiły one dokładne oszacowanie ładunku na molekułach donora i akceptora oraz zbadanie wpływu wiązań halogenowych donor-akceptor na stabilizację stanu jonowego w niskiej temperaturze. Kompleks neutralny  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQ}$  oraz w pełni zjonizowana sól  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}_2$  posiadają półprzewodnikowy charakter przewodnictwa w całym zakresie temperatur [65].

Wyniki badań podzielone zostały na trzy części. W pierwszej części zaprezentowano własności optyczne w podczerwieni soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}$ ,  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQ}$  i  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}_2$ . W części drugiej dokonano przypisania pasm oscylacyjnych obserwowanych w widmach Ramana i w widmach w podczerwieni. W trzeciej części oszacowano ładunek na molekułach w zależności od temperatury i przeprowadzono dyskusję natury przejścia fazowego w soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}$ .

**Własności optyczne  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}$**  Widma w podczerwieni monokryształów soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}$  zmierzono w dwóch wzajemnie prostopadłych kierunkach (Rys. 4.19). Badania widm odbiciowych przeprowadzono w polaryzacji  $E\parallel a$ - $b$ . W strukturze krystalicznej kierunek ten jest w przybliżeniu równoległy do stosu molekuł (Rys. 2.8). W polaryzacji w przybliżeniu prostopadłej do stosu, oznaczonej jako  $E\parallel a+b$ , przeprowadzono badania widm transmisyjnych (Rys. 4.19c). Rysunek 4.19a przedstawia widma odbiciowe soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}$ , w temperaturach 8 i 293 K. Znaczące odbicie w tym kierunku związane jest ze stosun-

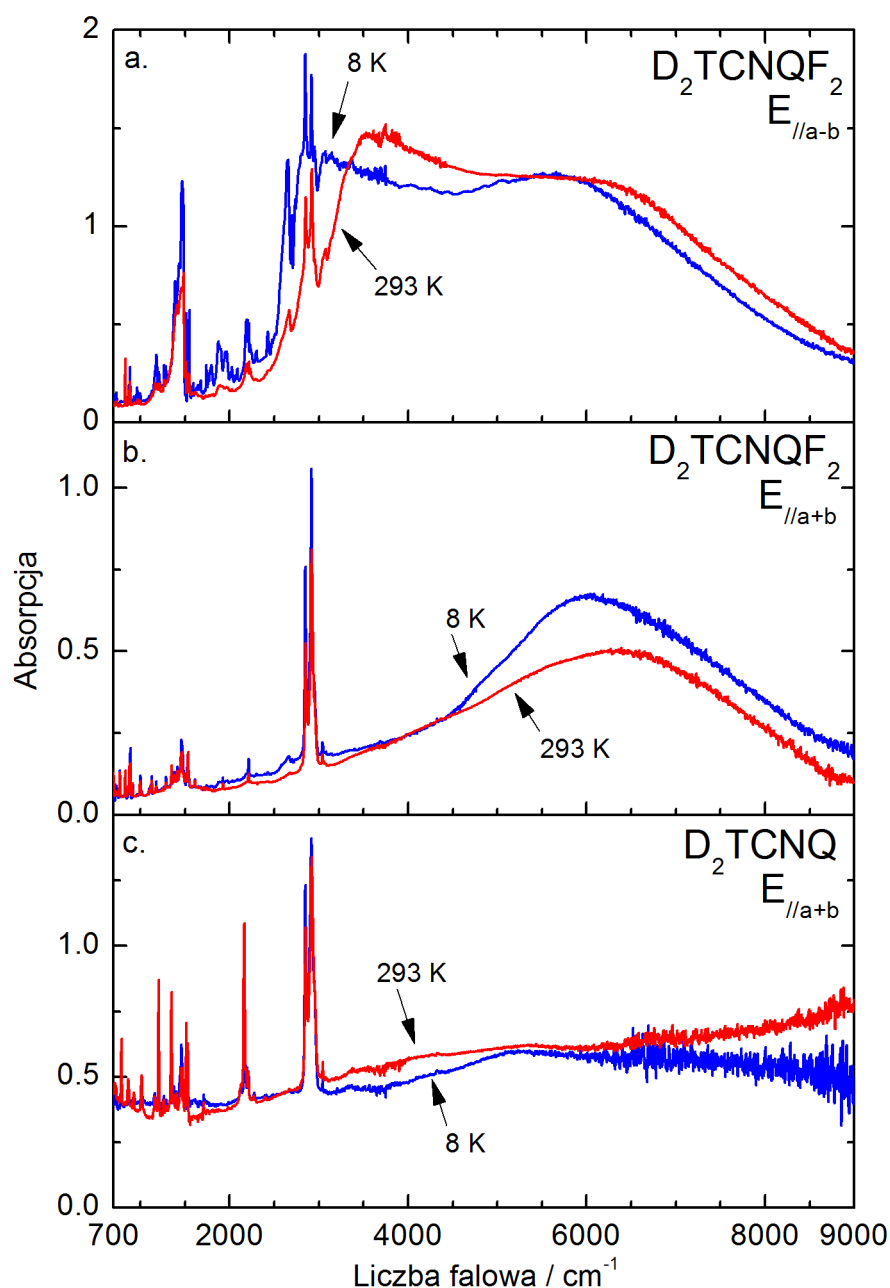


Rysunek 4.19: (a) Widma odbiciowe soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}$  zmierzone w polaryzacji  $E||a-b$ , w temperaturach 8 i 293 K, (b) widma przewodnictwa optycznego obliczone z widm odbiciowych przy pomocy transformacji Kramersa-Kroniga, (c) widma absorpcyjne soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}$  zmierzone w polaryzacji  $E||a+b$ , w temperaturach 8 i 293 K [102]. Reprinted (figure) with permission from *Temperature-Induced Neutral-Ionic Phase Transition in the  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}$  Mixed-Stack Charge-Transfer Salt*, A. Frąckowiak, R. Świetlik, M. Dressel, F. Camerel, M. Fourmigué, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 23740-23747. Copyright (2021) American Chemical Society.

kowo dużym przewodnictwem elektrycznym wzdłuż stosów, co jest charakterystyczne dla soli o stosach z naprzemiennie ułożonymi molekułami donora i akceptora [89]. Widma odbiciowe  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}$  posiadają charakter półprzewodnikowy. Współczynnik odbicia w zakresie niskich częstotliwości zmienia się nieznacznie i wynosi w przybliżeniu 0.2 w całym zakresie temperatur. Stosunkowo słabo zaznaczoną krawędź odbicia obserwuje się przy częstotliwości około  $6500\text{ cm}^{-1}$ . Po obniżeniu temperatury krawędź ta przesuwa się w stronę wyższych częstotliwości o około  $1500\text{ cm}^{-1}$ . Pasma drgań wewnątrz-molekularnych obserwowane w widmie odbiciowym w zakresie  $700 - 2200\text{ cm}^{-1}$  są poszerzone. Taki kształt pasm świadczy o ich wibronowym pochodzeniu, to jest sprzężeniu drgań molekuł z przeniesieniem ładunku. Szeroki kontur w zakresie częstotliwości  $1100 - 1500\text{ cm}^{-1}$  związany jest głównie z drganiami rozciągającymi wiązań podwójnych  $\text{C}=\text{C}$  w molekułach  $\text{EDT-TTF-I}_2$  i  $\text{TCNQF}$ , a silne pasmo w zakresie  $2150 - 2250\text{ cm}^{-1}$  - z drganiami rozciągającymi grup  $\text{C}\equiv\text{N}$  akceptora. Prawdopodobnie wszystkie te drgania posiadają stosunkowo dużą stałą sprzężenia emv. Podczas obniżania temperatury największe zmiany obserwuje się właśnie w przypadku tych pasm oscylacyjnych.

Rysunek 4.19b pokazuje widma przewodnictwa optycznego soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}$ , które obliczone zostały z widm odbiciowych  $E||a-b$  przy użyciu transformacji Kramersa-Kroniga. W temperaturze pokojowej, w widmie obserwuje się stosunkowo szerokie pasmo elektronowe przy częstotliwości około  $3000\text{ cm}^{-1}$ , związane z przeniesieniem ładunku. Położenia tego pasma w temperaturach pokojowej i najniższej różnią się nieznacznie. W soli  $\text{TTF-CA}$ , będącej najbardziej znanym materiałem z przejściem fazowym NIT, pasmo elektronowe związane z przeniesieniem ładunku obserwowane jest w widmie przewodnictwa optycznego przy częstotliwości około  $5000\text{ cm}^{-1}$  [90]. W innych układach dwuwymiarowych o mieszanych stosach, analogiczne pasmo elektronowe w kompleksach neutralnych  $(\text{BEDT-TTF})(\text{Me}_2\text{TCNQ})$  i  $(\text{BEDT-TTF})(\text{ClMeTCNQ})$  obserwuje się odpowiednio przy częstotliwościach  $4350$  i  $5800\text{ cm}^{-1}$ , a w związku jonowym  $(\text{BEDO-TTF})(\text{Cl}_2\text{TCNQ})$  przy częstotliwości  $6290\text{ cm}^{-1}$  [89].

Na rysunku 4.19c przedstawiono widma absorpcyjne soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}_2$  zmierzone w polaryzacji  $E\parallel a+b$ , w temperaturach 8 i 293 K. W widmach tych widoczne są liczne pasma oscylacyjne molekuł donora i akceptora oraz częściowo widoczne jest pasmo elektronowe, które w temperaturze pokojowej obserwuje się przy częstotliwości około  $3500\text{ cm}^{-1}$ . Przy obniżaniu temperatury pasmo elektronowe przesuwa się w stronę niższych częstotliwości.



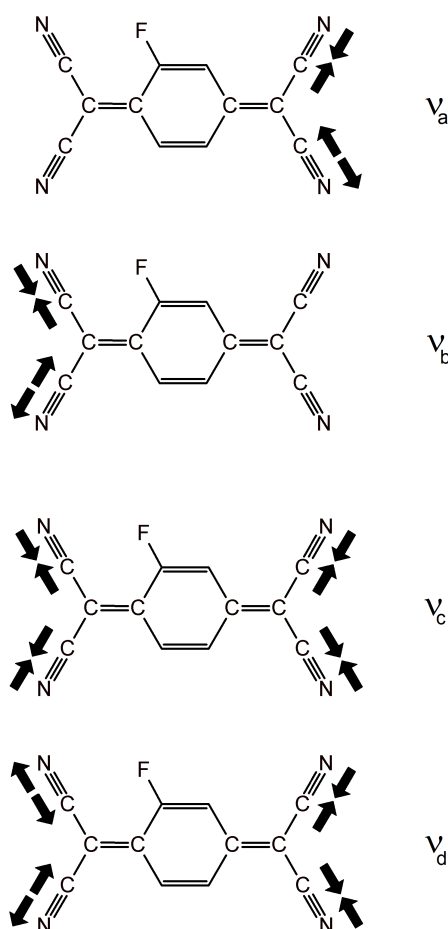
Rysunek 4.20: Widma absorpcyjne soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}_2$  w polaryzacji  $E\parallel a+b$  (a), oraz w polaryzacji  $E\parallel a+b$  (b), a także widma soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQ}$  w polaryzacji  $E\parallel a+b$  (c), w temperaturach 8 i 293 K.



Rysunek 4.20 przedstawia widma absorpcyjne soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}_2$  i  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQ}$ . Widma w pełni zjonizowanej soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}_2$  zmierzono w temperaturze pokojowej w dwóch polaryzacjach,  $E\parallel a-b$  (Rys. 4.20a) i  $E\parallel a+b$  (Rys. 4.20b). W kierunku równoległym do  $a-b$  (Rys. 4.20a), obserwuje się dwa pasma elektronowe przy częstościach 3600 i 6100  $\text{cm}^{-1}$ . Pasma te mogą odpowiadać przeniesieniu ładunku wewnątrz dimerów EDT-TTF-I<sub>2</sub> oraz między molekułami EDT-TTF-I<sub>2</sub> i TCNQF<sub>2</sub>. Przy obniżaniu temperatury pasma te przesuwają się w stronę niższych częstości o około 500  $\text{cm}^{-1}$ . W widmie absorpcyjnym soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}_2$  spolaryzowanym w kierunku  $a+b$  (Rys. 4.20b), w temperaturze pokojowej obserwuje się jedno pasmo elektronowe przy częstości 6300  $\text{cm}^{-1}$ . Prawdopodobnie pasmo to odpowiada przeniesieniu ładunku pomiędzy stosami molekuł. Widmo absorpcyjne soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQ}$  w polaryzacji  $E\parallel a+b$  (Rys. 4.20c) jest płaskie, charakterystyczne dla kompleksu neutralnego. W kierunku  $E\parallel a-b$ , nie udało się zarejestrować widma o zadawalającej jakości.

**Widma oscylacyjne soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}$**  Przejście z fazy neutralnej do fazy jonowej w materiałach organicznych o mieszanych stosach związane jest ze złożoną zależnością pomiędzy jonizacją i dimeryzacją struktury [91, 92]. Wynika to z faktu, że oddziaływanie pomiędzy donorem i akceptorem jest znacznie bardziej czułe na drobne zmiany strukturalne w materiałach o mieszanych stosach niż w solach o rozdzielonych stosach donora i akceptora [89]. Zarówno jonizację jak i związaną z nią dimeryzację można określić badając pasma oscylacyjne w widmach IR i Ramana. Wymaga to wiarygodnego przypisania pasm oscylacyjnych. W przypadku soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}$  duża liczba pasm związanych zarówno z drganiami molekuł donora jak i akceptora znacznie utrudnia jednoznaczne ich przypisanie. W celu identyfikacji pasm oscylacyjnych TCNQF oraz EDT-TTF-I<sub>2</sub> w soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}$ , przeprowadzono pomiary widm Ramana oraz widm w podczerwieni kompleksu neutralnego  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQ}$  oraz w pełni zjonizowanej soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}_2$ . Przy pomocy metody DFT wykonane zostały również obliczenia drgań normalnych dla izolowanych molekuł TCNQ, TCNQF i TCNQF<sub>2</sub> z ładunkami 0 i -1. Dodatkowo zmierzono widma absorpcyjne neutralnych molekuł akceptora.

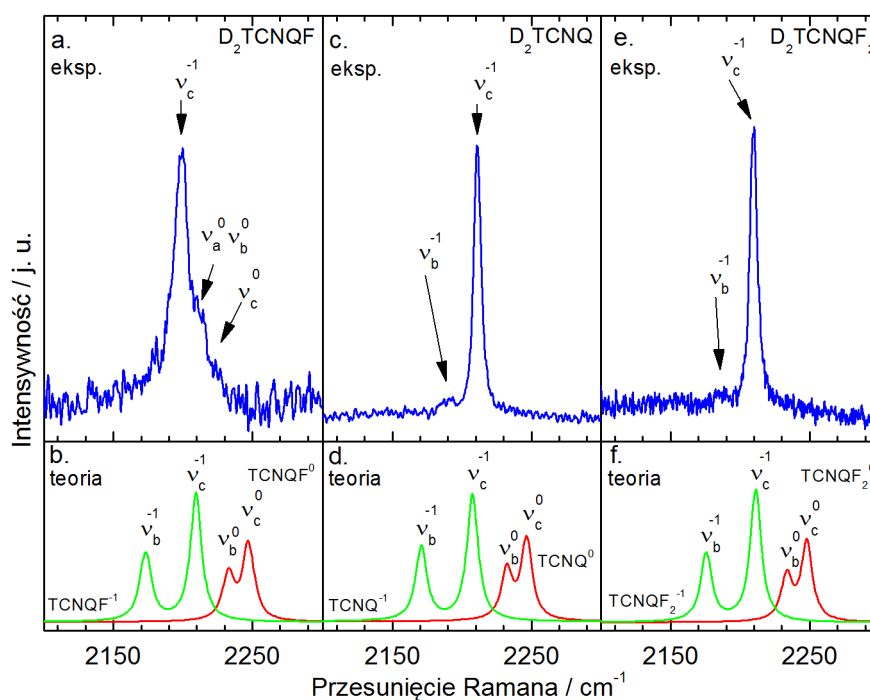
W dyskusji dotyczącej stopnia jonizacji molekuł w soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}$  istotną rolę pełnią drgania rozciągające  $\text{C}\equiv\text{N}$  molekuły TCNQF. Drgania te obserwuje się w zakresie częstości 2150 - 2250  $\text{cm}^{-1}$ , w którym nie występują pasma donora. Częstości drgań  $\text{C}\equiv\text{N}$  silnie zależą od ładunku i otoczenia molekuły w strukturze krystalicznej materiału [93]. W molekułe TCNQF występują cztery wiązania



Rysunek 4.21: Drgania rozciągające wiązania potrójnego C≡N molekuly TCNQF<sup>-</sup>.

C≡N, zatem wyróżnić można cztery drgania rozciągające oznaczone w ramach niniejszej pracy jako  $\nu_a$ ,  $\nu_b$ ,  $\nu_c$  i  $\nu_d$  (Rys. 4.21). Są one analogami drgań molekuly TCNQ odpowiednio  $\nu_{33}(b_{2u})$ ,  $\nu_{42}(b_{3g})$ ,  $\nu_2(a_g)$  i  $\nu_{19}(b_{1u})$  [94]. Obliczenia DFT wskazują, że największą aktywność ramanowską posiada drganie  $\nu_c$ , które jest analogiem w pełni symetrycznego modu  $\nu_2(a_g)$  TCNQ, sprzęgającego się z elektronami w solach TCNQ, a w widmie w podczerwieni największą intensywność posiada drganie  $\nu_d$  ( $b_{1u}$ ). W widmie teoretycznym TCNQF (Rys. 4.22b), w przypadku molekuly zjonizowanej drganie  $\nu_c$  znajduje się przy częstości 2209 cm<sup>-1</sup>, a drganie  $\nu_b$  - przy częstości 2172 cm<sup>-1</sup>. W przypadku molekuly neutralnej TCNQF, oprócz drgań  $\nu_c = 2247$  cm<sup>-1</sup> i  $\nu_b = 2233$  cm<sup>-1</sup> aktywne są również drgania  $\nu_a$  i  $\nu_d$  znajdujące się przy częstościach 2231 i 2251 cm<sup>-1</sup>.

Na rysunku 4.22a pokazano widmo Ramana soli (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQF w zakresie drgań C≡N zmierzone w temperaturze pokojowej. Pasma obserwowane w widmie przy częstości 2199 cm<sup>-1</sup> związane jest z drganiem  $\nu_c$  molekuly w pełni zjonizowanej. Poszerzony kontur tego pasma prawdopodobnie związany jest z aktyw-

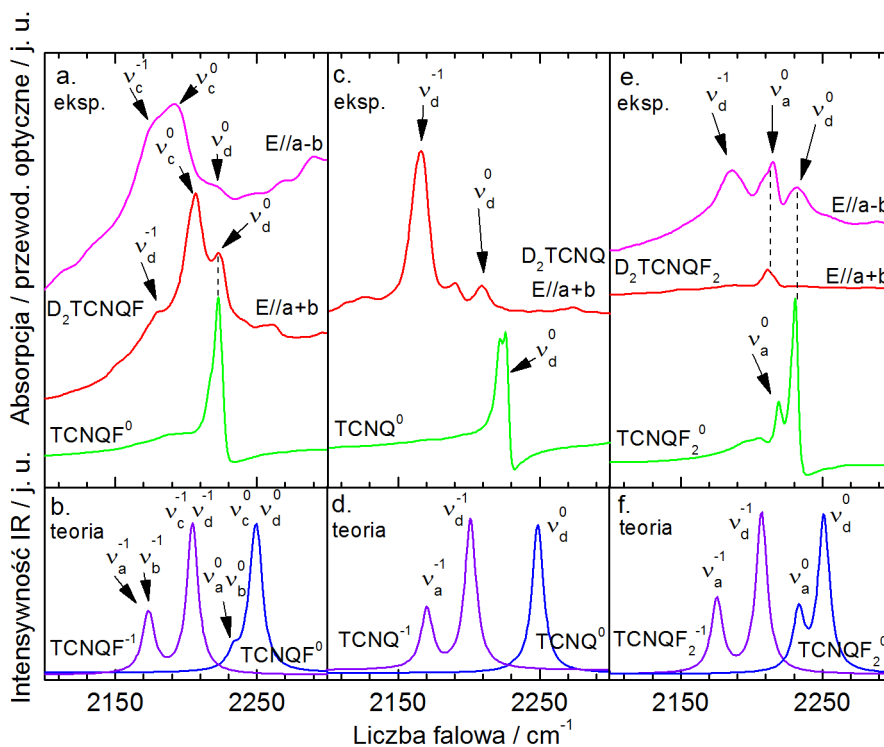


Rysunek 4.22: Widma ramanowskie soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}$  (a),  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQ}$  (c) i  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}_2$  (e) w zakresie drgań  $\text{C}\equiv\text{N}$ , w temperaturze pokojowej oraz teoretyczne widma Ramana obliczone przy pomocy metody DFT dla izolowanych molekuł TCNQF (b), TCNQ (d) i TCNQF<sub>2</sub> (f) z ładunkami 0 i -1e.

nością w widmie ramanowskim drgań  $\nu_b$  i  $\nu_a$  molekuly neutralnej. Z drugiej strony, poszerzenie pasma  $\nu_c$  może być związane z oddziaływaniem donor-akceptor dwóch z czterech grup  $\text{C}\equiv\text{N}$  molekuly TCNQF, które może prowadzić do rozszczepienia pasma.

W kompleksie neutralnym  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQ}$  molekula akceptora jest symetryczna, zatem aktywne w widmie Ramana mogą być jedynie drgania  $\nu_b$  i  $\nu_c$ . W widmie eksperymentalnym  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQ}$  (Rys. 4.22c), pasmo  $\nu_c$  obserwuje się przy częstotliwości  $2211\text{ cm}^{-1}$ , a pasmo  $\nu_b$  - przy częstotliwości  $2188\text{ cm}^{-1}$ . Dane literaturowe dotyczące częstotliwości drgań normalnych dla molekuly TCNQ wskazują, że pasma te związane są z molekułami zjonizowanymi [94]. Przeprowadzone obliczenia referencyjne dla molekuly TCNQ również potwierdzają takie przypisanie pasm (Rys. 4.22d). Molekula TCNQF<sub>2</sub> posiada centrum inwersji, ale jej symetria jest niższa niż molekuly TCNQ. Pomimo różnic wielkości przeniesienia ładunku w materiałach  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQ}$  i  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}_2$ , a także różnicy w symetrii akceptorów TCNQ i TCNQF<sub>2</sub>, widma ramanowskie soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQ}$  i  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}_2$  są prawie identyczne (Rys. 4.22c i 4.22e). W widmie Ramana  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}_2$  (Rys. 4.22e), pasmo  $\nu_c$  molekuly zjonizowanej ob-

serwuje się przy częstotliwości  $2210\text{ cm}^{-1}$ , a pasmo  $\nu_b$  - przy częstotliwości  $2187\text{ cm}^{-1}$ . Widmo teoretyczne  $\text{TCNQF}_2$  (Rys. 4.22f) charakteryzuje się dobrą zgodnością z widmem eksperymentalnym.



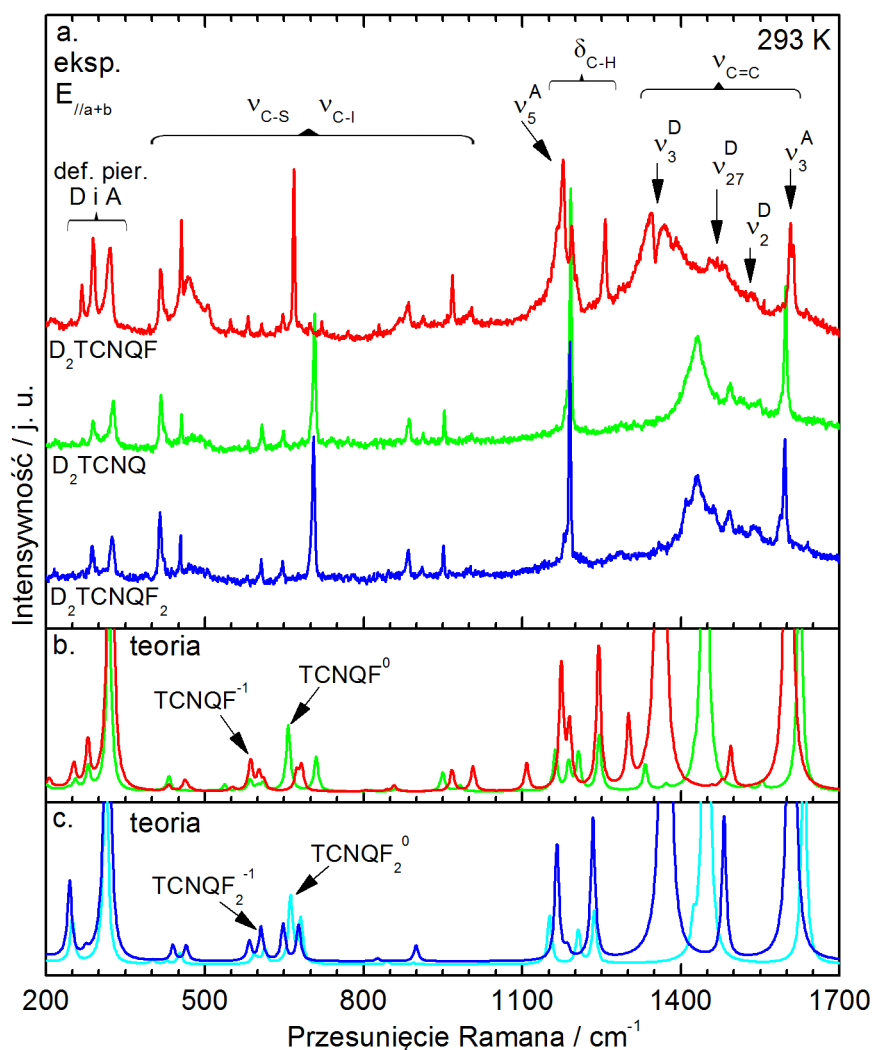
Rysunek 4.23: Widma absorpcyjne w temperaturze pokojowej w zakresie drgań wiązań  $\text{C}\equiv\text{N}$  soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}$  (a),  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQ}$  (c) i  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}_2$  (e) wraz z widmami w matrycy KBr neutralnych molekuł akceptora; dolne panele pokazują teoretyczne widma IR obliczone przy pomocy metody DFT dla izolowanych molekuł  $\text{TCNQF}$  (b),  $\text{TCNQ}$  (d) i  $\text{TCNQF}_2$  (f) z ładunkami 0 i -1e.

Widma w podczerwieni monokryształu  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}$  w zakresie drgań  $\text{C}\equiv\text{N}$  molekuły  $\text{TCNQF}$  przedstawiono na rysunku 4.23a. Widmo absorpcyjne zmierzono w polaryzacji  $\text{E}\parallel\text{a}+\text{b}$ , natomiast widmo przewodnictwa optycznego dla  $\text{E}\parallel\text{a}-\text{b}$  obliczono przy pomocy relacji Kramersa-Kroniga z odpowiedniego widma odbiciowego (przewodnictwo optyczne jest miarą absorpcji). Na rysunku 4.23a zamieszczono również widmo w podczerwieni  $\text{TCNQF}^0$ , które jest wskaźnikiem położenia pasma związanego z drganiami molekuł neutralnych. W widmie teoretycznym  $\text{TCNQF}$  (Rys. 4.23b), w przypadku molekuły neutralnej największą intensywność posiadają drgania  $\nu_d = 2251\text{ cm}^{-1}$  i  $\nu_c = 2247\text{ cm}^{-1}$ , a w przypadku molekuły zjonizowanej - drgania  $\nu_d = 2204\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_a = 2175\text{ cm}^{-1}$  i  $\nu_b = 2172\text{ cm}^{-1}$ . W widmie absorpcyjnym soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}$ , w polaryzacji  $\text{E}\parallel\text{a}+\text{b}$  widoczny jest dublet pasm przy częstotliwościach 2207 i 2223  $\text{ cm}^{-1}$ . Uwzględniając widmo  $\text{TCNQF}^0$ , można przy-

puszczać, że pasmo  $2223\text{ cm}^{-1}$  związane jest z drganiami  $\nu_d$  molekuł neutralnych. Pasmo  $2207\text{ cm}^{-1}$  o największej intensywności w widmie absorpcyjnym w kierunku a+b prawdopodobnie związane jest z drganiem  $\nu_c^0$  sprzężonym z elektronami. Słabe pasmo przy częstotliwości  $2181\text{ cm}^{-1}$  położone na szerokim konturze drgania  $\nu_c^0$  prawdopodobnie związane jest z drganiem  $\nu_d$  niewielkiej liczby zjonizowanych molekuł TCNQF obecnych w strukturze  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}$  w temperaturze pokojowej. W widmie przewodnictwa optycznego dla  $E\parallel\text{a-b}$ , przy częstotliwości około  $2190\text{ cm}^{-1}$  obserwuje się szeroki kontur, który związany jest głównie z drganiem  $\nu_c$  molekuł neutralnych i zjonizowanych, sprzężonym z elektronami. Na zboczach szerokiego pasma  $\nu_c$ , przy częstotliwości  $\approx 2220\text{ cm}^{-1}$  obserwowane jest również słabe pasmo, które przypisano drganiu  $\nu_d^0$ .

W soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQ}$ , w zakresie drgań  $\text{C}\equiv\text{N}$  aktywne w widmach w podczerwieni są drgania  $\nu_d$  oraz  $\nu_a$ , przy czym  $\nu_a$  zazwyczaj są znacznie słabsze. Pasmo  $\nu_d$  molekuly neutralnej, które w widmie absorpcyjnym  $\text{TCNQ}^0$  występuje przy częstotliwości  $2224\text{ cm}^{-1}$ , w widmie soli obserwuje się przy częstotliwości  $2209\text{ cm}^{-1}$  (Rys. 4.23c). Analogiczne pasmo molekuly zjonizowanej w tym samym widmie obserwuje się przy częstotliwości  $2166\text{ cm}^{-1}$  (Rys. 4.23c). Widma absorpcyjne w podczerwieni monokryształu  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}_2$  zmierzono w polaryzacjach  $E\parallel\text{a+b}$  i  $E\parallel\text{a-b}$  (Rys. 4.23e). Teoretyczne widma  $\text{TCNQF}_2$  z ładunkiem 0 i -1e pokazano na rysunku 4.23f. W widmie  $\text{TCNQF}_2^0$  (Rys. 4.23e) przy częstotliwościach  $2231$  i  $2219\text{ cm}^{-1}$  obserwuje się dwa pasma, które odpowiadają drganiom, odpowiednio  $\nu_d^0$  i  $\nu_a^0$ . W widmie  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}_2$  spolaryzowanym w kierunku a+b (Rys. 4.23e), przy częstotliwości  $2211\text{ cm}^{-1}$  obserwuje się pasmo  $\nu_a^0$ . W polaryzacji  $E\parallel\text{a-b}$ , widmo absorpcyjne składa się z pasm  $\nu_d^{-1}$ ,  $\nu_a^0$  i  $\nu_d^0$ , które obserwuje się odpowiednio przy częstotliwościach  $2187$ ,  $2215$  i  $2232\text{ cm}^{-1}$ .

W następnych paragrafach będziemy dyskutować pasma oscylacyjne obserwowane w zakresie częstotliwości  $200 - 1700\text{ cm}^{-1}$ . W widmie pojawiają się zarówno mody donora jak i akceptora związane z drganiami wiązań  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C-H}$ ,  $\text{C-S}$ ,  $\text{C-I}$ . Rysunek 4.24a pokazuje widma Ramana soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}$ ,  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQ}$  i  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}_2$  zmierzone w temperaturze pokojowej w polaryzacji  $E\parallel\text{a+b}$ . W solach utworzonych przez pochodne TTF, największe znaczenie w badaniach stopnia jonizacji molekuł mają pasma drgań rozciągających wiązań podwójnych  $\text{C}=\text{C}$ . Również molekula  $\text{EDT-TTF-I}_2$  posiada trzy wiązania podwójne  $\text{C}=\text{C}$  (Rys. 4.25), a częstotliwości drgań rozciągających tych wiązań silnie zależą od ładunku [95]. Pojawiają się one w widmie Ramana soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}$  w zakresie  $1300 - 1560\text{ cm}^{-1}$  jako szeroki masyw o dużej intensywności z maksimum przy częstotliwości około  $1355\text{ cm}^{-1}$ . Największy wkład do tego pasma daje drganie roz-



Rysunek 4.24: Widma ramanowskie soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}$  oraz  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQ}$  i  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}_2$  zmierzone w temperaturze pokojowej w polaryzacji  $E\parallel a+b$  (a), teoretyczne widma Ramana obliczone przy pomocy metody DFT dla molekuł TCNQF (b) i TCNQF<sub>2</sub> (c) z ładunkami 0 i -1e.

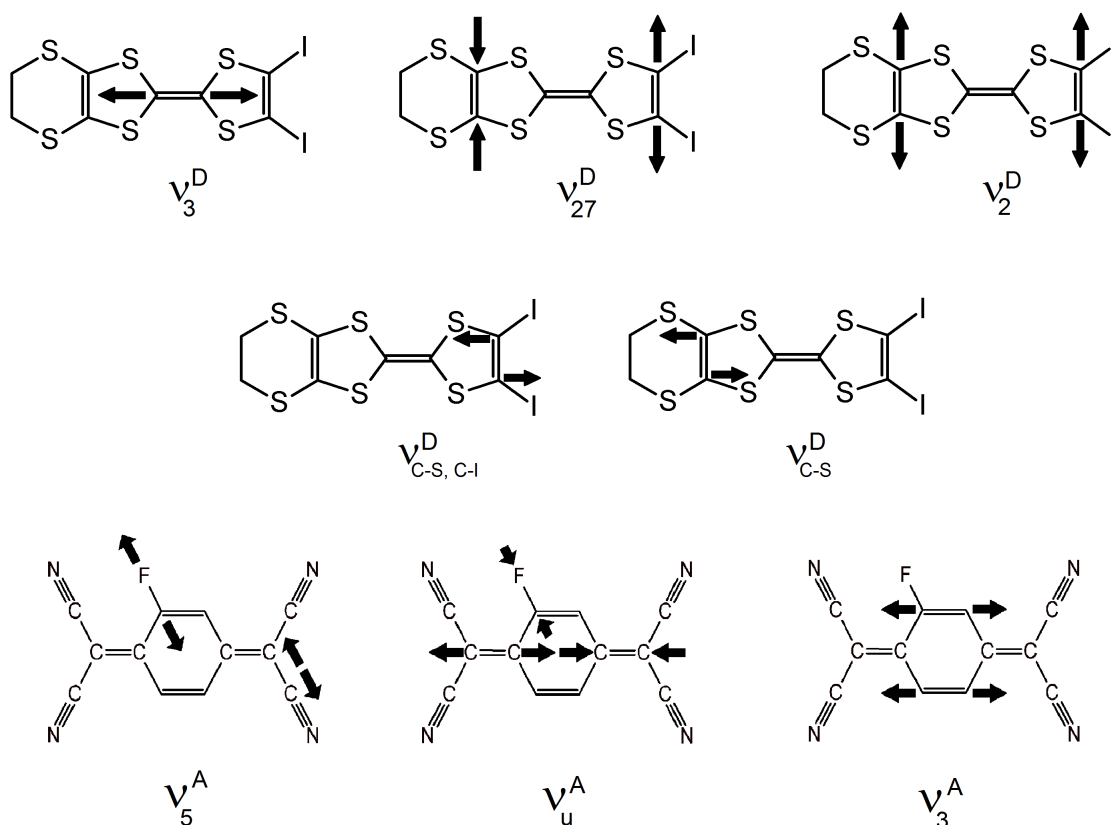
ciągające środkowego wiązania C=C, które w przypadku BEDT-TTF oznaczane jest jako  $\nu_3$ . W niniejszej pracy drganie to oznaczamy jako  $\nu_3^D$  (Rys. 4.25). Znaczące poszerzenie tego pasma w widmie Ramana soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}$  jest wynikiem sprzężenia emv [96]. Podobny efekt obserwuje się w wielu solach BEDT-TTF [59]. Pozostałe drgania rozciągające C=C (Rys. 4.25) są widoczne przy częstościach 1468 i 1536  $\text{cm}^{-1}$  (Rys. 4.24). W tym samym zakresie częstości obecne jest również pasmo drgania rozciągającego C=C molekuly TCNQF, które pojawia się jako antyrezonansowe wcięcie przy częstości 1352  $\text{cm}^{-1}$ . Jest ono odpowiednikiem modu  $\nu_4$  molekuly TCNQ. Przy częstości około 1610  $\text{cm}^{-1}$  obserwujemy inne drganie rozciągające TCNQF (odpowiednik  $\nu_3$  molekuly TCNQ). W przypadku soli (EDT-

TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQ i (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQF<sub>2</sub> odpowiednie pasma związane z drganiami rozciągającymi wiązań podwójnych C=C molekuł donora i akceptora są słabsze i przesunięte względem analogicznych pasm soli (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQF.

W zakresie częstości 1100 - 1280 cm<sup>-1</sup> w widmie soli (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQF obserwujemy pasma oscylacyjne związane z drganiami zginającymi grup C-H w molekule TCNQF. Są to szeroki dublet 1177/1194 cm<sup>-1</sup> oraz pasmo 1257 cm<sup>-1</sup>. W zakresie 400 - 1050 cm<sup>-1</sup> pojawiają się liczne pasma związane z drganiami rozciągającymi wiązań C-S, C-I i C-C molekuly EDT-TTF-I<sub>2</sub>. W szczególności, stosunkowo silne, wąskie pasmo 669 cm<sup>-1</sup> związane jest prawdopodobnie z drganiem rozciągającym wiązań C-S i C-I [95]. Znaczące jest przesunięcie tego pasma względem widm (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQ i (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQF<sub>2</sub>, w których pojawia się ono przy częstości około 707 cm<sup>-1</sup>. Takie przesunięcie może być związane z silnym oddziaływaniem halogenowym donor-akceptor C-I...N≡C w soli (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQF. W zakresie częstości 250 - 350 cm<sup>-1</sup> w soli (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQF obserwuje się dwa pasma 268 i 320 cm<sup>-1</sup>, związane z drganiami deformacyjnymi pierścienia TCNQF oraz pasmo 289 cm<sup>-1</sup>, deformacyjnego drgania pierścieni w molekule EDT-TTF-I<sub>2</sub>.

Zaskakujące dla nas jest podobieństwo widm Ramana kompleksu neutralnego (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQ i w pełni zjonizowanej soli (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQF<sub>2</sub>. Zbliżone położenie analogicznych pasm oscylacyjnych w widmach tych materiałów związane może być z obecnością w soli (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQ niewielkiej liczby w pełni zjonizowanych molekuł, niemniej jednak pełne wyjaśnienie tego podobieństwa wymaga dalszych badań.

Na rysunku 4.26a pokazano widma absorpcyjne soli (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQF w polaryzacji E<sub>||</sub>a+b, w T = 293 K oraz analogiczne widma soli (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQ i (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQF<sub>2</sub>. Podobnie jak w przypadku widm Ramana (Rys. 4.24), w widmach IR obserwuje się wiele pasm oscylacyjnych związanych z drganiami wiązań C=C, C-H, C-S, C-I molekuł donora lub akceptora. Największą intensywność w widmie absorpcyjnym (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQF (Rys. 4.26) posiada szeroki kontur obserwowany przy częstości 1532 cm<sup>-1</sup>, który pojawia się w zakresie częstości drgań rozciągających wiązań podwójnych C=C. Jest on prawdopodobnie związany z normalnie aktywnymi w podczerwieni drganiami TCNQF z ładunkiem 0 oraz -1e. Przy częstości 1607 cm<sup>-1</sup> obserwujemy pasmo TCNQF, które jest analogiem drgania ν<sub>3</sub> molekuly TCNQ. Jest ono aktywne również w widmie Ramana i występuje przy częstości 1610 cm<sup>-1</sup>. W zakresie poniżej 1400 cm<sup>-1</sup> obserwujemy liczne drgania rozciągające oraz zginające pojedynczych wiązań C-C, C-H, C-F molekuł donora i akceptora. Na szczególną uwagę zasługuje pasmo TCNQF przy częstości 1383 cm<sup>-1</sup> oznaczone w ramach niniejszej pracy jako ν<sub>u</sub><sup>A</sup>. Schemat tego drgania pokazuje rysu-



Rysunek 4.25: Drgania rozciągające wiązań C=C, C-S, C-I w molekuie EDT-TTF-I<sub>2</sub><sup>+</sup> oraz drgania rozciągające wiązań C=C, C-C, C-F w molekuie TCNQF<sup>-</sup>.

nek 4.25. Inne silne pasmo przy częstości 1204 cm<sup>-1</sup> również zidentyfikowano jako drganie akceptora - analog drgania ν<sub>5</sub> TCNQ (Rys. 4.25). W zakresie drgań rozciągających C-S i C-I molekuie EDT-TTF-I<sub>2</sub> obserwujemy dwa mody przy częstościach 914 i 999 cm<sup>-1</sup>. Szczegóły oznaczenia pasm zaobserwowanych w widmach Ramana i w widmach w podczerwieni soli (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQF a także soli (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQ i (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQF<sub>2</sub> zamieszczone zostały odpowiednio w tabelach 4.5, 4.6 i 4.7.

**Przejście fazowe NIT** Niniejszy rozdział poświęcony jest dyskusji przejścia z fazy neutralnej do fazy jonowej (NIT) w soli (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQF. Przejście fazowe NIT do tej pory zaobserwowane zostało w nielicznych przewodnikach organicznych takich jak TTF-CA i TMB-TCNQ, gdzie TMB - tetrametylobenzodyna [46, 97], a także DMTTF-CA oraz ClMePD-DMeDCNQI, gdzie DMTTF - dimetylotetratriafulwalen, ClMePD - chlorometyl(fenylene)diamina), DMeDCNQI - dimetylodicyjanochinodimetan [98, 99]. W materiałach tych zmiana stopnia jonizacji przy obniżaniu temperatury w sposób złożony związana jest z dimeryzacją struktury [91]. Przedstawione w tej części wyniki badań spektroskopowych w szczególności uwzględniają



Tabela 4.5: Mody normalne obserwowane w widmach IR oraz Ramana soli (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQF w temperaturze pokojowej.

| Absorpcja<br>E  a+b | Eksperyment*            |                 | Częstość / cm <sup>-1</sup> |                    |                    |                     | Opis                       |
|---------------------|-------------------------|-----------------|-----------------------------|--------------------|--------------------|---------------------|----------------------------|
|                     | D <sub>2</sub> TCNQF    |                 | D <sup>0</sup> **           | D <sup>+1</sup> ** | Teoria             |                     |                            |
|                     | Przewod. opt.<br>E  a-b | Raman<br>E  a+b |                             |                    | TCNQF <sup>0</sup> | TCNQF <sup>-1</sup> |                            |
| -                   | -                       | 268w            | 266                         | 264                | -                  | -                   | D: H-C-H wah.              |
| -                   | -                       | 290s            | 291                         | 326                | -                  | -                   | D: def. oop.               |
| -                   | -                       | 320s            | -                           | -                  | 319                | 322                 | D: def., A: def.           |
| -                   | -                       | 417m            | 419                         | 438                | -                  | -                   | D: S-C-S zg.               |
| -                   | -                       | 456,470s        | 454                         | 490                | -                  | -                   | D: S-C-S zg.               |
| -                   | -                       | 506w            | 490                         | 515                | -                  | -                   | D: S-C-S zg.               |
| -                   | -                       | 549vw           | 567                         | 564                | -                  | -                   | D: def. oop.               |
| -                   | -                       | 582vw           | 574                         | 563                | -                  | -                   | D: def. oop.               |
| -                   | -                       | 608vw           | -                           | -                  | 600                | 611                 | A: C-C zg.                 |
| -                   | -                       | 648vw           | 661                         | 667                | -                  | -                   | D: C-S roz.                |
| -                   | -                       | 669s            | 708                         | 727                | -                  | -                   | D: C-S, C-I roz.           |
| 721vw               | -                       | 721vw           | -                           | -                  | 710                | 683                 | A: def. oop.               |
| 770w                | -                       | 770vw           | 770                         | 803                | -                  | -                   | D: C-S, C-I roz.           |
| 805w                | -                       | -               | -                           | -                  | 813                | 804                 | A: def.                    |
| 831w                | 831vw                   | -               | 820                         | 877                | -                  | -                   | D: C-S roz.                |
| 865,884s            | 867,882w                | 884w            | 866                         | 922                | 866                | 843                 | D: H-C-H wah., A: C-H oop. |
| 914w                | -                       | 913vw           | 918                         | 936                | -                  | -                   | D: $\nu_{C-S,C-I}^D$       |
| 968vw               | -                       | 968w            | 975                         | 991                | -                  | -                   | D: C-C roz., H-C-H wah.    |
| 999w                | -                       | 1005vw          | 993                         | 1022               | -                  | -                   | D: $\nu_{C-S}^D$           |
| 1115,1127m          | -                       | -               | -                           | -                  | 1098               | 1108                | A: C-C roz.                |
| 1177sh,1204s        | 1171,1191s              | 1177,1194vs     | -                           | -                  | -                  | -                   | A: $\nu_5^A$               |
| -                   | 1254sh                  | 1257s           | 1219                        | 1248               | -                  | -                   | D: $\delta_5^D$            |
| 1286w               | 1281sh                  | -               | 1363                        | 1360               | 1333               | 1301                | D: H-C-H skr., A: C-C roz. |
| 1349w               | 1334,1353vs             | 1344,1369vs,br  | 1605                        | 1413               | -                  | -                   | D: $\nu_3^D$               |
| 1383m               | -                       | 1392sh          | -                           | -                  | 1372               | 1332                | A: $\nu_u^A$               |
| 1407,1415w          | 1411sh                  | -               | -                           | -                  | 1372               | 1332                | A: C=C roz., C-H zg.       |
| 1440,1455w          | -                       | 1457,1481sh     | 1541                        | 1444               | -                  | -                   | D: $\nu_{27}^D$            |
| 1534vs,br           | 1531vw                  | 1536sh          | 1557                        | 1487               | -                  | -                   | D: $\nu_2^D$               |
| 1607m               | 1606vw                  | 1608,1612s      | -                           | -                  | 1625               | 1604                | A: $\nu_3^A$               |
| -                   | -                       | 2212sh          | -                           | -                  | 2231               | 2175                | A: $\nu_a$                 |
| -                   | -                       | 2212sh          | -                           | -                  | 2233               | 2172                | A: $\nu_b$                 |
| 2207m               | 2178sh,2192m            | 2199m,2212sh    | -                           | -                  | 2247               | 2209                | A: $\nu_c$                 |
| 2181vw,2223sh       | 2221vw                  | -               | -                           | -                  | 2251               | 2204                | A: $\nu_d$                 |

\* Intensywność pasm: vs, bardzo silne; s, silne; m, średnie; w, słabe; vw, bardzo słabe.

Charakterystyka pasm: br, szerokie; sh, znajdujące się na zboczach sąsiedniego pasma o większej intensywności.

D: drganie molekuly donora; A: drganie molekuly akceptora;

Charakterystyka drgań: roz., rozciągające; zg., zginające; wah., wahadłowe;

def., deformacyjne pierścienia; oop., poza płaszczyznowe.

\*\* Ref. [95] Reprinted from *Spectroscopic and theoretical study on organic donors: DIET, DIEDO, and DIETS*

A. Łapiński, L. Ouahab, T. Imakubo, *Vib. Spectrosc.*, **2010**, *52*, 22-30. Copyright (2021), with permission from Elsevier.

Tabela 4.6: Mody normalne obserwowane w widmach IR oraz Ramana soli (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQ w temperaturze pokojowej.

| Eksperyment*        |        | Częstość / cm <sup>-1</sup> |                   |                   |                    | Opis                                  |
|---------------------|--------|-----------------------------|-------------------|-------------------|--------------------|---------------------------------------|
| D <sub>2</sub> TCNQ |        | Teoria                      |                   |                   |                    |                                       |
| Absorpcja           | Raman  | D <sup>0**</sup>            | D <sup>+1**</sup> | TCNQ <sup>0</sup> | TCNQ <sup>-1</sup> |                                       |
| E  a+b              | E  a+b |                             |                   |                   |                    |                                       |
| -                   | 289w   | 291                         | 326               | -                 | -                  | D: def. oop.                          |
| -                   | 327w   | -                           | -                 | 321               | 325                | A: def.                               |
| -                   | 417w   | 419                         | 438               | -                 | -                  | D: S-C-S zg.                          |
| -                   | 456w   | 454                         | 490               | -                 | -                  | D: S-C-S zg.                          |
| -                   | 608w   | -                           | -                 | 585               | 603                | A: C-C-C zg.                          |
| -                   | 649w   | 661                         | 667               | -                 | -                  | D: C-S roz.                           |
| -                   | 708s   | 708                         | 727               | -                 | -                  | D: C-S, C-I roz.                      |
| 789w                | -      | 770                         | 803               | -                 | -                  | D: C-S, C-I roz.                      |
| 864w                | -      | 866                         | 922               | 846               | 825                | D: H-C-H wah., A: def. oop.           |
| -                   | 887w   | 886                         | 881               | -                 | -                  | D: C-S roz.                           |
| 919,928vw           | 913vw  | 918                         | 936               | -                 | -                  | D: C-S, C-I roz.                      |
| -                   | 953w   | 975w                        | 991               | 938               | 963                | D: C-C roz., H-C-H wah., A: C-C-C zg. |
| 1016w               | 1003vw | 993                         | 1022              | -                 | -                  | D: C-S roz.                           |
| 1159vw, 1174vw      | -      | -                           | -                 | 1165              | 1184               | A: C-C roz., C-H wah.                 |
| -                   | 1192s  | -                           | -                 | 1193              | 1183               | A: C-C roz., C-H wah.                 |
| 1207m               | -      | -                           | -                 | 1188              | 1191               | A: C-C roz., C-H wah.                 |
| 1261vw              | -      | 1219                        | 1248              | -                 | -                  | D: H-C-H skr.                         |
| 1348m               | -      | 1334                        | 1350              | -                 | -                  | D: H-C-H wah.                         |
| 1404vw              | -      | -                           | -                 | 1439              | 1347               | A: C=C roz., C-H zg.                  |
| -                   | 1431vs | 1605                        | 1413              | -                 | -                  | D: $\nu_3^D$                          |
| 1485vw              | 1493w  | 1541                        | 1444              | -                 | -                  | D: $\nu_{27}^D$                       |
| 1518,1532m          | 1516vw | -                           | -                 | 1528              | 1487               | A: C=C roz., C-H wah.                 |
| -                   | 1541vw | 1557                        | 1487              | -                 | -                  | D: $\nu_2^D$                          |
| -                   | 1598s  | -                           | -                 | 1617              | 1599               | A: C=C roz., C-H zg.                  |
| -                   | -      | -                           | -                 | 2232              | 2171               | A: C≡N roz., $\nu_a(b_{2u})$          |
| -                   | 2190vw | -                           | -                 | 2232              | 2171               | A: C≡N roz., $\nu_b(b_{3g})$          |
| -                   | 2211m  | -                           | -                 | 2247              | 2207               | A: C≡N roz., $\nu_c(a_g)$             |
| 2166m, 2210vw       | -      | -                           | -                 | 2249              | 2202               | A: C≡N roz., $\nu_d(b_{1u})$          |

\* Intensywność pasm: vs, bardzo silne; s, silne; m, średnie; w, słabe; vw, bardzo słabe.

Charakterystyka pasm: br, szerokie; sh, znajdujące się na zboczu sąsiedniego pasma o większej intensywności.

D: drganie molekuly donora; A: drganie molekuly akceptora;

Charakterystyka drgań: roz., rozciągające; zg., zginające; wah., wahadłowe; wach., wachlarzowe;

def., deformacyjne pierścienia; oop., poza płaszczyznowe.

\*\* Ref. [95] Reprinted from *Spectroscopic and theoretical study on organic donors: DIET, DIEDO, and DIETS*

A. Łapiński, L. Ouahab, T. Imakubo, *Vib. Spectrosc.*, **2010**, 52, 22-30. Copyright (2021), with permission from Elsevier.

Tabela 4.7: Mody normalne obserwowane w widmach IR oraz Ramana soli (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQF<sub>2</sub> w temperaturze pokojowej.

| Eksperyment*                      |        |        | Częstość / cm <sup>-1</sup> |                   |                                 |                                  | Opis                                  |
|-----------------------------------|--------|--------|-----------------------------|-------------------|---------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------|
| D <sub>2</sub> TCNQF <sub>2</sub> |        |        | Teoria                      |                   |                                 |                                  |                                       |
| Absorpcja                         |        | Raman  | D <sup>0**</sup>            | D <sup>+1**</sup> | TCNQF <sub>2</sub> <sup>0</sup> | TCNQF <sub>2</sub> <sup>-1</sup> |                                       |
| E  a-b                            | E  a+b | E  a+b |                             |                   |                                 |                                  |                                       |
| -                                 | -      | 288w   | 291                         | 326               | -                               | -                                | D: def. oop.                          |
| -                                 | -      | 325w   | -                           | -                 | 312                             | 316                              | A: def.                               |
| -                                 | -      | 416m   | 419                         | 438               | -                               | -                                | D: S-C-S zg.                          |
| -                                 | -      | 454w   | 454                         | 490               | -                               | -                                | D: S-C-S zg.                          |
| -                                 | -      | 607w   | -                           | -                 | 613                             | 606                              | A: C-C-C zg.                          |
| -                                 | -      | 647w   | 661                         | 667               | -                               | -                                | D: C-S roz.                           |
| -                                 | -      | 706s   | 708                         | 727               | -                               | -                                | D: C-S, C-I roz.                      |
| -                                 | 770vw  | -      | 770                         | 803               | -                               | -                                | D: C-S, C-I roz.                      |
| 832w                              | 832vw  | -      | 820                         | 877               | -                               | -                                | D: C-S roz.                           |
| 884w                              | 883vw  | 885w   | 866                         | 922               | 868                             | 853                              | D: H-C-H wah., A: def. oop.           |
| -                                 | 913vw  | 911vw  | 918                         | 936               | -                               | -                                | D: C-S, C-I roz.                      |
| -                                 | -      | 951w   | 975                         | 991               | 985                             | 1004                             | D: C-C roz., H-C-H wah., A: C-C-C zg. |
| -                                 | 997vw  | -      | 993                         | 1022              | -                               | -                                | D: C-S roz.                           |
| -                                 | 1127vw | -      | -                           | -                 | 1127                            | 1138                             | A: C-F roz., C-C roz., C-H wah.       |
| 1166,1190,1212vw                  | 1176vw | -      | -                           | -                 | 1152                            | 1165                             | A: C-C roz., C-H wah.                 |
| -                                 | -      | 1190s  | -                           | -                 | 1206                            | 1185                             | A: C-C roz., C-F roz.                 |
| 1264vw                            | -      | -      | 1334                        | 1350              | 1283                            | 1269                             | D: H-C-H wah., A: C-C roz., C-H wah.  |
| -                                 | 1349vw | -      | -                           | -                 | 1368                            | 1318                             | A: C-C roz., C-H wah.                 |
| -                                 | 1377vw | -      | 1363                        | 1360              | -                               | -                                | D: H-C-H wah.                         |
| 1410vs                            | -      | 1409sh | -                           | -                 | 1448                            | 1371                             | A: C=C roz.                           |
| -                                 | 1416vw | -      | -                           | -                 | 1526                            | 1443                             | A: C=C roz., C-H wah.                 |
| -                                 | -      | 1431vs | 1605                        | 1413              | -                               | -                                | D: ν <sub>3</sub> <sup>D</sup>        |
| 1464vs                            | 1464w  | 1461sh | -                           | -                 | 1568                            | 1504                             | A: C=C roz., C-H wah.                 |
| 1485vs                            | -      | 1492w  | 1541                        | 1444              | -                               | -                                | D: ν <sub>27</sub> <sup>D</sup>       |
| 1508w                             | -      | 1512vw | 1512                        | 1513              | -                               | -                                | D: H-C-H zg.                          |
| 1536,1546w                        | 1535w  | 1541w  | 1557                        | 1487              | -                               | -                                | D: ν <sub>2</sub> <sup>D</sup>        |
| -                                 | 1611vw | 1597s  | -                           | -                 | 1632                            | 1609                             | A: C=C roz.                           |
| 2215vw                            | 2212vw | -      | -                           | -                 | 2233                            | 2176                             | A: C≡N roz., ν <sub>a</sub>           |
| -                                 | -      | 2186vw | -                           | -                 | 2234                            | 2176                             | A: C≡N roz., ν <sub>b</sub>           |
| -                                 | -      | 2210m  | -                           | -                 | 2248                            | 2211                             | A: C≡N roz., ν <sub>c</sub>           |
| 2186w,2232vw                      | -      | -      | -                           | -                 | 2251                            | 2207                             | A: C≡N roz., ν <sub>d</sub>           |

\* Intensywność pasm: vs, bardzo silne; s, silne; m, średnie; w, słabe; vw, bardzo słabe.

Charakterystyka pasm: br, szerokie; sh, znajdujące się na zboczach sąsiedniego pasma o większej intensywności.

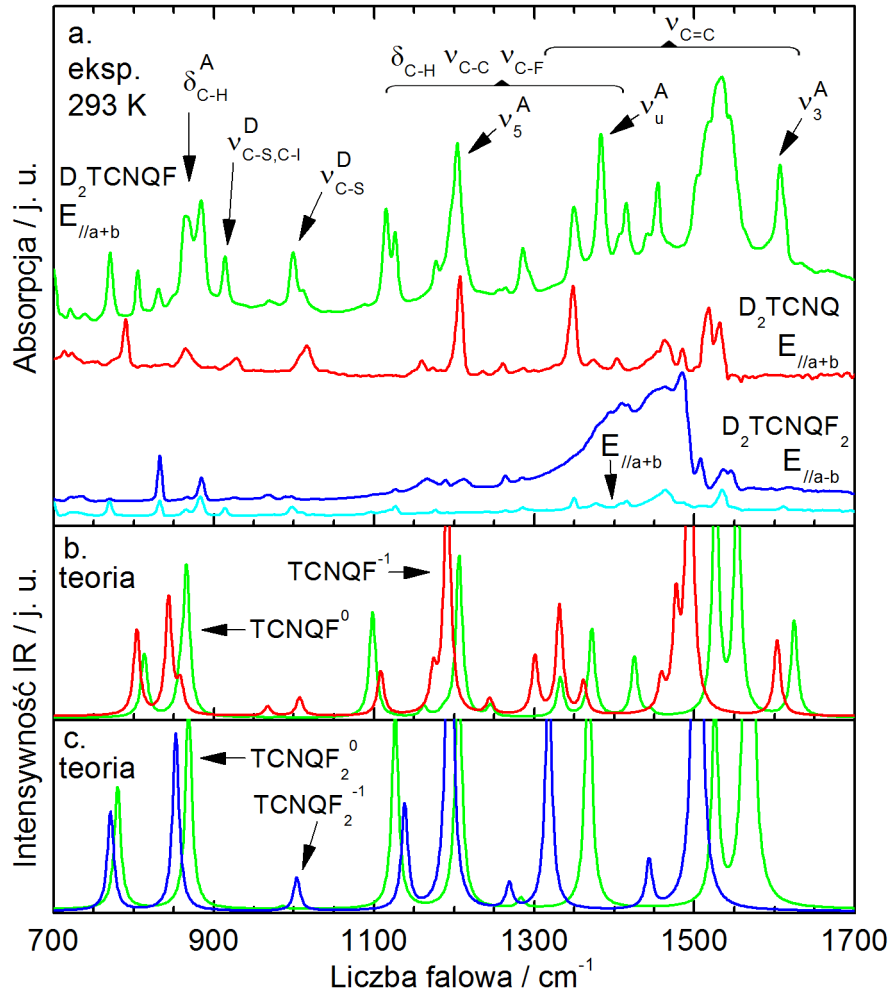
D: drganie molekuly donora; A: drganie molekuly akceptora;

Charakterystyka drgań: roz., rozciągające; zg., zginające; wah., wahadłowe; wach., wachlarzowe;

def., deformacyjne pierścienia; oop., poza płaszczyznowe.

\*\* Ref [95] Reprinted from *Spectroscopic and theoretical study on organic donors: DIET, DIEDO, and DIETS*

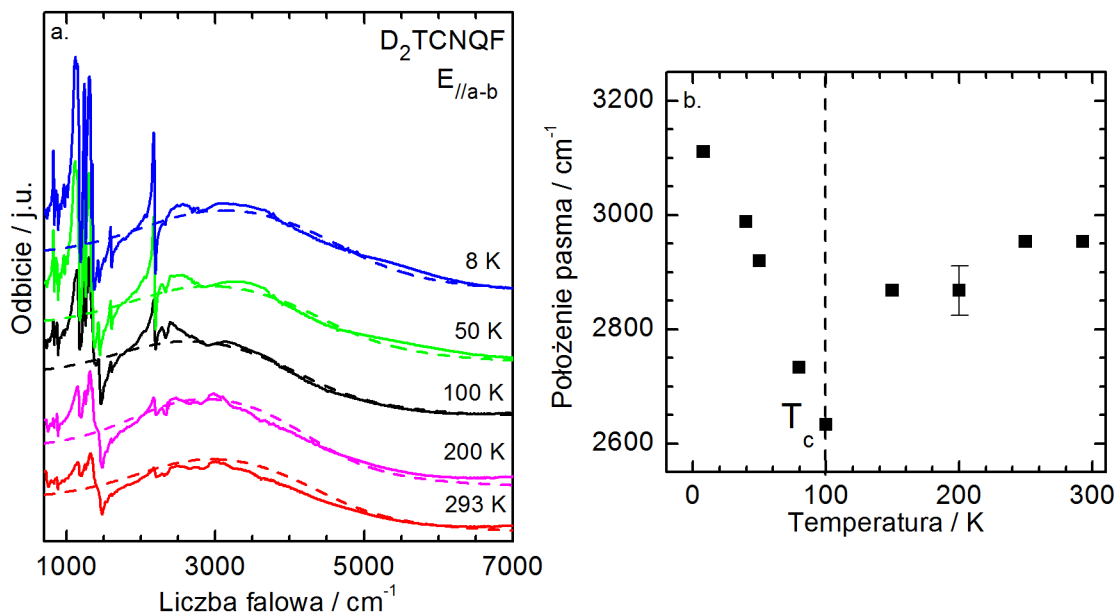
A. Łapiński, L. Ouahab, T. Imakubo, *Vib. Spectrosc.*, **2010**, *52*, 22-30. Copyright (2021), with permission from Elsevier.



Rysunek 4.26: Widma absorpcyjne w temperaturze pokojowej soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}$  i  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQ}$  w polaryzacji  $E\parallel a+b$  oraz soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}_2$  w polaryzacjach  $E\parallel a+b$  i  $E\parallel a-b$ , (a); obliczone przy pomocy metody DFT teoretyczne widma IR molekuł TCNQF (b) i TCNQF<sub>2</sub> (c) z ładunkami 0 i -1e.

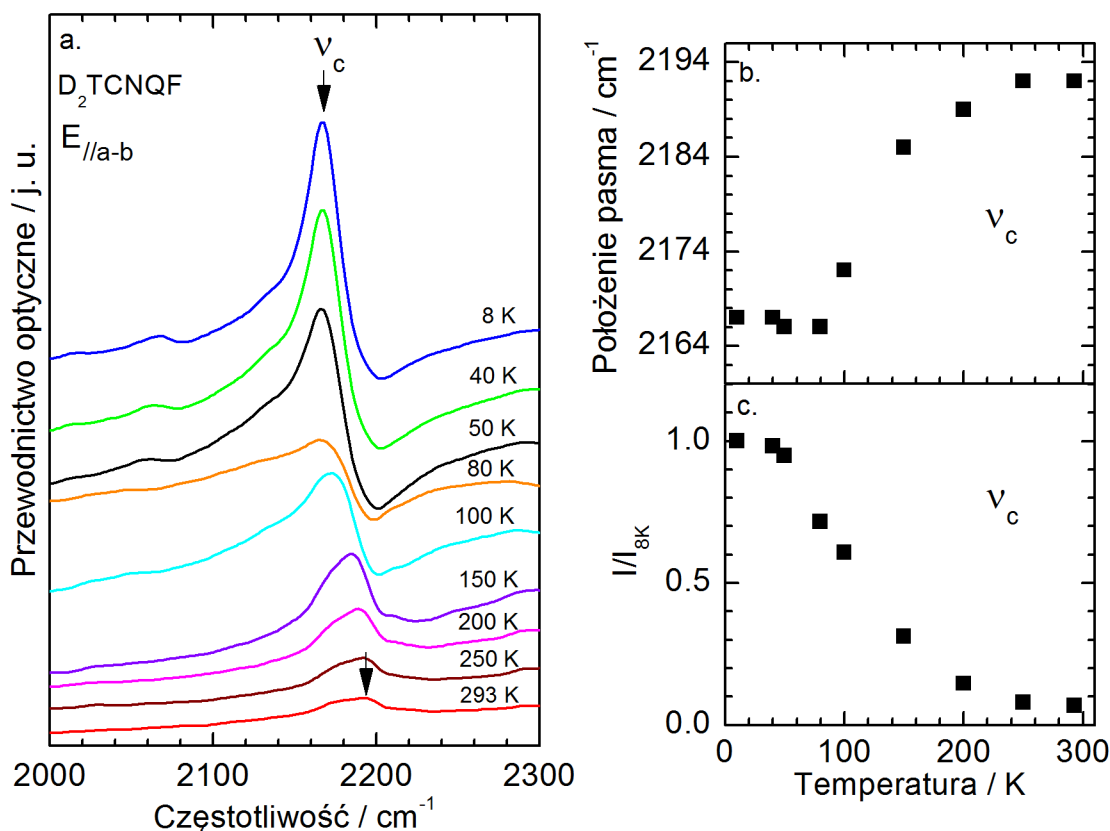
pasma związane z drganiami molekuł, których częstość silnie zależy od ładunku. W wyniku sprzężenia emv, wraz ze wzrostem dimeryzacji molekuł rośnie intensywność w pełni symetrycznych pasm oscylacyjnych obserwowanych w podczerwieni [93]. W przypadku  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}$ , dane strukturalne wskazują, że przejście fazowe w tej soli nie jest związane ze zmianami struktury krystalicznej, takimi jak utrata centrum inwersji [65]. Jednak biorąc pod uwagę, że w przejściu NIT zmiany stopnia jonizacji molekuł wiążą się z ich dimeryzacją, co pokazały badania wielu materiałów z przejściem NIT [97, 98, 99], przyjmujemy, że zmiany strukturalne w soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}$  występują, chociaż są stosunkowo nieduże. Jako wskaźnik możliwej dystorsji struktury krystalicznej wykorzystano więc intensywność integralną pasm, która charakteryzuje się silną zależnością w pobliżu NIT. W dyskusji podję-

to próbę określenia temperatury przejścia z fazy neutralnej do fazy jonowej w soli (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQF. Rysunek 4.27a przedstawia widma odbiciowe soli (EDT-



Rysunek 4.27: Widma odbiciowe soli (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQF w zakresie wzbudzenia elektronowego w zależności od temperatury (a) oraz położenie pasma elektronowego w funkcji temperatury otrzymane w wyniku dopasowania widm odbiciowych funkcją dielektryczną Lorentza (b). Linie przerwane pokazują dopasowanie widm odbiciowych w modelu Lorentza.

TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQF w polaryzacji E||a-b, zmierzone dla kilku temperatur w zakresie 8 - 293 K. W zakresie tym obserwujemy między innymi szeroki profil pasma związanego z przeniesieniem ładunku (CT). Widma odbiciowe w zakresie wzbudzenia elektronowego dopasowano przy pomocy modelu Lorentza. W wyniku dopasowania otrzymano parametry opisujące pasmo elektronowe CT, między innymi położenie pasma CT w widmie przewodnictwa optycznego (Rys. 4.27a). Zależność położenia tego pasma od temperatury przedstawia rysunek 4.27b. Przy obniżaniu temperatury do 100 K, pasmo CT przesuwa się w stronę niższych częstotliwości, a poniżej 100 K, w stronę wyższych częstotliwości. Podobną zależność położenia pasma CT od temperatury zaobserwowano w soli TTF-CA [90]. Zmiana charakteru zależności w 100 K sugeruje, że przejście z fazy neutralnej do fazy jonowej w soli (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQF następuje w okolicy tej temperatury. Energia przejścia elektronowego związanego z przeniesieniem ładunku (CT) w soli (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQF (Rys. 4.27) w okolicach przejścia fazowego wynosi około 2600 cm<sup>-1</sup>, a więc jest stosunkowo mała w porównaniu do innych materiałów z przejściem fazowym NIT, w których analogiczne energie przejścia CT zazwyczaj przekraczają 4000 cm<sup>-1</sup> [89, 90].

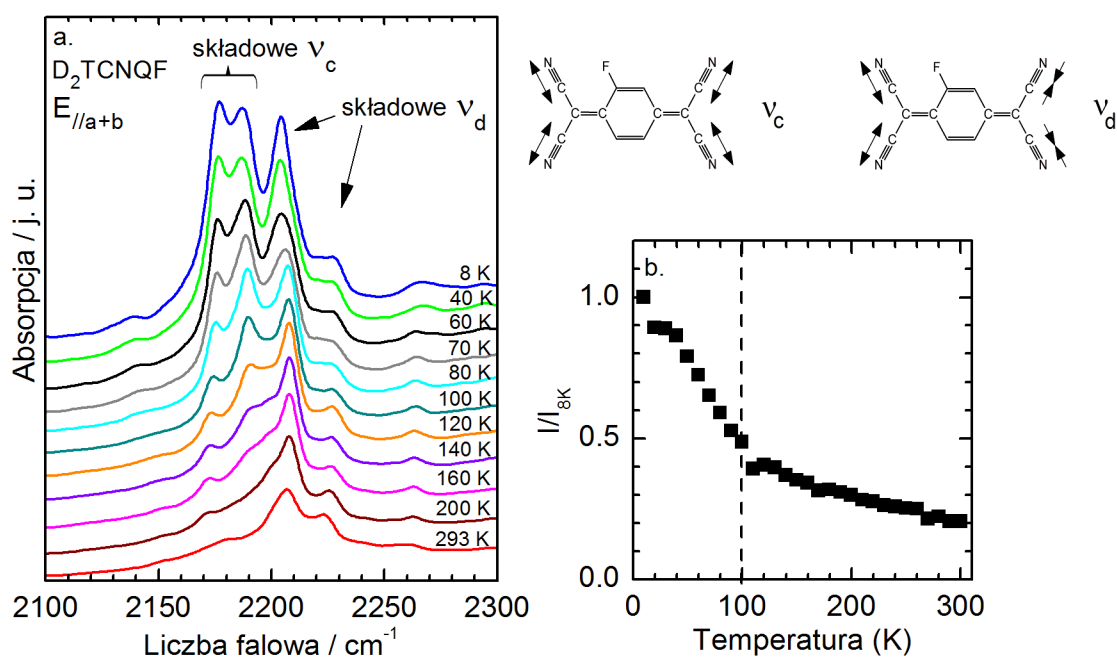


Rysunek 4.28: Widma przewodnictwa optycznego soli  $(EDT-TTF-I_2)_2TCNQF$  w zakresie drgań wiązań  $C\equiv N$ , zmierzone dla wybranych temperatur (a), położenie pasma  $\nu_c$  w zależności od temperatury (b), unormowana intensywność integralna (c) [65, 102]. Reprinted (figure) with permission from *Charge-Assisted Halogen Bonding: Donor-Acceptor Complexes with Variable Ionicity*, J. Lieffrig, O. Jeannin, A. Frąckowiak, I. Olejniczak, R. Świetlik, S. Dahaoui, E. Aubert, E. Espinosa, P. Auban-Senzier, M. Fourmigué, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 14804-14813. Copyright (2021) by the John Wiley and Sons. Reprinted (figure) with permission from *Temperature-Induced Neutral-Ionic Phase Transition in the  $(EDT-TTF-I_2)_2TCNQF$  Mixed-Stack Charge-Transfer Salt*, A. Frąckowiak, R. Świetlik, M. Dressel, F. Camerel, M. Fourmigué, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 23740-23747. Copyright (2021) American Chemical Society.

Oszacowanie stopnia jonizacji molekuł w soli  $(EDT-TTF-I_2)_2TCNQF$  w zależności od temperatury przeprowadzono przy pomocy pasm związanych z drganiami TCNQF jak i EDT-TTF-I<sub>2</sub>. W przypadku molekuly TCNQF wykorzystano między innymi pasma wiązań  $C\equiv N$ . Rysunek 4.28a przedstawia widma przewodnictwa optycznego w zakresie drgań  $C\equiv N$  w polaryzacji  $E||a-b$ , równoległe do stosów. Kształt pasma  $\nu_c$  w temperaturze pokojowej sugeruje, że pasmo to zawiera co naj-

mniej dwie składowe. Przypuszczamy, że w temperaturze pokojowej główna składowa tego pasma związana jest z molekułami prawie neutralnymi TCNQF. Przy obniżaniu temperatury pasmo  $\nu_c$  przesuwa się w stronę niższych częstości oraz znacznie zwiększa swoją intensywność w efekcie wzrostu jonowości oraz dystorsji struktury krystalicznej. Rysunek 4.28b pokazuje zależność położenia tego pasma od temperatury. Widzimy, że przy obniżaniu temperatury maksimum przesuwa się w stronę niższych częstości o ok.  $25 \text{ cm}^{-1}$ , przy czym około 100 K zmiana jest wyraźna i położenie pasma nie ulega już dalszym zmianom przy obniżaniu temperatury. Zależność położenia pasma  $\nu_c$  od temperatury związana jest zarówno ze sprzężeniem tego drgania z przeniesieniem ładunku jak i wzrostem stopnia jonizacji molekuł. Przy obniżaniu temperatury od 200 do 50 K obserwowany jest również stopniowy wzrost intensywności integralnej pasma  $\nu_c$  (Rys. 4.28c). Może to sugerować, że w soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}$  następuje stopniowa dystorsja struktury krystalicznej, która towarzyszy NIT (patrz rys. 1.13) [93]. Ciągła dystorsja struktury krystalicznej obserwowana w tym przypadku (Rys. 4.28c) jest charakterystyczna dla soli, w których zmiany jonowości również przebiegają w sposób ciągły [93, 99]. Należy mieć na uwadze, że efekty wzrostu dystorsji sieci oraz stopnia jonowości w soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}$  współistnieją i trudno je jednoznacznie oddzielić.

W jednowymiarowych solach, w których dotychczas zaobserwowano przejście fazowe NIT, dimeryzacja molekuł przebiega wzdłuż stosu, w kierunku największego oddziaływania związanego z przeniesieniem ładunku [92]. Rysunek 4.29a pokazuje widma absorpcyjne soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}$  w zakresie drgań wiązań CN w polaryzacji  $E||a+b$ , prostopadle do stosu molekuł. Intensywność integralna szerokiego multipletu pasm  $C\equiv N$  również w tym kierunku w kryształach wykazuje silną zależność od temperatury (Rys. 4.29b). Zmiany te mają podobny charakter jak w przypadku widm w polaryzacji  $E||a-b$  (Rys. 4.28). Przy obniżaniu temperatury intensywność pasm  $C\equiv N$  w kierunku  $a+b$  stopniowo wzrasta, przy czym poniżej 100 K wzrost intensywności następuje szybciej (Rys. 4.29b). Wyraźnie zaznaczona jest granica pomiędzy zakresami temperatur  $T > 100 \text{ K}$  i  $T < 100 \text{ K}$ . Zaprezentowane tutaj wyniki badań spektroskopowych pokazują, że dystorsja struktury oraz zmiana jonowości soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}$  ujawnia się zarówno w kierunku największego oddziaływania wzdłuż stosu molekuł jak i w kierunku prostopadłym do stosu. Należy mieć na uwadze, że szeroki masyw związany z drganiami CN zawiera w sobie zarówno pasma  $\nu_c$  i  $\nu_d$  molekuł TCNQF neutralnych jak i zjonizowanych [65]. Ten wzrost intensywności jest konsekwencją również sprzężenia symetrycznego modu  $\nu_c$  z przeniesieniem ładunku, podobnie jak w polaryzacji  $E||a-b$  [65]. Ponadto, możemy mieć do czynienia z rozszczepieniem pasm  $\nu_c$  związanych z obecnością wiązań haloge-

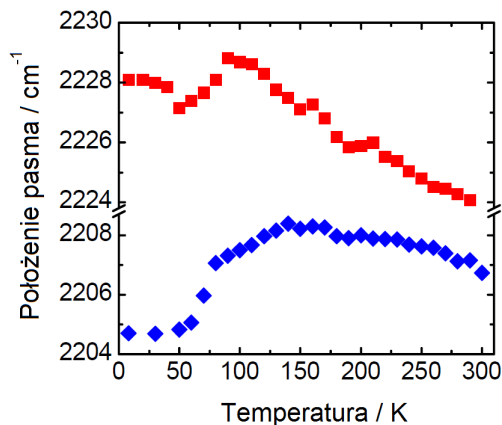


Rysunek 4.29: Widma absorpcyjne soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}$  w zakresie wiązań  $\text{C}\equiv\text{N}$ , zmierzone dla wybranych temperatur (a), oraz intensywność integralna w zakresie  $2150 - 2250 \text{ cm}^{-1}$  w zależności od temperatury (b) [65, 102]. Reprinted (figure) with permission from *Charge-Assisted Halogen Bonding: Donor-Acceptor Complexes with Variable Ionicity*, J. Lieffrig, O. Jeannin, A. Frąckowiak, I. Olejniczak, R. Świątlik, S. Dahaoui, E. Aubert, E. Espinosa, P. Auban-Senzier, M. Fourmigué, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 14804-14813. Copyright (2021) by the John Wiley and Sons. Reprinted (figure) with permission from *Temperature-Induced Neutral-Ionic Phase Transition in the  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}$  Mixed-Stack Charge-Transfer Salt*, A. Frąckowiak, R. Świątlik, M. Dressel, F. Camerel, M. Fourmigué, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 23740-23747. Copyright (2021) American Chemical Society.

nowych  $\text{C-I}\cdots\text{N}\equiv\text{C}$ . Na rysunku 4.30, pasma przy częstotliwości  $2204$  i  $2227 \text{ cm}^{-1}$ , które przypisujemy drganiom odpowiednio  $\nu_d$  molekuly kwazijonowej i kwazineutralnej, w okolicy  $100 \text{ K}$  przesuwają się w stronę niższych częstotliwości (Rys. 4.30). Przesunięcie tych pasm wskazuje, że przy obniżaniu temperatury w soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}$  następuje wzrost stopnia jonowości molekuł.

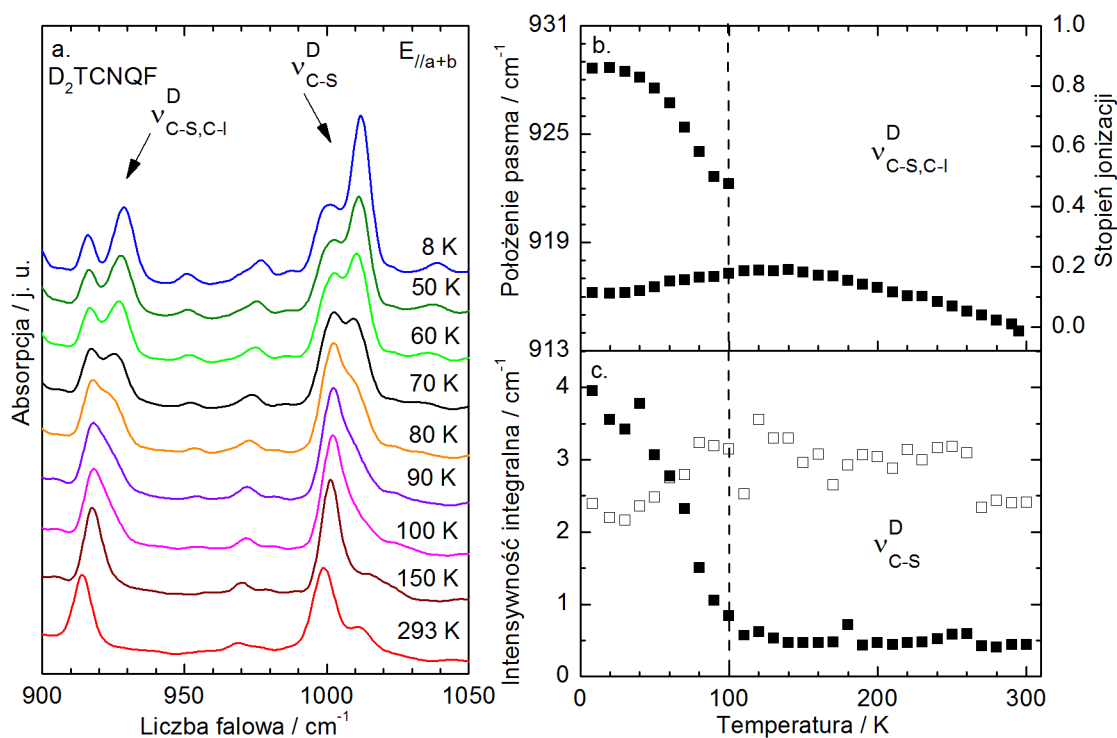
Rozważmy teraz ewolucję stopnia jonizacji soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}$  podczas obniżania temperatury na podstawie drgań molekuly EDT-TTF-I<sub>2</sub>. Rysunek 4.31a pokazuje widma absorpcyjne soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}$  w zakresie drgań C-S i C-I. Wiązania C-S występują tylko w molekule EDT-TTF-I<sub>2</sub>, a częstotliwości ich drgań rozciągających, które zależą od ładunku, zawierają się w zakresie około  $600 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ . Wraz ze wzrostem stopnia jonizacji molekuł EDT-TTF-I<sub>2</sub>, pasma C-S prze-





Rysunek 4.30: Położenie pasm  $\nu_d$  odpowiadających molekułom odpowiednio kwazijonowym (niebieskie romby) i kwazineutralnym (czerwone kwadraty) w widmie absorpcji soli (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQF w zależności od temperatury [65]. Reprinted (figure) with permission from *Charge-Assisted Halogen Bonding: Donor-Acceptor Complexes with Variable Ionicity*, J. Lieffrig, O. Jeannin, A. Frąckowiak, I. Olejniczak, R. Świetlik, S. Dahaoui, E. Aubert, E. Espinosa, P. Auban-Senzier, M. Fourmigué, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 14804-14813. Copyright (2021) by the John Wiley and Sons.

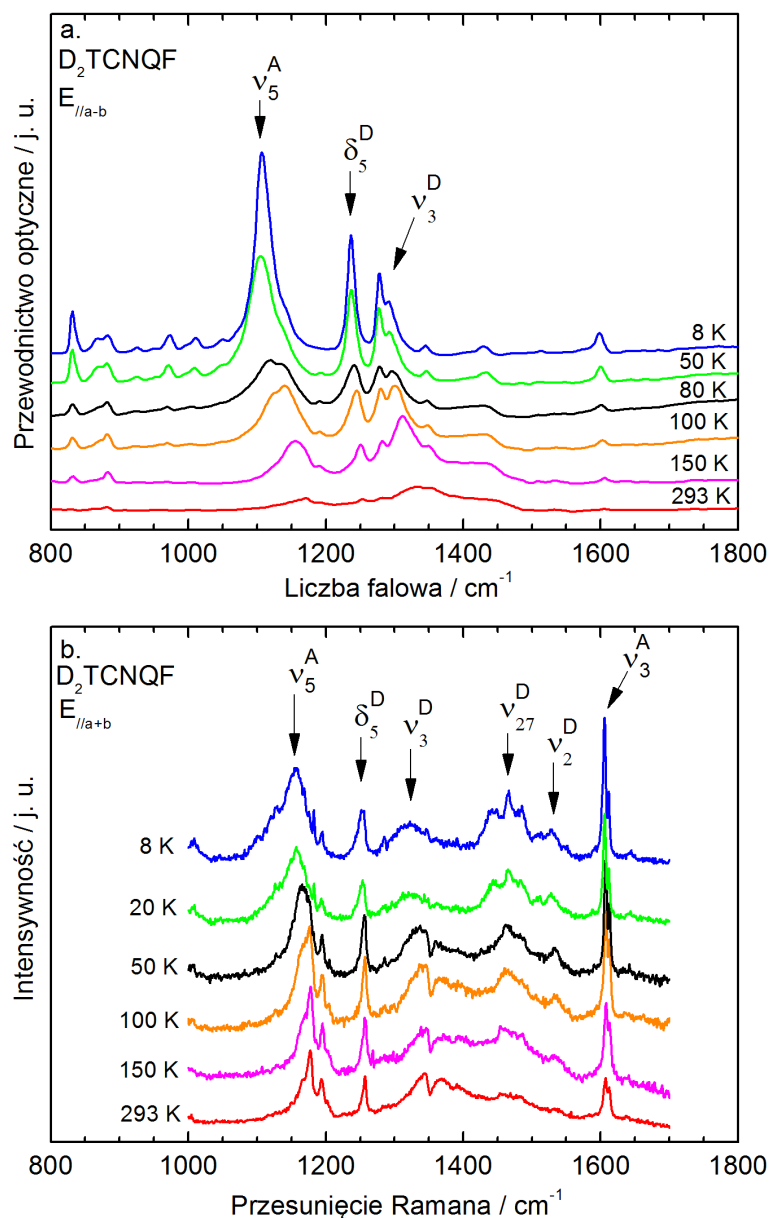
suwają się w stronę wyższych częstości [75, 76]. Pasma przy częstości około 915 cm<sup>-1</sup> (Rys. 4.31a) związane jest z drganiem rozciągającym wiązań C-S i C-I. Drganie to oznaczyliśmy jako  $\nu_{C-S,C-I}^D$  (Rys. 4.25). Pasma przy częstości około 1000 cm<sup>-1</sup> (Rys. 4.31b) związane jest z drganiem rozciągającym wiązań C-S (Rys. 4.25). Oba pasma oznaczone odpowiednio jako  $\nu_{C-S,C-I}^D$  i  $\nu_{C-S}^D$  rozszczepiają się w temperaturze  $T_c \approx 100$  K. Zależność położenia obu pasm od temperatury pokazuje rysunek 4.31b. W widmach teoretycznych w podczerwieni obliczonych dla molekuly EDT-TTF-I<sub>2</sub>, pasmo  $\nu_{C-S,C-I}^D$ , po zjonizowaniu molekuly przesuwa się w stronę wyższych częstości o 18 cm<sup>-1</sup> [95]. Zakładając, że drganie to słabo sprzęga się z elektronami w badanym materiale, wielkość przesunięcia tego pasma w widmach DFT wykorzystano do oszacowania ładunku w (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQF (Rys. 4.31b). W soli (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQF przeniesienie ładunku odbywa się pomiędzy dimerem EDT-TTF-I<sub>2</sub> i molekułą TCNQF oraz wewnątrz dimerów EDT-TTF-I<sub>2</sub>. Przy założeniu, że molekuly EDT-TTF-I<sub>2</sub> w soli (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQF są neutralne w  $T = 293$  K, rozszczepienie pasma  $\nu_{C-S,C-I}^D$  sugeruje, że poniżej około 100 K niektóre z molekulek donora pozostają neutralne, a inne są zjonizowane. Położenia tego pasma w przypadku molekulek neutralnych i zjonizowanych oszacowano w oparciu o obliczenia teoretyczne molekuly EDT-TTF-I<sub>2</sub> [95]. Ładunek zlokalizowany na molekulekach zjonizowanych rośnie wraz z obniżaniem temperatury od około 0.5e w 100 K do 0.85e



Rysunek 4.31: Widma absorpcyjne soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}$  w zakresie drgań rozciągających C-S i C-I w polaryzacji  $E_{\parallel a+b}$  dla kilku wybranych temperatur (a) położenie pasma oraz stopień jonizacji w zależności od temperatury w przypadku drgania molekuly EDT-TTF-I<sub>2</sub>, oznaczonego jako  $\nu_{\text{C-S,C-I}}^{\text{D}}$  (b), intensywność integralna składowych drgania  $\nu_{\text{C-S}}^{\text{D}}$  przy częstościach odpowiednio 999  $\text{cm}^{-1}$  ( $\square$ ) i 1011  $\text{cm}^{-1}$  ( $\blacksquare$ ) (c) [102]. Reprinted (figure) with permission from *Temperature-Induced Neutral-Ionic Phase Transition in the  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}$  Mixed-Stack Charge-Transfer Salt*, A. Frąckowiak, R. Świetlik, M. Dressel, F. Camerel, M. Fourmigué, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 23740-23747. Copyright (2021) American Chemical Society.

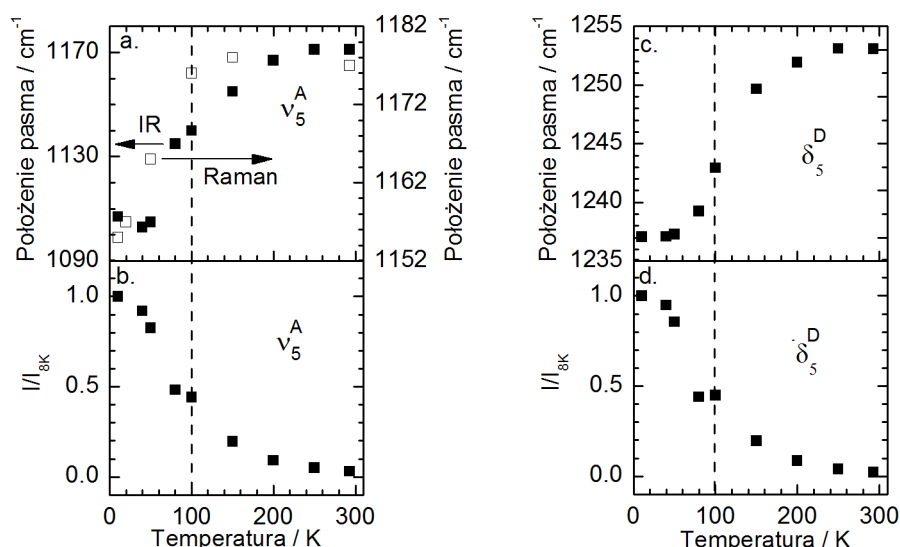
w 8 K (Rys. 4.31b). Zatem ładunek na dimerze EDT-TTF-I<sub>2</sub> odpowiada ładunkowi na molekule TCNQF oszacowanemu na podstawie położenia pasma C≡N molekuly TCNQF (Rys. 4.28b). Tym niemniej należy wziąć pod uwagę również to, że obserwowane w temperaturze 100 K (Rys. 4.28b) rozszczepienie pasma  $\nu_{\text{C-S,C-I}}^{\text{D}}$  może być związane z oddziaływaniem donor-akceptor C-I...N≡C. Na rysunku 4.31c pokazano zależność intensywności integralnej dwóch składowych pasma  $\nu_{\text{C-S}}^{\text{D}}$ , przy częstościach 999 i 1011  $\text{cm}^{-1}$ . Przy obniżaniu temperatury intensywność integralna pasma 1011  $\text{cm}^{-1}$  wzrasta poniżej temperatury 100 K. Intensywność integralna składowej przy częstości 999  $\text{cm}^{-1}$  w przybliżeniu nie zmienia się w całym zakresie temperatur.

Rysunki 4.32a i 4.32b pokazują odpowiednio widma przewodnictwa optycznego oraz widma Ramana soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}$  w zakresie częstości 800 - 1800



Rysunek 4.32: Widma przewodnictwa optycznego (a) oraz widma Ramana (b) soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}$  w zakresie drgań rozciągających wiązań C=C zmierzone dla wybranych temperatur w polaryzacjach odpowiednio  $E\parallel a-b$  i  $E\parallel a+b$  [102]. Reprinted (figure) with permission from *Temperature-Induced Neutral-Ionic Phase Transition in the  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}$  Mixed-Stack Charge-Transfer Salt*, A. Frąckowiak, R. Świetlik, M. Dressel, F. Camerel, M. Fourmigué, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 23740-23747. Copyright (2021) American Chemical Society.

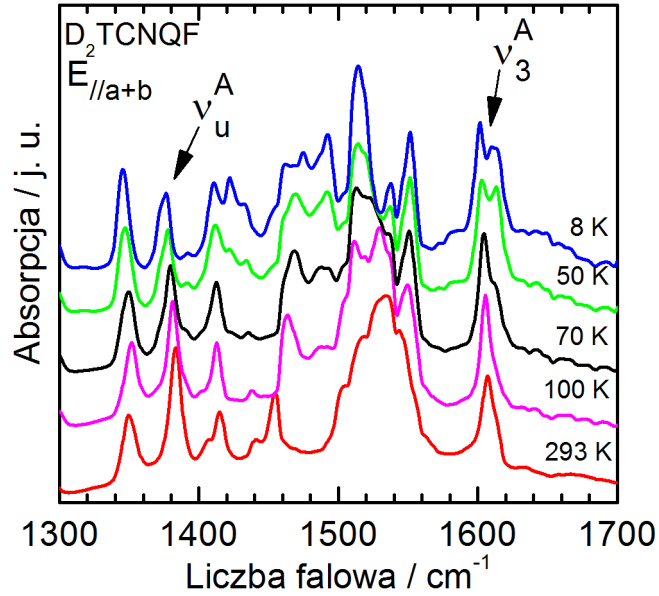
$\text{cm}^{-1}$ . Pasma  $\nu_5^A$  molekuly TCNQF, związane z drganiami rozciągającymi wiązań C-C i C-F (Rys. 4.25), obserwowane jest zarówno w podczerwieni jak i w widmie Ramana. Przy obniżaniu temperatury pasmo to przesuwa się w podczerwieni w stronę niższych częstotliwości o  $64 \text{ cm}^{-1}$ , a w widmie Ramana o  $22 \text{ cm}^{-1}$  (Rys. 4.33a). W wid-



Rysunek 4.33: (a) Położenie pasma  $\nu_5^A$  TCNQF w widmach IR (■) oraz w widmach Ramana (□) soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}$  w zależności od temperatury, (b) unormowana intensywność integralna pasma  $\nu_5^A$  w widmach IR w zależności od temperatury; (c) położenie pasma  $\delta_5^D$  związanego z drganiami zginającymi grup  $\text{CH}_2$  molekuly EDT-TTF-I<sub>2</sub> w widmie przewodnictwa optycznego soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}$  w zależności od temperatury (b) unormowana intensywność integralna tego pasma w zależności od temperatury [102]. Reprinted (figure) with permission from *Temperature-Induced Neutral-Ionic Phase Transition in the  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}$  Mixed-Stack Charge-Transfer Salt*, A. Frąckowiak, R. Świetlik, M. Dressel, F. Camerel, M. Fourmigué, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 23740-23747. Copyright (2021) American Chemical Society.

mie teoretycznym IR położenia tego pasma dla neutralnej i zjonizowanej molekuly TCNQF różnią się o  $16 \text{ cm}^{-1}$ . Tak więc, zaobserwowane przesunięcie  $\nu_5^A$  w widmach Ramana prawdopodobnie związane jest z jonizacją molekuł akceptora poniżej 100 K [93]. Znacznie większe przesunięcie tego pasma, widoczne w podczerwieni wskazuje na silne sprzężenie  $\nu_5^A$  z elektronami. Rysunek 4.33b pokazuje zależność intensywności integralnej pasma  $\nu_5^A$  od temperatury. Jak widać, wzrost intensywności tego pasma przy obniżaniu temperatury następuje stopniowo.

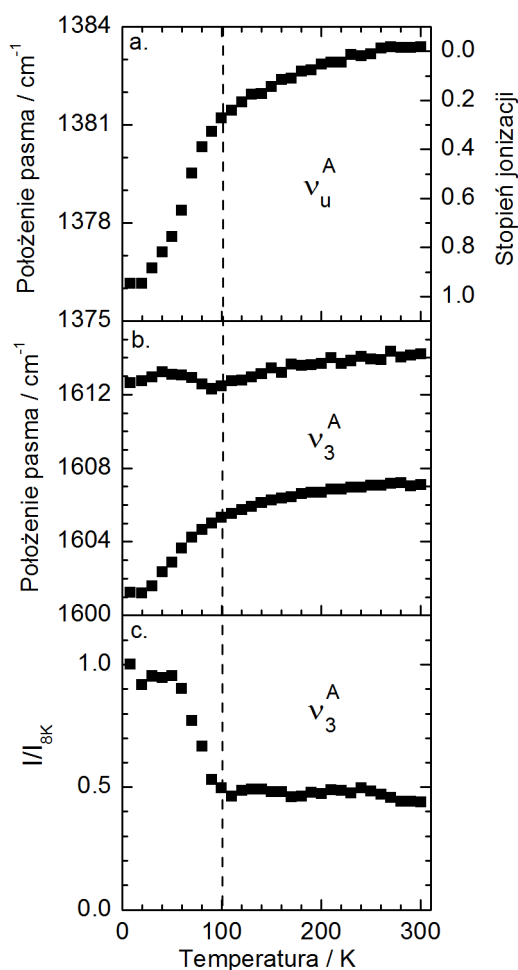
W przypadku pasma  $\delta_5^D$ , normalnie aktywnego w podczerwieni (Rys. 4.32a), które związane jest z drganiami zginającymi grup  $\text{CH}_2$  molekuly EDT-TTF-I<sub>2</sub>, również obserwujemy silną zależność częstości od temperatury. Pasma  $\delta_5^D$  obserwowane w podczerwieni przy obniżaniu temperatury przesuwa się w stronę niższych częstości o  $16 \text{ cm}^{-1}$  (Rys. 4.33c), prawdopodobnie ze względu na sprzężenie z elektronami. W widmach Ramana to samo pasmo nie zmienia swego położenia (Rys. 4.32b). Zależ-



Rysunek 4.34: Widma absorpcyjne soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}$  w polaryzacji  $E||a+b$  w zakresie drgań rozciągających C=C molekuly TCNQF dla kilku wybranych temperatur.

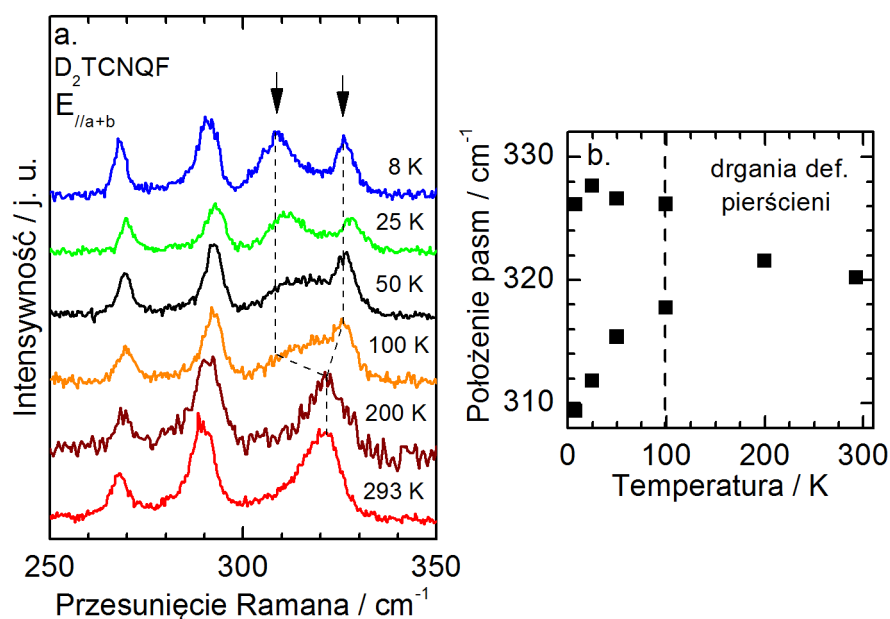
ność intensywności integralnej tego modu od temperatury (Rys. 4.33b) jest analogiczna, jak w przypadku przedstawionych wcześniej pasm EDT-TTF-I<sub>2</sub> i TCNQF.

W polaryzacji  $E||a+b$  na szczególną uwagę zasługują też pasma TCNQF oznaczone jako  $\nu_u^A$  oraz  $\nu_3^A$  (Rys. 4.34), które związane są z drganiami rozciągającymi wiązań C=C molekuly TCNQF (Rys. 4.25). Pasma  $\nu_u^A$  obserwowane przy częstotliwości  $1383\text{ cm}^{-1}$ , przy obniżaniu temperatury przesuwają się o  $7\text{ cm}^{-1}$  w stronę niższych częstotliwości (Rys. 4.35a), a jedna ze składowych dubletu pasm  $\nu_3^A$  przesuwają o  $6\text{ cm}^{-1}$  (Rys. 4.35b). Jeśli założymy, że w fazie niskotemperaturowej stopień jonizacji molekuł TCNQF jest bliski -1e (Rys. 4.35a), wówczas nasze wyniki można interpretować w ten sposób, że w temperaturze 8 K oprócz molekuł TCNQF w pełni zjonizowanych obecne są również molekuly kwazineutralne. Z drugiej strony, dubletowa struktura pasma  $\nu_3^A$  może następować w wyniku oddziaływań poprzez wiązanie halogenowe, ale jest to mniej prawdopodobne. Na rysunku 4.35c pokazano, że intensywność integralna pasma  $\nu_3^A$  zmienia się znacząco w temperaturze 100 K.



Rysunek 4.35: Położenie pasm  $\nu_u^A$  (a) oraz  $\nu_3^A$  (b) molekuly TCNQF w widmie absorpcyjnym soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}$  w zależności od temperatury; unormowana intensywność integralna pasma  $\nu_3^A$  w zależności od temperatury.

Zmiany stopnia jonizacji oraz dystorsji struktury krystalicznej  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}$  obserwuje się również w przypadku drgań deformacyjnych pierścieni EDT-TTF-I<sub>2</sub> i TCNQF. Rysunek 4.36a przedstawia widma ramanowskie soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}$  w zakresie częstości 250 - 350  $\text{cm}^{-1}$ . Pasma 320  $\text{cm}^{-1}$  może być związane z drganiami deformacyjnymi zarówno molekuly donora jak i akceptora. W temperaturze 100 K pasmo to rozszczepia się na dwie składowe przy częstościach 309 i 326  $\text{cm}^{-1}$ . Jeżeli założymy, że pasmo 320  $\text{cm}^{-1}$  związane jest z deformacją pierścieni TCNQF, wówczas rozszczepienie tego pasma można interpretować jako efekt obecności silnych wiązań halogenowych, co jest bardzo prawdopodobne w przypadku soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}$ . Można więc przypuszczać, że przejście fazowe NIT w soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}$  związane jest z dystorsją struktury krystalicznej przy współdziałaniu wiązań halogenowych [89].



Rysunek 4.36: (a) Widma Ramana soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}_2$  w zakresie drgań deformacyjnych molekuł donora i akceptora, zmierzone dla wybranych temperatur oraz (b) położenie składowych pasma wyróżnionego w widmie w zależności od temperatury [102]. Reprinted (figure) with permission from *Temperature-Induced Neutral-Ionic Phase Transition in the  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}_2$  Mixed-Stack Charge-Transfer Salt*, A. Frąckowiak, R. Świetlik, M. Dressel, F. Camerel, M. Fourmigué, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 23740-23747. Copyright (2021) American Chemical Society.

**Podsumowanie** Przeprowadzone badania widm w podczerwieni soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQ}$  i  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}_2$  pokazały, że stopień jonizacji tych materiałów nie ulega zmianie przy obniżaniu temperatury. Widma IR soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQ}$  charakterystyczne są dla kompleksu neutralnego, a soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}_2$  dla materiału o stosunkowo dużym przewodnictwie. Z drugiej strony, widma Ramana soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQ}$  pokazały, że w materiale tym obecne są również molekuly w pełni zjonizowane, przy czym ich liczba jest niewielka i nie wpływa na makroskopowe własności przewodzące materiału.

Badania widm w podczerwieni oraz widm Ramana soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}_2$  jednoznacznie udowodniły obecność przejścia z fazy neutralnej do fazy jonowej (NIT), wcześniej sugerowaną w badaniach strukturalnych. Analiza pasm oscylacyjnych widocznych w widmach w podczerwieni wskazuje, że zmiana jonowości w okolicy 100 K przebiega w sposób ciągły. Również badania podatności magnetycznej wskazują na wzrost oddziaływań antyferromagnetycznych, w zawiązku ze zwiększającą się jonowością w zakresie niskich temperatur [65]. Dane rentgenograficzne sugerują, że przejście NIT nie jest związane ze zmianami strukturalnymi takimi jak

utrata centrum inwersji [65]. Jednak dane spektroskopowe pokazują, że podobnie jak w większości materiałów z przejściem NIT, również w przypadku soli (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQF występuje pewna dystorsja sieci krystalicznej. Widma w podczerwieni oraz widma Ramana sugerują, że wiązania halogenowe w soli (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQF pełnią znaczącą rolę w przejściu fazowym NIT.

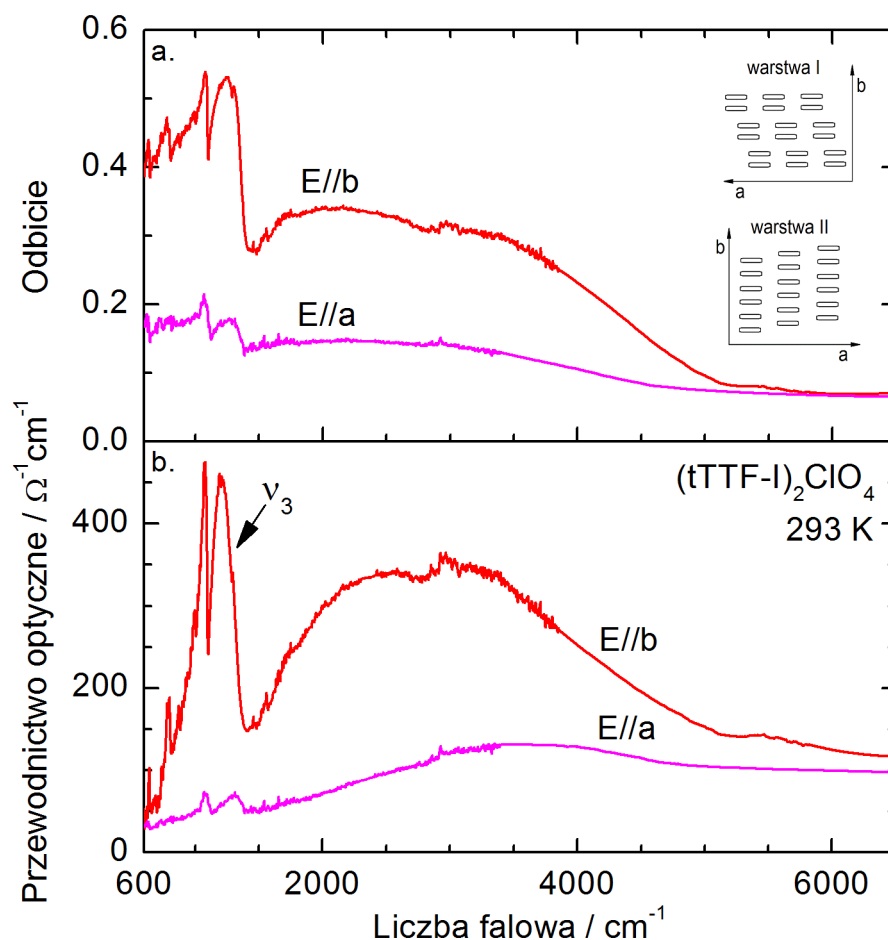
### 4.3 Sole (tTTF-I)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> oraz (tTTF-I)ClO<sub>4</sub>·(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

Sól (tTTF-I)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> doznaje przejścia fazowego metal-izolator w temperaturze T<sub>M-I</sub> = 90 K [66]. Obliczenia przeprowadzone dla tego materiału wskazują, że w obszarze przejścia fazowego następuje zmiana struktury elektronowej [66]. Celem badań spektroskopowych zrealizowanych w ramach niniejszej pracy jest uzyskanie nowych informacji dotyczących natury przejścia fazowego w soli (tTTF-I)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>. W dyskusji uwzględniono wpływ międzywarstwowego wiązania halogenowego C-I...O-Cl donor-akceptor na stabilizację stanu podstawowego w niskiej temperaturze. Biorąc pod uwagę sugestię, że w soli (tTTF-I)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> istnieje możliwość wystąpienia stanu z uporządkowaniem ładunku, przy pomocy metod spektroskopowych zbadano rozkład ładunku na molekułach. Pasma związane z drganiami molekuł donora w soli (tTTF-I)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> przypisano na podstawie położenia odpowiadających im pasm oscylacyjnych w pełni zjonizowanej soli (tTTF-I)ClO<sub>4</sub>·(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) oraz na podstawie wyników obliczeń DFT dla molekuły tTTF-I z ładunkiem +1e i 0.

Dyskusję widm IR oraz widm Ramana soli (tTTF-I)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> podzielono na trzy części. W pierwszej, określono własności optyczne soli (tTTF-I)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> oraz stopień zjonizowania molekuł w temperaturze pokojowej. Części druga i trzecia stanowią dyskusję uporządkowania ładunkowego w soli (tTTF-I)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> przy wykorzystaniu odpowiednio widm Ramana zmierzonych w temperaturach powyżej i poniżej przejścia fazowego oraz widm w podczerwieni zmierzonych w zakresie temperatur 8 - 293 K.

**Widma w temperaturze pokojowej** Sól (tTTF-I)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> posiada złożoną strukturę podsieci donorowej, w której wyróżniamy warstwę I i warstwę II [66]. Warstwa I składa się z dimerów tTTF-I, a znaczące oddziaływania wyrażone przy pomocy całki przeskoku *t* mają charakter kwazidwuwymiarowy. W warstwie II molekuły tTTF-I tworzą strukturę kolumnową wzdłuż osi *b* (Rys. 2.11). Odpowiedź optyczną soli (tTTF-I)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> w temperaturze pokojowej przedstawia rysunek 4.37a. Widma odbiciowe zmierzone zostały w dwóch wzajemnie prostopadłych polaryzacjach E||*b* i E||*a*, równoległych do płaszczyzny przewodzącej w soli (tTTF-I)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>. Anizotro-

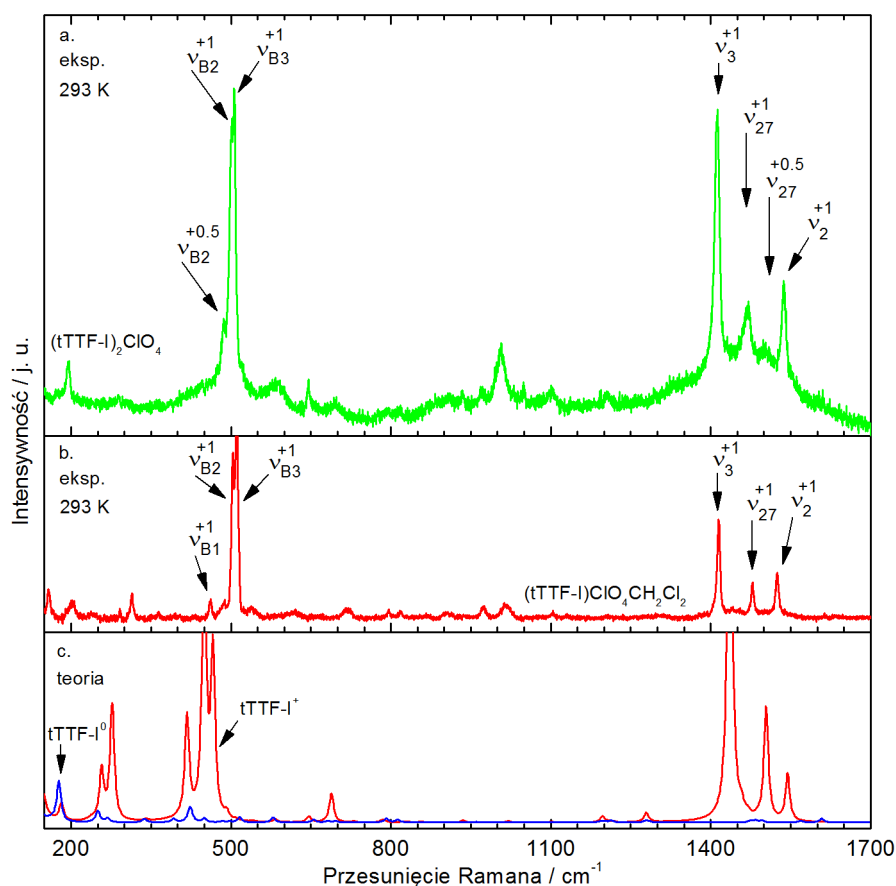




Rysunek 4.37: Widma odbiciowe (a) oraz widma przewodnictwa optycznego (b) soli  $(\text{tTTF-I})_2\text{ClO}_4$  w polaryzacjach E//b i E//a w temperaturze pokojowej.

Widma odbiciowych (Rys. 4.37a) jest charakterystyczna dla półprzewodnika, w którym przewodnictwo realizuje się głównie w kierunku równoległym do stosu molekuł. W polaryzacji E//b wzdłuż stosu molekuł w warstwie II i wzdłuż osi dimerów w warstwie I, współczynnik odbicia w zakresie niskich częstości wynosi około 0.4, a krawędź odbicia obserwuje się przy częstości około  $6000 \text{ cm}^{-1}$ . W kierunku równoległym do osi *a* widmo odbiciowe ma podobny charakter lecz współczynnik odbicia jest znacznie mniejszy, a krawędź odbicia jest rozmyta w znacznie szerszym zakresie częstości. Na rysunku 4.37b pokazano widma przewodnictwa optycznego soli  $(\text{tTTF-I})_2\text{ClO}_4$  w temperaturze pokojowej obliczone z widm odbiciowych przy pomocy relacji Kramersa-Kroniga. W polaryzacji E//b obserwujemy przede wszystkim pasmo elektronowe przy częstości około  $2700 \text{ cm}^{-1}$  oraz silne, stosunkowo szerokie pasmo związane z drganiem rozciągającym środkowego wiązania C=C molekuly tTTF-I, które silnie sprzęga się z elektronami. Widmo E//a ma podobny charakter, analogiczne pasma są jednak znacznie słabsze; pasmo elektronowe obserwujemy przy

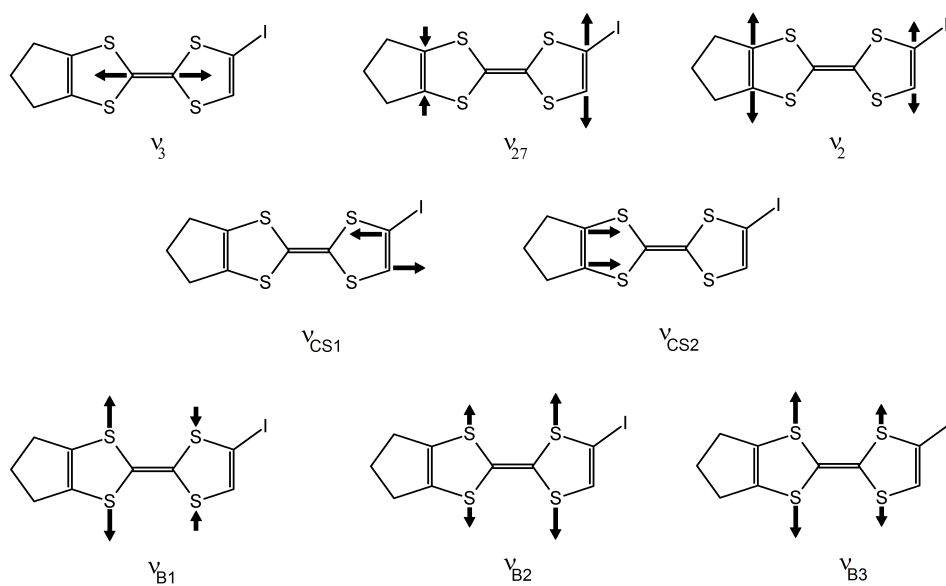
częstości około  $3500\text{ cm}^{-1}$ .



Rysunek 4.38: Widma Ramana w temperaturze pokojowej soli  $(t\text{TTF-I})_2\text{ClO}_4$  (a) oraz w pełni zjonizowanej soli  $(t\text{TTF-I})\text{ClO}_4 \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)$  (b) w polaryzacji  $E||a$ , teoretyczne widma Ramana obliczone przy pomocy metody DFT dla molekuly  $t\text{TTF-I}$  z ładunkiem  $+1e$  i  $0$  (c) [?, PubClO4] Reprinted (figure) with permission from *Inter-layer charge disproportionation in the dual-layer organic metal  $(t\text{TTF-I})_2\text{ClO}_4$  with unsymmetrical  $I \cdots O$  halogen bond interactions*, K.-S. Shin, O. Jeannin, M. Brezgunova, S. Dahaoui, E. Aubert, E. Espinosa, P. Auban-Senzier, R. Świetlik, A. Frąckowiak, M. Fourmigué, *Dalton. Trans.* **2014**, *43*, 5280. Copyright (2021) by The Royal Society of Chemistry.

W widmie Ramana soli  $(t\text{TTF-I})_2\text{ClO}_4$  w temperaturze pokojowej obserwujemy głównie pasma drgań wewnątrzmolekularnych  $t\text{TTF-I}$  (Rys. 4.38a). Najsilniejsze pasma związane są z drganiami rozciągającymi wiązań podwójnych  $\text{C}=\text{C}$  oraz drganiami oddychającymi pierścienia z zakresu wiązań  $\text{C-S}$ ; częstości tych drgań zależą od ładunku [60, 76]. Przypisanie pasm oscylacyjnych w widmie Ramana soli  $(t\text{TTF-I})_2\text{ClO}_4$  przeprowadzono z wykorzystaniem teoretycznych widm Ramana obliczonych przy pomocy metody DFT dla molekuly  $t\text{TTF-I}$  z ładunkiem  $+1e$  i  $0$  (Rys. 4.38c). W zakresie częstości  $1400 - 1650\text{ cm}^{-1}$  w widmie soli  $(t\text{TTF-I})_2\text{ClO}_4$  obser-

wujemy trzy silne pasma przy częstościach 1412, 1469 i 1537  $\text{cm}^{-1}$  związane z drganiami rozciągającymi, odpowiednio środkowego wiązania C=C oraz wiązań C=C w pierścieniach bocznych, antysymetrycznym i symetrycznym. Pasma te oznaczono w ramach tej pracy odpowiednio jako  $\nu_3$ ,  $\nu_{27}$  i  $\nu_2$ ; schematy drgań przedstawiono na rysunku 4.39. W pełni zjonizowanej soli (tTTF-I)ClO<sub>4</sub>·(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (Rys. 4.38b), trzy analogiczne pasma obserwujemy przy podobnych częstościach, odpowiednio 1415, 1478, 1524  $\text{cm}^{-1}$ . Położenia pasm C=C w widmie Ramana soli (tTTF-I)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> świadczą o tym, że część molekuł tTTF-I w tym materiale w temperaturze pokojowej posiada ładunek +1e. W przewodnikach organicznych położenie pasm  $\nu_{27}$  i  $\nu_2$  zazwyczaj zależy w sposób liniowy od ładunku [60]. Można więc podejrzewać, że stosunkowo słabe pasmo przy częstości około 1500  $\text{cm}^{-1}$  w widmie (tTTF-I)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> (Rys. 4.38a) związane jest z drganiem  $\nu_{27}$  molekuł tTTF-I o ładunku +0.5e obecnych w strukturze w temperaturze pokojowej. Wypływa stąd wniosek, że sól (tTTF-I)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> wykazuje uporządkowanie ładunkowe w temperaturze pokojowej.

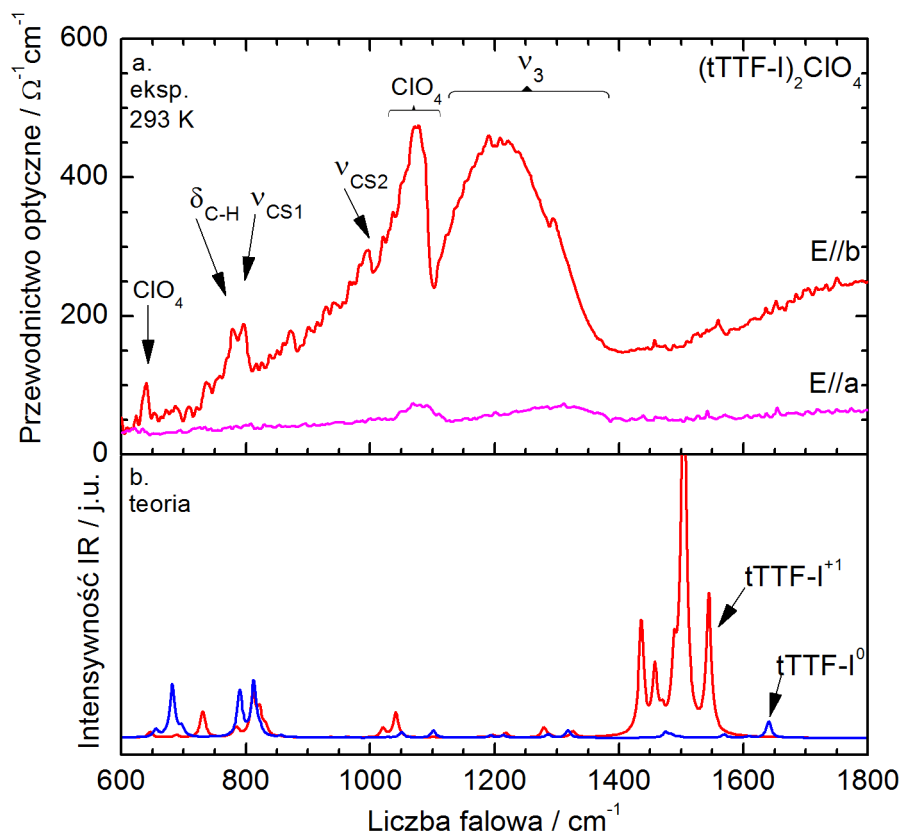


Rysunek 4.39: Drgania rozciągające zjonizowanej molekuly tTTF-I<sup>+</sup> obserwowane w widmach IR i Ramana soli (tTTF-I)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>.

W zakresie częstości 450 - 550  $\text{cm}^{-1}$ , w widmie Ramana soli (tTTF-I)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> (Rys. 4.38a) obserwujemy pasma związane z drganiami rozciągającymi wiązań C-S-C. Pasma 501 i 506  $\text{cm}^{-1}$  na podstawie widm teoretycznych przypisano drganiom oznaczonym tutaj jako  $\nu_{B2}^{+1}$  i  $\nu_{B3}^{+1}$  (Rys. 4.39). Analogiczne mody w widmie soli (tTTF-I)ClO<sub>4</sub>·(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) znajdują się przy częstościach 503 i 511  $\text{cm}^{-1}$ . Biorąc pod uwagę zależność częstości  $\nu_{B2}$  od ładunku, słabe pasmo 486  $\text{cm}^{-1}$  w soli (tTTF-I)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> przypisano drganiu  $\nu_{B2}$  molekuł z ładunkiem +0.5e. Pasma, które w przypadku soli

$(tTTF-I)ClO_4 \cdot (CH_2Cl_2)$  oznaczono jako  $\nu_{B1}^{+1}$ , w widmie soli  $(tTTF-I)_2ClO_4$  prawdopodobnie znajduje się w tle pasma  $\nu_{B2}^{+1}$ .

Widma Ramana pokazują, że sól  $(tTTF-I)_2ClO_4$  w temperaturze pokojowej jest w stanie z nierównomiernym rozkładem ładunku; część molekuł  $tTTF-I$  jest w pełni zjonizowana [61]. Można jednak przypuszczać, że w strukturze krystalicznej tego materiału w temperaturze pokojowej występują przede wszystkim molekuły z ładunkiem  $+0.5e$ , tak jak sugerują to dane strukturalne [66].



Rysunek 4.40: Spolaryzowane widma przewodnictwa optycznego soli  $(tTTF-I)_2ClO_4$  w zakresie drgań wewnątrzcząsteczkowych (a), teoretyczne widma IR obliczone przy pomocy metody DFT dla molekuł  $tTTF-I^{+1}$  i  $tTTF-I^0$  (b).

Rysunek 4.40a pokazuje widma przewodnictwa optycznego soli (tTTF-I)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> dla T = 293 K w zakresie drgań wewnątrzcząsteczkowych. W polaryzacji E||b widmo zdominowane jest przez dwa silnie pasma przy częstościach 1074 i 1207 cm<sup>-1</sup>. Pasma 1074 cm<sup>-1</sup> przypisano drganiu rozciągającemu molekule ClO<sub>4</sub> [100]. Natomiast szerokie pasmo 1207 cm<sup>-1</sup> przypisano drganiu rozciągającemu środkowego wiązania podwójnego C=C molekule tTTF-I, które oznaczono tutaj jako  $\nu_3$ . Pasma te obserwowane jest w widmie IR w wyniku sprzężenia drgania  $\nu_3$  z przeniesieniem ładunku, które zarówno w warstwie I jak i warstwie II jest największe wzdłuż osi *b*. Pozostałe pasma oscylacyjne obserwowane w widmie przewodnictwa optycznego w temperaturze pokojowej związane są z drganiami rozciągającymi pojedynczych wiązań C-S, drganiami deformacyjnymi grup CH<sub>2</sub> oraz drganiami anionu. W polaryzacji E||a analogiczne pasma oscylacyjne są znacznie słabsze. Teoretyczne widmo IR obliczone przy pomocy metody DFT dla tTTF-I z ładunkiem +1e i 0, które wykorzystano w analizie pasm oscylacyjnych w soli (tTTF-I)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> pokazano na rysunku 4.38b. Szczegóły przypisania pasm oscylacyjnych obserwowanych w widmach przewodnictwa optycznego oraz w widmach Ramana zamieszczono w tabeli 4.8.

**Widma Ramana** Własności elektronowe soli (tTTF-I)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> są prawdopodobnie związane z obecnością stanu z uporządkowaniem ładunku [66]. W celu wyznaczenia ładunku na molekułach w fazie metalicznej i w fazie izolatora, przeprowadzono badania widm Ramana w temperaturach powyżej i poniżej przejścia fazowego M-I. Widma Ramana różnych próbek różniły się stosunkiem intensywności pasm w zakresie drgań rozciągających wiązań podwójnych C=C, jednak wszystkie otrzymane widma posiadały cechy wspólne; szczegóły opisu zamieszczono poniżej. Rysunek 4.41 pokazuje widma Ramana soli (tTTF-I)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> dla E||a zmierzone dla dwóch wybranych kryształów (a) i (b) w zakresie temperatur 8 - 293 K. W przypadku pierwszego kryształu pomiar przeprowadzono w temperaturach 8, 90 i 293 K (Rys. 4.41a). Pasma związane z drganiami  $\nu_3^{+1}$ ,  $\nu_{27}^{+1}$  i  $\nu_2^{+1}$ , które pojawiają się przy częstościach odpowiednio 1412, 1469 i 1537 cm<sup>-1</sup> w temperaturze pokojowej, przy obniżaniu temperatury zmniejszają swoją intensywność. Zanikowi pasm drgań molekule w pełni zjonizowanych towarzyszy wzrost intensywności pasm  $\nu_3$  i  $\nu_{27}$  przy częstościach 1473 i 1508 cm<sup>-1</sup> związanych z drganiami molekule tTTF-I o ładunku +0.5e.

W przypadku widm Ramana drugiego kryształu (Rys. 4.41b), pomiar przeprowadzono dla większej liczby temperatur. Przy obniżaniu temperatury, pasma drgań C=C soli (tTTF-I)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> zmieniają się w sposób podobny jak widmie pierwszego kryształu. Trzy najsilniejsze pasma obserwowane w temperaturze pokojowej związane są z drganiami  $\nu_3^{+1}$ ,  $\nu_{27}^{+1}$  i  $\nu_2^{+1}$ . Wraz z obniżaniem temperatury, pasma te stają

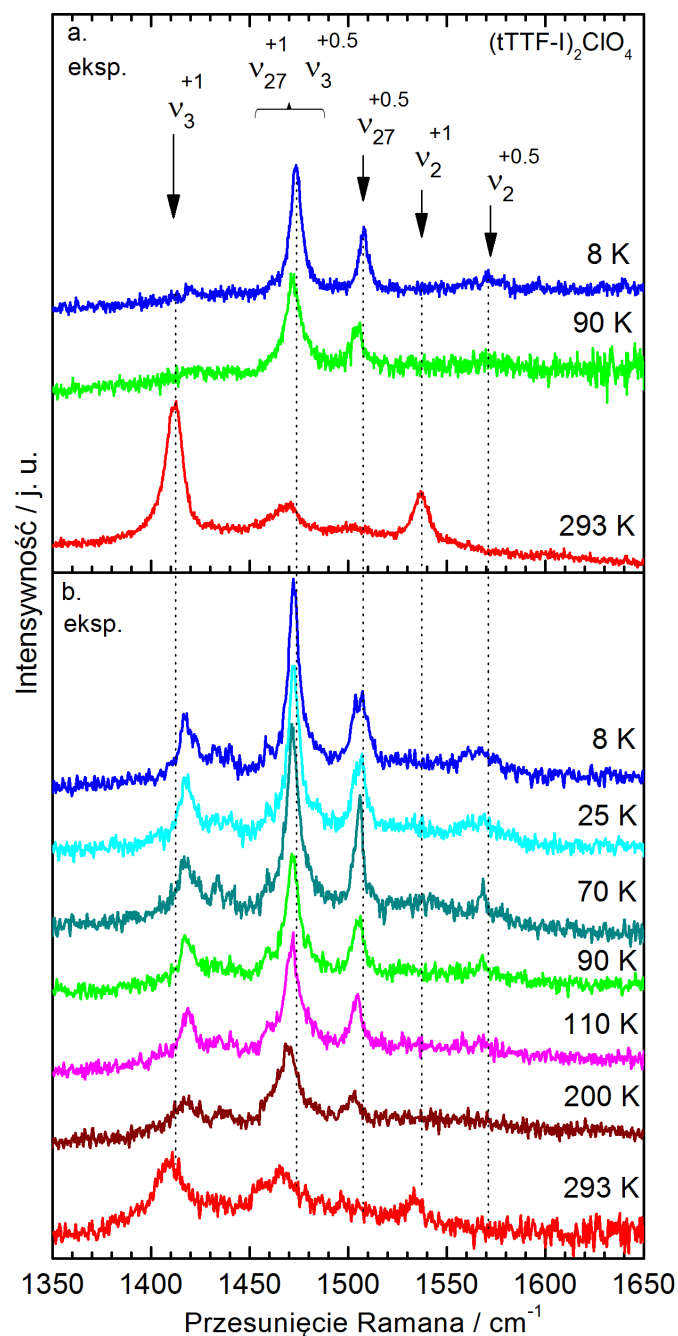
Tabela 4.8: Mody normalne obserwowane w widmach IR oraz Ramana soli (tTTF-I)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> oraz (tTTF-I)ClO<sub>4</sub>·(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (ozn. jako sól 1:1) w temperaturze pokojowej.

| Częstość / cm <sup>-1</sup>            |          |         |           |        | Teoria               |                     | Opis   |
|--|----------|---------|-----------|--------|----------------------|---------------------|--|
| Eksperyment*                           |          |         |           |        | Teoria               |                     |  |
| (tTTF-I) <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub> |          | sól 1:1 |           |        | tTTF-I <sup>+1</sup> | tTTF-I <sup>0</sup> |  |
| Przewod. opt.                          |          | Raman   | Absorpcja | Raman  |                      |                     |  |
| E  b                                   | E  a     | E  a    | E  a      | E  a   |                      |                     |  |
| -                                      | -        | 195w    | -         | 201w   | 277                  | 269                 | def.   |
| -                                      | -        | -       | -         | 314w   | 258                  | 251                 | def.   |
| -                                      | -        | -       | -         | 462w   | 417                  | 393                 | $\nu_{B1}^{+1}$                                  |
| -                                      | -        | 486w    | -         | -      | -                    | -                   | $\nu_{B2}^{+0.5}$                                |
| -                                      | -        | 501vs   | -         | 503vs  | 450                  | 423                 | $\nu_{B2}^{+1}$                                  |
| -                                      | -        | 506vs   | -         | 511vs  | 466                  | 451                 | $\nu_{B3}^{+1}$                                  |
| -                                      | -        | 520vw   | -         | 538vw  | -                    | -                   | anion  |
| -                                      | -        | 589w    | -         | -      | -                    | -                   | anion  |
| 640vw                                  | -        | 645w    | -         | -      | 688                  | 682                 | C-S, C-I roz.                                    |
| -                                      | -        | 697vw   | -         | -      | 731                  | 682                 | C-S roz.   |
| -                                      | -        | -       | -         | 718w   | 646                  | 656                 | CH <sub>2</sub> wah.                             |
| 779w                                   | -        | -       | -         | -      | 811                  | 790                 | $\delta_{CH}$ oop.                               |
| -                                      | -        | 795vw   | -         | 796vw  | 787                  | 792                 | C-C roz., CH <sub>2</sub> wah.                   |
| 797w                                   | -        | 817vw   | -         | 818vw  | 822                  | 812                 | $\nu_{CS1}$                                      |
| 872vw                                  | -        | -       | -         | -      | 832                  | 824                 | C-S, C-I, C-C roz.                               |
| -                                      | -        | 934vw   | -         | -      | -                    | -                   | anion  |
| -                                      | -        | 971vw   | -         | -      | -                    | -                   | $2 \times \nu_{B2}^{+0.5}$                       |
| 996vw                                  | -        | 1006m   | -         | -      | -                    | -                   | $2 \times \nu_{B2}^{+1}, 2 \times \nu_{B3}^{+1}$ |
| -                                      | -        | -       | -         | 1016w  | -                    | -                   | $\nu_{B2}^{+1}$                                  |
| -                                      | -        | 1048vw  | -         | -      | 1021                 | 1027                | CH <sub>2</sub> wah.                             |
| 1008vw                                 | -        | -       | -         | -      | 1041                 | 1051                | $\nu_{CS2}$                                      |
| 1075s                                  | 1079w    | -       | -         | -      | -                    | -                   | anion  |
| -                                      | -        | 1101vw  | -         | 1104vw | -                    | -                   | anion  |
| -                                      | 1202vw   | 1206vw  | -         | -      | 1197                 | 1193                | C-H zg.  |
| 1209vw                                 | -        | -       | -         | -      | 1207                 | 1201                | CH <sub>2</sub> skr.                             |
| -                                      | -        | -       | -         | -      | 1218                 | 1214                | CH <sub>2</sub> skr.                             |
| 1293vw                                 | -        | -       | -         | -      | 1280                 | 1280                | CH <sub>2</sub> wach.                            |
| 1210vs,br                              | 1310w,br | 1412vs  | 1348w,br  | 1405s  | 1435                 | 1608                | $\nu_3^{+1}$                                     |
| -                                      | -        | -       | -         | -      | 1457                 | 1475                | CH <sub>2</sub> n.                               |
| -                                      | -        | ≈1470sh | -         | -      | -                    | -                   | $\nu_3^{+0.5}$                                   |
| -                                      | -        | -       | -         | -      | 1470                 | 1484                | CH <sub>2</sub> n.                               |
| -                                      | -        | -       | -         | -      | 1488                 | 1496                | CH <sub>2</sub> n.                               |
| -                                      | -        | 1469m   | 1477w     | 1478m  | 1504                 | 1569                | $\nu_{27}^{+1}$                                  |
| -                                      | -        | 1500vw  | -         | -      | -                    | -                   | $\nu_{27}^{+0.5}$                                |
| -                                      | -        | 1537m   | 1521vw    | 1524m  | 1544                 | 1640                | $\nu_2^{+1}$                                     |

\* Intensywność pasm: vs, bardzo silne; s, silne; m, średnie; w, słabe; vw, bardzo słabe.

Charakterystyka pasm: br, szerokie; sh, znajdujące się na zboczach sąsiedniego pasma o większej intensywności.

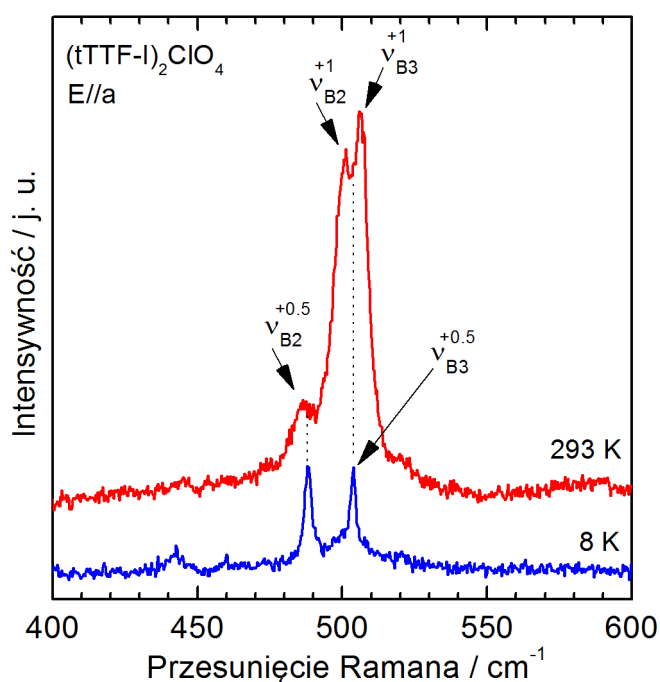
Charakterystyka drgań: roz., rozciągające; zg., zginające; wah., wahadłowe; wach., wachlarzowe; skr., skręcające; n., nożycowe; def., deformacyjne pierścienia.; oop., poza płaszczyznowe



Rysunek 4.41: Widma Ramana soli  $(tTTF-I)_2ClO_4$  dla  $E||a$  w zakresie drgań wiązań C=C zmierzone dla dwóch różnych kryształów odpowiednio w panelach (a) i (b). [?, PubClO4] Reprinted (figure) with permission from *Inter-layer charge disproportionation in the dual-layer organic metal  $(tTTF-I)_2ClO_4$  with unsymmetrical  $I \cdots O$  halogen bond interactions*, K.-S. Shin, O. Jeannin, M. Brezgunova, S. Dahaoui, E. Aubert, E. Espinosa, P. Auban-Senzier, R. Świetlik, A. Frąckowiak, M. Fourmigué, *Dalton. Trans.* **2014**, *43*, 5280. Copyright (2021) by The Royal Society of Chemistry.

się coraz mniej widoczne w porównaniu z pasmami  $\nu_3$  i  $\nu_{27}$  przy częstościach 1472

i  $1506\text{ cm}^{-1}$  związanymi z drganiami molekuł tTTF-I z ładunkiem  $+0.5e$ , które to pasma dominują w niskiej temperaturze. Kontury pasm są poszerzone w całym zakresie temperatur, co świadczy o obecności fluktuacji ładunkowych w tym materiale. Fluktuacjom ładunku w soli  $(\text{tTTF-I})_2\text{ClO}_4$  może sprzyjać nieporządek orientacyjny w warstwie anionowej [66]. W widmie Ramana dla pierwszego kryształu (Rys. 4.41a), obserwuje się wyraźniejsze zmiany niż w przypadku drugiego kryształu (Rys. 4.41b), co świadczyć może o pewnej różnicy w stopniu uporządkowania ładunku dla różnych kryształów.



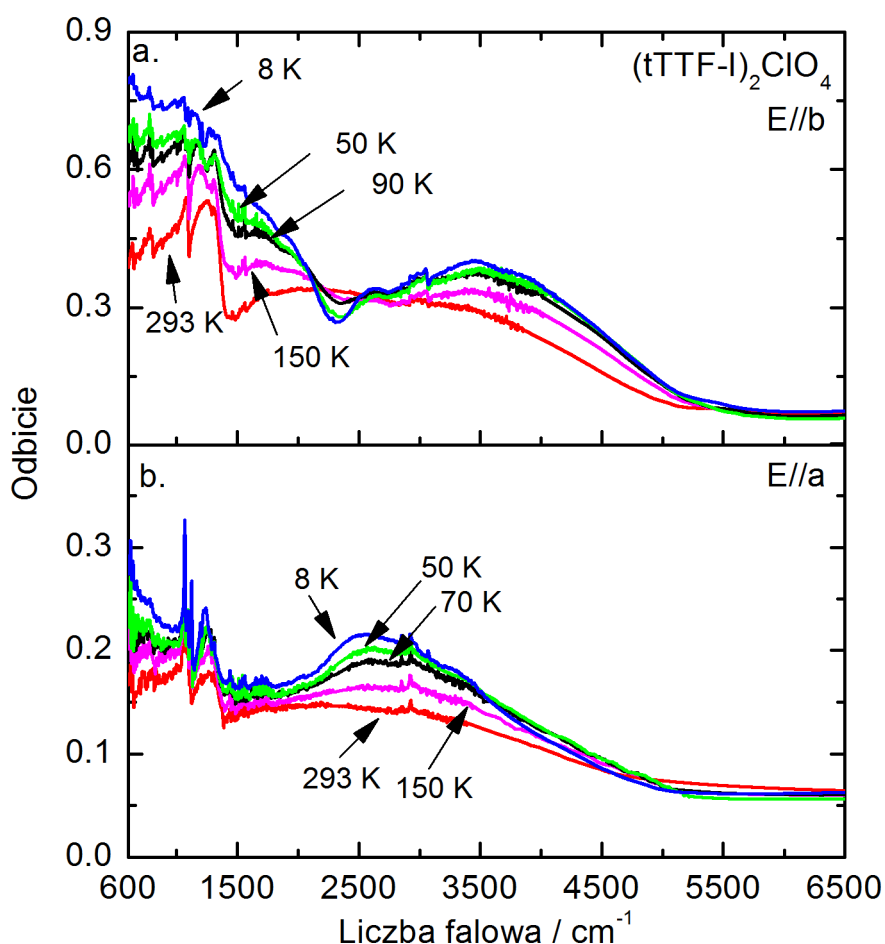
Rysunek 4.42: Widma Ramana soli  $(\text{tTTF-I})_2\text{ClO}_4$  w zakresie drgań wiązań C-S powyżej (293 K) i poniżej (8 K) temperatury przejścia fazowego M-I.

Na rysunku 4.42 pokazano widma Ramana soli  $(\text{tTTF-I})_2\text{ClO}_4$  dla  $E//a$  w zakresie drgań rozciągających wiązań C-S-C pierścieni, w temperaturach 8 i 293 K. Silny dublet pasm  $\nu_{B2}^{+1}$  i  $\nu_{B3}^{+1}$  przy częstościach 501 i  $506\text{ cm}^{-1}$  w 293 K, poniżej temperatury przejścia fazowego przyjmuje postać pojedynczego pasma przy częstości  $504\text{ cm}^{-1}$ . Pasma  $\nu_{B2}^{+0.5}$  w temperaturze pokojowej obserwowane jest przy częstości  $486\text{ cm}^{-1}$ , a w temperaturze 8 K - przy częstości  $488\text{ cm}^{-1}$ . Największą aktywność ramanowską w teoretycznym widmie Ramana, obliczonym dla molekuly  $\text{tTTF-I}^{+1}$ , posiada drganie  $\nu_{B2}$  (Rys. 4.38b). Można więc przypuszczać, że pasmo  $488\text{ cm}^{-1}$  w temperaturze 8 K związane jest głównie z drganiami  $\nu_{B2}$  molekuł tTTF-I z ładunkiem  $+0.5e$ , a pasmo  $504\text{ cm}^{-1}$  - z drganiem  $\nu_{B3}^{+0.5}$ .

Widma Ramana soli  $(\text{tTTF-I})_2\text{ClO}_4$  pokazują jednoznacznie, że w fazie meta-



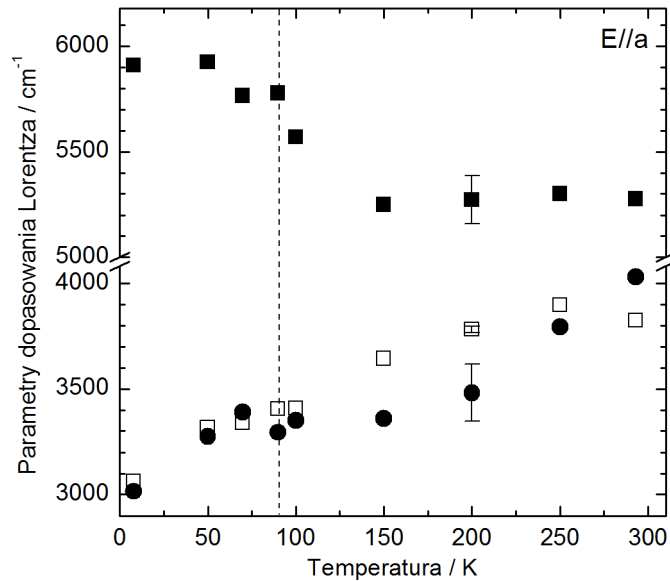
licznej w temperaturze pokojowej rozkład ładunku jest nierównomierny, to znacząco występują molekuly donora o ładunkach  $+1e$ ,  $+0.5e$  i  $0$  (Rys. 4.41). Podczas obniżania temperatury w widmach Ramana rozkład ładunku staje się w przybliżeniu równomierny z molekułami tTTF-I o ładunku  $+0.5e$  w 8 K. Tego typu uporządkowania ładunkowego, jakie występuje w soli  $(\text{tTTF-I})_2\text{ClO}_4$ , z równomiernym rozkładem ładunku na molekułach w niskiej temperaturze oraz z nierównomiernym rozkładem ładunku i znacznymi fluktuacjami ładunku w temperaturze pokojowej, nie zaobserwowano wcześniej w przewodnikach organicznych. Prawdopodobnie wiąże się ono z obecnością w strukturze soli  $(\text{tTTF-I})_2\text{ClO}_4$  anionów  $\text{ClO}_4$ , które wykazują nieporządek orientacyjny. Ze względu na wiązania halogenowe pomiędzy tTTF-I a  $\text{ClO}_4$ , nieporządek - większy w temperaturze pokojowej - może wpływać na stabilizację określonego rozkładu ładunku w tym materiale.



Rysunek 4.43: Widma odbiciowe soli  $(\text{tTTF-I})_2\text{ClO}_4$  w polaryzacjach E||b (a) i E||a (b) dla kilku wybranych temperatur.

**Widma w podczerwieni** W części tej przeprowadzono dyskusję przejścia fazowego metal-izolator w soli  $(tTTF-I)_2ClO_4$  na podstawie widm w podczerwieni w zakresie temperatur 8 - 293 K. Podobnie jak dla widm Ramana, widma przewodnictwa optycznego soli  $(tTTF-I)_2ClO_4$  różniły się nieznacznie dla różnych kryształów; różnice te dotyczyły głównie wysokości tła elektronowego w zakresie 600 - 3000  $cm^{-1}$ , tym niemniej jakościowe zmiany widm przy obniżaniu temperatury były bardzo podobne.

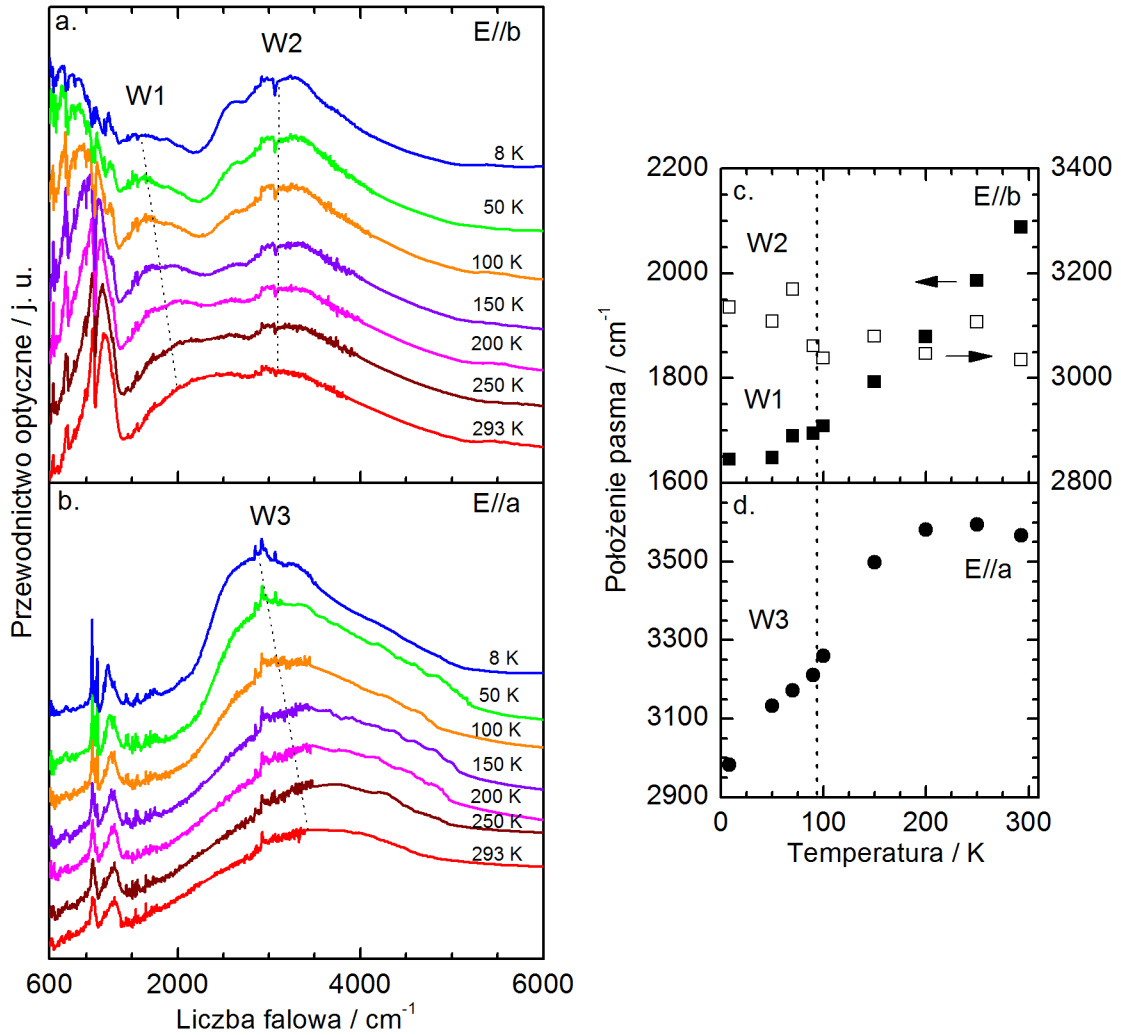
Rysunek 4.43 pokazuje widma odbiciowe soli  $(tTTF-I)_2ClO_4$  w polaryzacjach  $E||b$  (a) oraz  $E||a$  (b) dla kilku wybranych temperatur. Przy obniżaniu temperatury, w zakresie niskich częstotliwości odbicie wzrasta od wartości 0.4 w 293 K do 0.8 w 8 K dla  $E||b$ , a w polaryzacji  $E||a$  - odpowiednio od wartości 0.15 do 0.3. W widmie spolaryzowanym wzdłuż osi  $b$ , w obszarze przejścia fazowego (90 K) następuje zmiana charakteru odbicia w zakresie niskich częstotliwości; obserwujemy zanikanie pasm wibronowych przy jednoczesnym wzroście tła elektronowego. W polaryzacji  $E||a$ , pasma wibronowe obserwowane są w całym zakresie temperatur.



Rysunek 4.44: Parametry modelu Lorentza uzyskane z modelowania widm odbiciowych soli  $(tTTF-I)_2ClO_4$  w polaryzacji  $E||a$  w zależności od temperatury [ $\blacksquare$  - siła oscylatora Lorentza ( $\omega_{pL}$ ),  $\bullet$  - stała rozpraszania ( $\gamma$ ),  $\square$  - częstość własna oscylatora ( $\omega_0$ )]. Niepewność dopasowania widm odbiciowych przedstawiają prostokąty błędów w  $T = 200$  K.

Widma odbiciowe soli  $(tTTF-I)_2ClO_4$  w kierunku  $a$  dopasowano przy pomocy modelu Lorentza. Rysunek 4.44 pokazuje parametry tego modelu, które opisują elektronowe przejście międzypasmowe. Wskaźnikiem obecności przejścia fazowego w tym materiale jest przede wszystkim zmiana siły oscylatora Lorentza  $\omega_{pL}$  poniżej 150 K.

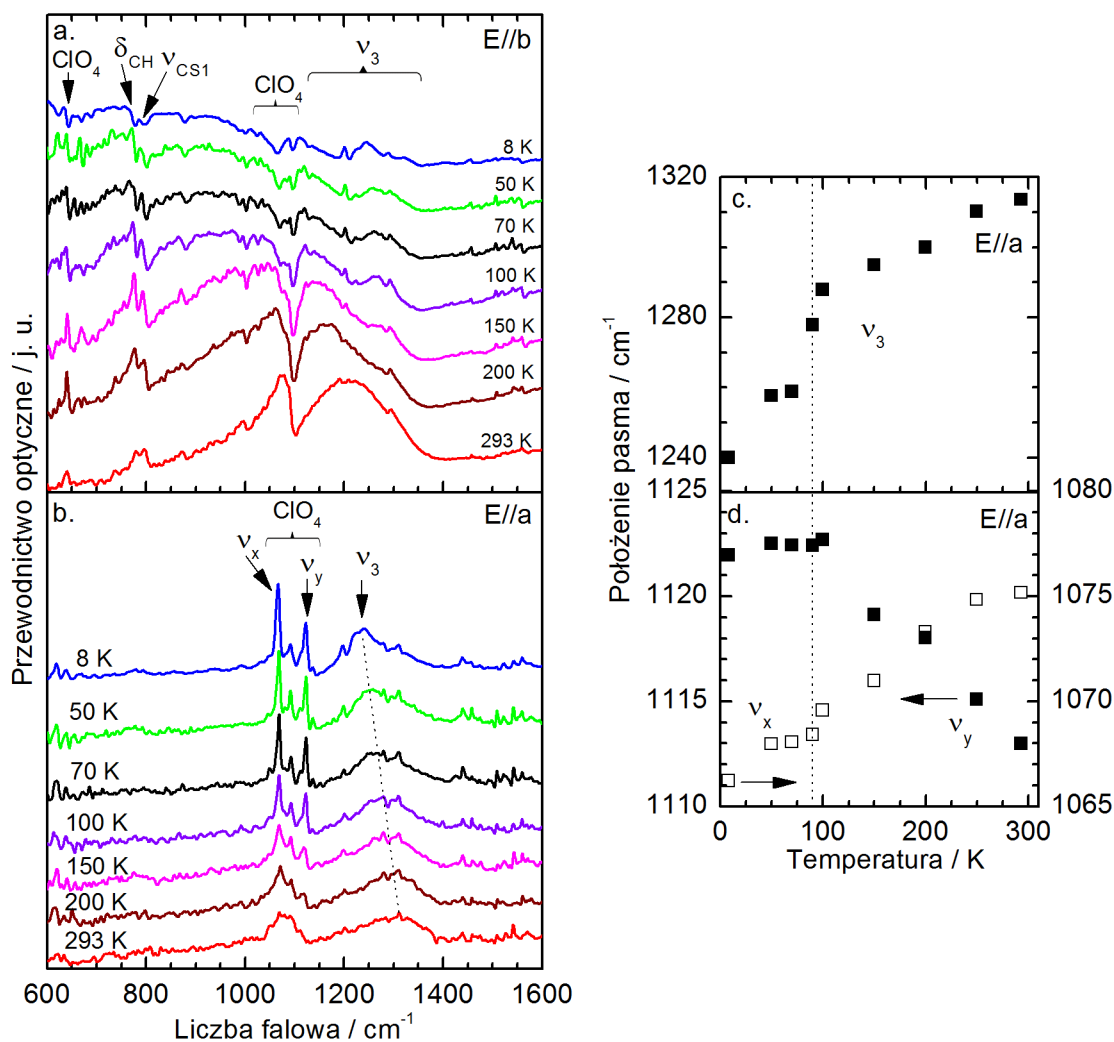
W zakresie temperatur 150 - 293 K,  $\omega_{pL}$  jest w przybliżeniu równa  $5250 \text{ cm}^{-1}$ , a w najniższej temperaturze  $\approx 5900 \text{ cm}^{-1}$ . Charakter zależności  $\omega_{pL}$  od temperatury wskazuje, że przejście fazowe metal-izolator w soli  $(\text{tTTF-I})_2\text{ClO}_4$  następuje stopniowo w dość szerokim zakresie temperatur. Pozostałe parametry modelu Lorentza, to znaczy stała rozpraszania nośników ładunku  $\gamma$  jak i częstość własna oscylatora Lorentza  $\omega_0$ , przy obniżaniu temperatury stopniowo zmniejszają swoje wartości.



Rysunek 4.45: Widma przewodnictwa optycznego soli  $(\text{tTTF-I})_2\text{ClO}_4$  w polaryzacjach E//b (a) i E//a (b) oraz położenia składowych pasm elektronowych w polaryzacjach E//b (c) i E//a (d) w zależności od temperatury.

Rysunek 4.45a szczegółowo przedstawia zmiany w widmach przewodnictwa optycznego soli  $(\text{tTTF-I})_2\text{ClO}_4$  w polaryzacji E//b podczas obniżania temperatury. Przy pomocy programu PeakFit, pasmo elektronowe przy częstości około  $2700 \text{ cm}^{-1}$  rozłożono na dwie składowe, W1 i W2 (Rys. 4.45a). Przy obniżaniu temperatury, składowa W1 pasma elektronowego przesuwają się w stronę niższych częstości, przy czym

przesunięcie następuje głównie w zakresie temperatur 100 - 293 K. Składowa W2, w przybliżeniu nie zmienia swojego położenia w całym zakresie temperatur (Rys. 4.45c). Położenie składowej W1 wykazuje przy tym korelację z temperaturą przejścia fazowego M-I (Rys. 4.45c). Zmiany w widmie przewodnictwa optycznego soli (tTTF-I)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> w polaryzacji E||b prawdopodobnie związane są z modyfikacją oddziaływań wzdłuż tego kierunku. Widma przewodnictwa optycznego w tej polaryzacji, ze względu na porównywalne wartości oddziaływań międzymolekularnych w warstwach I i II wzdłuż osi *b*, stanowią superpozycję odpowiedzi optycznej od obu tych warstw. Z danych strukturalnych wynika, że najsilniejsze oddziaływania międzymolekularne wzdłuż osi *b* w temperaturze pokojowej posiadają ten sam rząd wielkości, zarówno w dimerach w warstwie I jak i w prawie jednorodnych kolumnach w warstwie II [66]. Podczas obniżania temperatury, oddziaływania międzydimerowe wzdłuż osi *b* w kwazidwuwymiarowej warstwie I około 100 K słabną i w niskiej temperaturze warstwa staje się kwazijednowymiarowa z dominującymi oddziaływaniami wzdłuż osi *a* [66]. Składowa W1 pasma elektronowego może być związana z przejściami wewnątrz dimerów tTTF-I, natomiast składowa W2 - z przejściami międzydimerowymi w warstwach I i II. W warstwie II, oddziaływania pomiędzy stosami są zaniedbywane małe [66], zatem widma przewodnictwa optycznego soli (tTTF-I)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> wzdłuż osi *a*, które pokazano na rysunku 4.45b, dostarczają nam głównie informacji o zmianach elektronowych w warstwie I. Przy obniżaniu temperatury, pasmo elektronowe, oznaczone jako W3, przesuwa się w stronę niższych częstotliwości (Rys. 4.45d), a jego intensywność wzrasta. Parametry tego właśnie pasma wyznaczono wcześniej przy pomocy modelu Lorentza (patrz rys. 4.44).



Rysunek 4.46: Widma przewodnictwa optycznego soli  $(tTTF-I)_2ClO_4$  w zakresie drgań wewnątrzcząsteczkowych w polaryzacjach E||b (a) i E||a (b) oraz położenia pasm  $\nu_3$  (c) i  $\nu_{CS2}$  (d) w zależności od temperatury w polaryzacji E||a.

Przewodnictwo optyczne soli  $(tTTF-I)_2ClO_4$  w zakresie drgań wewnątrzcząsteczkowych w polaryzacjach E||b i E||a, dla wybranych temperatur z zakresu 8 - 293 K, pokazano na rysunkach 4.46a i b. W przypadku pasm oscylacyjnych zmiany w widmach IR przy obniżaniu temperatury obserwuje się zarówno wzdłuż osi *b* jak i *a*. W polaryzacji E||b, szerokie pasmo  $\nu_3$ , przy częstotliwości  $\approx 1210\text{ cm}^{-1}$ , stopniowo zmienia swój kształt wraz ze zmieniającym się charakterem przewodnictwa optycznego (Rys. 4.46a). Drganie  $\nu_3$  w solach BEDT-TTF posiada dużą stałą sprzężenia *emv* i jest bardzo czułe zarówno na zmiany strukturalne jak i zmiany struktury elektronowej [84]. Struktura elektronowa w warstwie II soli  $(tTTF-I)_2ClO_4$  nie ulega zmianie przy obniżaniu temperatury [66]. Zatem zmiany związane z pasmem  $\nu_3$  przy obniżaniu temperatury (Rys. 4.46a) przypisujemy modyfikacji struktury elektronowej, w tym

wartości całek przeskoku  $t$  w warstwie I. W polaryzacji  $E||a$  dla  $T = 293$  K, pasmo  $\nu_3$  przy częstotliwości  $\approx 1310$   $\text{cm}^{-1}$  jest stosunkowo słabe i poszerzone (Rys. 4.46b). Pasma to pojawia się w tej polaryzacji w wyniku sprzężenia drgania  $\nu_3$  z przeniesieniem ładunku wzdłuż osi  $a$  w warstwie I (Rys. 4.46b). Przy obniżaniu temperatury, pasmo  $\nu_3$  przesuwa się w stronę niższych częstotliwości o około  $70$   $\text{cm}^{-1}$ , przy czym zmiana ta koreluje z temperaturą przejścia fazowego metal-izolator (Rys. 4.46c). Przesunięcie prawdopodobnie jest związane z podobnym przesunięciem pasma elektronowego W3 w tej polaryzacji (Rys. 4.45b).

Drgania molekuly  $\text{ClO}_4$  ujawniają się w widmach IR soli  $(\text{tTTF-I})_2\text{ClO}_4$  jako stosunkowo silne pasma w okolicach  $1100$   $\text{cm}^{-1}$  (Rys. 4.46a i b). Pasma  $1075$   $\text{cm}^{-1}$  w polaryzacji  $E||b$  przy obniżaniu temperatury stopniowo zanika wraz ze wzrostem tła elektronowego w zakresie niskich częstotliwości (Rys. 4.46a). W temperaturze  $8$  K, drganie molekuly  $\text{ClO}_4$  widoczne jest w postaci wąskich pasm o małej intensywności znajdujących się na zboczu wyrastającego pasma elektronowego. Natomiast w polaryzacji  $E||a$ , przy obniżaniu temperatury, z szerokiego pasma przy częstotliwości  $\approx 1080$   $\text{cm}^{-1}$  wyrastają trzy, stosunkowo wąskie składowe. Dwie najsilniejsze składowe przy częstotliwościach  $1066$  i  $1122$   $\text{cm}^{-1}$  w  $8$  K oznaczono jako  $\nu_x$  i  $\nu_y$ . Przy obniżaniu temperatury, pasmo  $\nu_x$  przesuwa się stopniowo w stronę niższych częstotliwości, w całym zakresie temperatur (Rys. 4.46d). Zmiana położenia pasma  $\nu_y$  przebiega w stronę wyższych częstotliwości i stabilizuje się poniżej temperatury  $100$  K.

W widmie przewodnictwa optycznego soli  $(\text{tTTF-I})_2\text{ClO}_4$  dla  $E||b$ , pasma przy częstotliwościach  $779$  i  $797$   $\text{cm}^{-1}$  związane są odpowiednio z drganiem pozapłaszczyznowym wiązania C-H,  $\delta_{\text{CH}}$ , oraz z drganiem rozciągającym wiązania S-C-I,  $\nu_{\text{CS1}}$  (Rys. 4.46a). W zakresie temperatur  $150 - 293$  K drgania te występują w postaci dubletu pasm, który stopniowo zmienia swój kształt wraz z obniżaniem temperatury, przyjmując w  $8$  K profil charakterystyczny dla rezonansu typu Fano, z parametrem Fano  $q = 0$  [83].

**Podsumowanie** Sól  $(\text{tTTF-I})_2\text{ClO}_4$  podczas obniżania temperatury doznaje przejścia fazowego metal-izolator. Zarówno widma Ramana jak i widma w podczerwieni pokazują, że w soli  $(\text{tTTF-I})_2\text{ClO}_4$  przejście to zachodzi w dość szerokim zakresie temperatur, od  $90$  do  $150$  K, zgodnym z wynikami badań przewodnictwa elektrycznego (patrz rys. 2.12) [66]. Przy obniżaniu temperatury, rozkład ładunku z nierównomiernego w temperaturze pokojowej  $(+1e, +0.5e, 0)$ , z silnymi fluktuacjami rozkładu ładunku, zmienia się w równomierny w temperaturze najniższej  $(+0.5e)$ . Widma w podczerwieni pokazują, że przejście fazowe w soli  $(\text{tTTF-I})_2\text{ClO}_4$  związane jest ze zmianami strukturalnymi w podsieci donorowej, zachodzącymi podczas obniża-

nia temperatury. Obliczenia struktury pasmowej, które przeprowadzono osobno dla dwóch krystalograficznie niezależnych warstw molekuł tTTF-I, sugerują, że w soli  $(\text{tTTF-I})_2\text{ClO}_4$  powinien wystąpić międzywarstwowy przepływ ładunku  $\approx +0.1e$ , co prowadzić może do pojawienia się międzywarstwowego uporządkowania ładunkowego [66]. Wyniki badań spektroskopowych pokazują, że w soli  $(\text{tTTF-I})_2\text{ClO}_4$  obecne jest międzywarstwowe uporządkowanie ładunku zachodzące przy współudziale wiązań halogenowych C-I $\cdots$ O-Cl. Jednocześnie potwierdzono, że istotny jest nieporządek w warstwie anionowej w zakresie wysokich temperatur, który może przyczynić się do fluktuacji rozkładu ładunku.

# Rozdział 5

## Podsumowanie

W ramach niniejszej rozprawy doktorskiej przeprowadzono badania spektroskopowe lokalizacji ładunku w nowych niskowymiarowych przewodnikach organicznych z wiązaniami wodorowymi lub halogenowymi. Zbadano następujące materiały:

- $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(NBS)·4H<sub>2</sub>O i  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(ABS)·4H<sub>2</sub>O, w których warstwy donorowe oddziałują z warstwami akceptorowymi przy pomocy wiązań wodorowych,
- (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQ, (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQF i (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQF<sub>2</sub>, w których warstwy molekuł, składające się ze stosów o naprzemiennie ułożonych molekułach donora i akceptora, oddziałują przy pomocy wiązań halogenowych,
- (tTTF-I)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> i (tTTF-I)ClO<sub>4</sub>·(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), w których warstwy donorowe oddziałują z warstwami akceptorowymi przy pomocy wiązań halogenowych.

Celem prowadzonych badań było w między innymi uzyskanie nowych danych dotyczących natury przejść fazowych w trzech solach:  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(ABS)·4H<sub>2</sub>O, (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQF oraz (tTTF-I)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>. Badania widm Ramana oraz widm w podczerwieni w zakresie temperatur 8 - 293 K umożliwiły określenie rozkładu ładunku na molekułach we wszystkich badanych materiałach. Analiza uzyskanych wyników pozwoliła na sformułowanie następujących wniosków:

- Sól  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(NBS)·4H<sub>2</sub>O jest półprzewodnikiem o kwazidwuwymiarowym przewodnictwie. Materiał ten charakteryzuje się nierównomiernym rozkładem ładunku na molekułach BEDT-TTF, +0.8e oraz +0.2e w całym zakresie temperatur. Stwierdzono, że ładunek w tym materiale jest silnie zlokalizowany.
- Kwazidwuwymiarowa sól  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(ABS)·4H<sub>2</sub>O doznaje przejścia fazowego metal-izolator w 85 K, związanego z uporządkowaniem ładunku. Przy



obniżaniu temperatury, rozkład ładunku na molekułach z równomiernego w temperaturze pokojowej staje się nierównomierny w zakresie niskich temperatur. W 8 K molekuły BEDT-TTF posiadają ładunek w przybliżeniu równy  $+0.7e$  i  $+0.3e$ . Kształt pasm oscylacyjnych obserwowanych w widmach Ramana i w widmach w podczerwieni, które są wskaźnikami ładunku na molekułach wskazuje, że w soli  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(ABS)·4H<sub>2</sub>O silne fluktuacje ładunku są obecne w całym zakresie temperatur. Zarówno pasma oscylacyjne związane z wodą strukturalną w warstwie anionowej jak i pasma grup etylenowych molekuły BEDT-TTF przesuwają się w stronę wyższych częstości przy obniżaniu temperatury w obszarze przejścia fazowego. Świadczy to o znaczącym wzmocnieniu wiązań wodorowych, odpowiednio w warstwie anionowej pomiędzy molekułami wody strukturalnej oraz pomiędzy warstwami donora i akceptora (wiązanie wodorowe pomiędzy BEDT-TTF a ABS). Tego rodzaju zależność sugeruje istotny wkład wiązań wodorowych w stabilizację stanu podstawowego z uporządkowaniem ładunku w soli  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(ABS)·4H<sub>2</sub>O.

- Stopień jonizacji molekuł w kompleksie neutralnym (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQ nie ulega zmianie przy obniżaniu temperatury. Obecność silnych pasm w widmach Ramana przypisanych molekułom w pełni zjonizowanym dowodzi, że istnieje niewielkie przeniesienie ładunku między donorami i akceptorami, które nie wykazuje istotnych zmian w funkcji temperatury. Jednak w widmach w podczerwieni nie zaobserwowano pasma przeniesienia ładunku.
- Sól (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQF<sub>2</sub> jest w pełni zjonizowana w całym zakresie temperatur. Przeniesienie ładunku w tym materiale występuje zarówno wzdłuż stosów molekuł jak i między stosami.
- Sól (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQF doznaje przejścia z fazy neutralnej do fazy jonowej (NIT) przy obniżaniu temperatury. Analiza pasm oscylacyjnych wskazuje, że przejście fazowe NIT w okolicy 100 K jest ciągle i prawdopodobnie związane z dystorsją struktury krystalicznej. Widma w podczerwieni pokazały, że przeniesienie ładunku w soli (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQF obecne jest w dwóch wzajemnie prostopadłych kierunkach, wzdłuż stosów oraz między stosami molekuł. Rozszczepienia niektórych pasm oscylacyjnych donora i akceptora obserwowane w widmach Ramana oraz w widmach w podczerwieni w obszarze przejścia fazowego, związane przede wszystkim ze zmianą jonizacji, mogą również sugerować zmianę charakteru oddziaływań halogenowych donor-akceptor. Prawdopodobnie wzmocnienie tych oddziaływań w zakresie niskich temperatur prowadzi do stabilizacji stanu zjonizowanego oraz dystorsji sieci krystalicznej.

- Widma Ramana soli  $(tTTF-I)ClO_4 \cdot (CH_2Cl_2)$  w temperaturze pokojowej pokazują, że rozkład ładunku na molekułach  $tTTF-I$  jest nierównomierny (+1e i 0).
- Metal organiczny  $(tTTF-I)_2ClO_4$  w temperaturze pokojowej charakteryzuje się nierównomiernym rozkładem ładunku na molekułach  $tTTF-I$  (+1e, +0.5e, 0). Badania widm Ramana oraz widm w podczerwieni pokazały, że przejście fazowe metal-izolator w temperaturze 90 K związane jest ze zmianą rozkładu ładunku na molekułach. Przy obniżaniu temperatury, rozkład ładunku w tym materiale staje się równomierny (+0.5e). Nieporządek orientacyjny  $ClO_4$  w warstwie anionowej za pośrednictwem wiązań halogenowych donor-akceptor przyczynia się do stabilizacji stanu z fluktuacjami rozkładu ładunku w wysokich temperaturach. Wzmocnienie międzywarstwowych oddziaływań halogenowych donor-akceptor w soli  $(tTTF-I)_2ClO_4$  w niskich temperaturach prowadzi do lokalizacji ładunku z równomiernym jego rozkładem na molekułach  $tTTF-I$ . Po raz pierwszy w niskowymiarowym przewodniku organicznym zaobserwowano nierównomierny rozkład ładunku w warstwie przewodzącej w wysokich temperaturach oraz równomierny rozkład ładunku w stanie izolatora poniżej temperatury przejścia fazowego metal-izolator.

Otrzymane wyniki pokazują, że międzywarstwowe wiązania wodorowe lub halogenowe mogą wpływać na lokalizację ładunku i stabilizację stanów podstawowych w niskowymiarowych przewodnikach organicznych. W szczególności, obecność wiązań wodorowych przyczyniać się może do wystąpienia przejścia fazowego metal-izolator związanego z uporządkowaniem ładunku, co pokazano w przypadku soli  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(ABS)·4H<sub>2</sub>O. Obecność oddziaływań halogenowych donor-akceptor przyczynia się do stabilizacji fazy jonowej w soli (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQF. W przypadku soli  $(tTTF-I)_2ClO_4$  pokazano, że wiązania halogenowe donor-akceptor mogą odpowiadać za wystąpienie przejścia fazowego metal-izolator związanego z międzywarstwową lokalizacją ładunku o równomiernym jego rozkładzie. Wzmocnienie oddziaływań między warstwami przewodzącymi poprzez wiązania wodorowe lub halogenowe może więc prowadzić do bardzo ciekawych efektów mających istotny wpływ na własności przewodzące niskowymiarowych soli z przeniesieniem ładunku.

# Podziękowania

Pragnę podziękować:

- promotorowi rozprawy doktorskiej, Panu prof. Romanowi Świetlikowi za możliwość prowadzenia badań nad niskowymiarowymi przewodnikami organicznymi w Zakładzie Kryształów Molekularnych, powierzenie interesującego tematu badań oraz ciekawych materiałów, a także za opiekę naukową i przekazaną wiedzę,
- promotorowi pomocniczemu, dr Iwonie Olejniczak za przekazaną wiedzę i okazaną pomoc,
- kolegom i koleżankom z Zakładu Kryształów Molekularnych za stworzenie przyjacielskiej atmosfery,
- rodzicom za okazane wsparcie.

# Spis tabel

|     |   |    |
|-----|---|----|
| 2.1 | Typowe rozmiary monokryształów badanych soli. . . . .   | 39 |
| 4.1 | Mody normalne obserwowane w widmach Ramana soli $\delta$ -(BEDT-TTF) <sub>4</sub> (NBS)·4H <sub>2</sub> O w temperaturze pokojowej*. . . . .  | 61 |
| 4.2 | Mody normalne obserwowane w widmach Ramana soli $\delta$ -(BEDT-TTF) <sub>4</sub> (ABS)·4H <sub>2</sub> O w temperaturze pokojowej* [101]. Reprinted (table) with permission from <i>Correlation between Metal-Insulator Transition and Hydrogen-Bonding Network in the Organic Metal <math>\delta</math>-(BEDT-TTF)<sub>4</sub>[2,6-Anthracene-bis(sulfonate)]·(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub></i> , F. Camerel, G. Le Helloc, T. Guizouarn, O. Jeannin, M. Fourmigué, A. Frąckowiak, I. Olejniczak, R. Świetlik, A. Marino, E. Collet, L. Toupet, P. Auban-Senzier, E. Canadell, <i>Cryst. Growth Des.</i> <b>2013</b> , <i>13</i> , 5135. Copyright (2021) American Chemical Society. . . . . | 63 |
| 4.3 | Mody normalne obserwowane w widmie w podczerwieni soli $\delta$ -(BEDT-TTF) <sub>4</sub> (ABS)·4H <sub>2</sub> O w temperaturze pokojowej* [101]. Reprinted (figure) with permission from <i>Metal-insulator phase transition in the <math>\delta</math>-(BEDT-TTF)<sub>4</sub>[2,6-Anthracene-bis(sulfonate)]·4H<sub>2</sub>O</i> , A. Frąckowiak, A. Łapiński, I. Olejniczak, R. Świetlik, D. Neubauer, W. Li, M. Dressel, M. Fourmigué, F. Camerel, <i>Phys. Rev. B</i> <b>2021</b> , <i>104</i> , 184104. Copyright (2021) American Chemical Society. . . . .   | 69 |
| 4.4 | Mody normalne obserwowane w widmie w podczerwieni soli $\delta$ -(BEDT-TTF) <sub>4</sub> (NBS)·4H <sub>2</sub> O w temperaturze pokojowej*. . . . .   | 77 |
| 4.5 | Mody normalne obserwowane w widmach IR oraz Ramana soli (EDT-TTF-I <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> TCNQF w temperaturze pokojowej. . . . .  | 95 |
| 4.6 | Mody normalne obserwowane w widmach IR oraz Ramana soli (EDT-TTF-I <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> TCNQ w temperaturze pokojowej. . . . .   | 96 |
| 4.7 | Mody normalne obserwowane w widmach IR oraz Ramana soli (EDT-TTF-I <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> TCNQF <sub>2</sub> w temperaturze pokojowej. . . . .   | 97 |

|     |  |     |
|-----|--|-----|
| 4.8 | Mody normalne obserwowane w widmach IR oraz Ramana soli (tTTF-I) <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub> oraz (tTTF-I)ClO <sub>4</sub> ·(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) (ozn. jako sól 1:1) w temperaturze pokojowej. . . . . | 116 |
|-----|--|-----|

# Spis rysunków

|     |   |    |
|-----|---|----|
| 1.1 | Przykładowe molekuly tworzące niskowymiarowe przewodniki organiczne. . . . .  | 9  |
| 1.2 | Struktura kolumnowa jednowymiarowych przewodników organicznych na przykładzie soli $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ : (a) płaszczyzna $(a,c)$ - widok w kierunku prostopadłym do osi kolumn, (b) płaszczyzna $(b,c)$ - widok w kierunku równoległym do osi kolumn [13] Reprinted (figure) with permission from (B. Gallois, J. Gaultier, C. Hauw, T.-D. Lamcharfi, A. Filhol, <i>Neutron Low-Temperature (4 and 20 K) and X-ray High-Pressure (<math>6.5 \times 10^2</math> and <math>9.8 \times 10^2</math> MPa) Structures of the Organic Superconductor Di(2,3,6,7-tetramethyl-1,4,5,8-tetraselenafulvalenium) Hexafluorophosphate</i> ,* $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ , Acta Cryst. <b>1986</b> , B42, 564-575, Copyright (2021) by the IUCr Journals). . . . . | 11 |
| 1.3 | Struktura krystaliczna soli TTF-CA zbudowana ze stosów o naprzemiennie ułożonych molekułach donora - tetratiafulwalenu (TTF) i akceptora-chloranilu (CA) [14]. Reprinted from <i>Chemical approach to neutral-ionic valence instability, quantum phase transition, and relaxor ferroelectricity in organic charge-transfer complexes</i> , S. Horiuchi, R. Kumai, Y. Okimoto, Y. Tokura, <i>Chem. Phys.</i> , <b>2006</b> , 325, 78-91, Copyright (2021) with permission from Elsevier. . . . .   | 12 |
| 1.4 | (a) Schemat struktury warstwowej dwuwymiarowych przewodników organicznych oraz (b) struktura krystaliczna soli $\alpha$ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ [15]. Reprinted from <i>Superconducting transition in the dielectric <math>\alpha</math> phase of iodine-doped <math>(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3</math> compound</i> , E. B. Yagubskii, I. F. Shchegolev, V. N. Laukhin, R. P. Shibaeva, E. E. Kostyuchenko, A. G. Khomenko, Yu. V. Sushko, A. V. Zvarykina, <i>Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.</i> , <b>1984</b> , 40, No. 9, 387-389, Copyright (2021) with permission from Russian Academy of Science Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters. . . . .   | 13 |

|     |   |    |
|-----|---|----|
| 1.5 | Wybrane rodzaje uporządkowania molekuł w warstwie donorowej soli BEDT-TTF. Obszar komórki elementarnej oznaczony został kolorem żółtym. Na podstawie [16]. Reprinted from <i>Theoretical Aspects of Charge Ordering in Molecular Conductors</i> , H. Seo, J. Merino, H. Yoshioka, M. Ogata, <i>Journal of the Physical Society of Japan</i> , <b>2006</b> , 75(5), 051009. Copyright (2021) with permission from Journal of the Physical Society of Japan. . . . .  | 14 |
| 1.6 | Schemat struktury krystalicznej Ni(ptdt) <sub>2</sub> ; widok z góry (a), widok z boku (b) [17]. Reprinted (figure) with permission from <i>Origin of the High Electrical Conductivity of Neutral [Ni(ptdt)<sub>2</sub>](ptdt<sup>2-</sup> = propylenedithiotetrathiafulvalenedithiolate): A Route to Neutral Molecular Metal</i> , A. Kobayashi, H. Tanaka, M. Kumasaki, H. Torii, B. Narymbetov, T. Adachi, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , <b>1999</b> , 121, 10763-10771. Copyright (2021) American Chemical Society. . . . .              | 15 |
| 1.7 | (a) W temperaturze pokojowej jednowymiarowy metal posiada jednorodny rozkład ładunku $\rho$ i elektronowe pasmo przewodnictwa, które wypełnione jest do poziomu Fermiego $E_F$ . (b) Przy obniżaniu temperatury w jednowymiarowym układzie pojawia się modulacja gęstości ładunku $\rho$ z okresem $\lambda$ , której towarzyszy dimeryzacja sieci. W przestrzeni odwrotnej następuje zmniejszenie I strefy Brillouina i otwarcie przerwy energetycznej $2\Delta$ w $\pm k_F$ powodujące zmianę stanu metalicznego w izolatorowy. . . . . | 17 |
| 1.8 | (a) Stan spinowy Peierlsa w układzie jednowymiarowym oraz (b) schemat uporządkowania antyferromagnetycznego w jednowymiarowym stanie izolatorowym z uporządkowaniem ładunku (czarne kropki oznaczają węzły sieci krystalicznej, natomiast kolorowe obszary wokół nich oznaczają gęstość elektronową). . . . .   | 18 |
| 1.9 | Schemat rozkładu ładunku w pojedynczej warstwie w soli w stanie (a) izolatora Motta i (b) uporządkowania ładunkowego CO (czarne kropki oznaczają węzły sieci krystalicznej, natomiast szare obszary oznaczają gęstość elektronową) [6]. Reprinted (figure) with permission from <i>Toward Systematic Understanding of Diversity of Electronic Properties in Low-Dimensional Molecular Solids</i> , H. Seo, C. Hotta, H. Fukuyama, <i>Chem. Rev.</i> , <b>2004</b> , 104, 5005-5036. Copyright (2021) American Chemical Society. . . . .   | 19 |

- 1.10 Uporządkowanie ładunkowe i spinowe w warstwie donorowej: (a) wertykalne, (b) diagonalne i (c) horyzontalne [8]. Reprinted from *Charge Ordering in Organic ET Compounds*, H. Seo, *Journal of the Physical Society of Japan*, **2000**, *69*(3), 805-820. Copyright (2021) with permission from Journal of the Physical Society of Japan. . . . . 19
- 1.11 Diagram fazowy przedstawiający zależność pomiędzy stanami: metalicznym, z uporządkowaniem ładunku (CO) i nadprzewodzącym (SC) w dwuwymiarowych przewodnikach BEDT-TTF w fazach  $\theta$  i  $\beta''$ . Temperatura (T) i energia kulombowskiego oddziaływania (V) pomiędzy węzłami sieci unormowane zostały przy pomocy całki przeskoku  $t$  [10]. Reprinted (figure) with permission from *Superconductivity mediated by charge fluctuations in layer molecular crystals*, J. Merino, R. H. McKenzie, *Phys. Rev. Lett.*, **2001**, *87*, 237002. Copyright (2021) by the American Physical Society. . . . . 21
- 1.12 Oddziaływania donor-anion. Wielkość szarych obszarów wewnątrz molekuł donora określa wielkość gęstości elektronowej; grubość linii łączących molekuły donora z anionem odzwierciedla siłę wiązań wodorowych;  $q$  oznacza przesunięcie ładunku [11]. Reprinted (figure) with permission from *Charge ordering in low dimensional organic conductors: Structural aspects* J.-P. Pouget, P. Foury-Leylekian, P. Alemany, E. Canadell, *Phys. Status Solidi B*, **2012**, *249*, No. 5, 937–942. Copyright (2021) by the John Wiley and Sons. . . . . 21
- 1.13 Schematyczna reprezentacja mieszanego stosu molekuł donora  $D$  i akceptora  $A$  w stanie kwazineutralnym dla  $\rho < 0.5$  o jednakowych odległościach  $x$  pomiędzy molekułami oraz stosu mieszanych dimerów w stanie kwazijonowym dla  $\rho > 0.5$ , w którym odległości pomiędzy molekułami wewnątrz dimerów są równe  $x - \delta$ , a odległości pomiędzy dimerami  $x + \delta$ . . . . . 23



- 1.14 Schematy przedstawiające polaryzację elektryczną i przemieszczenie jonów w konwencjonalnych ferroelektrykach (a) i w soli TTF-CA (b). Molekuły tworzące sole o mieszanych stosach (c). Struktura krystaliczna soli TTF-CA z oznaczonymi kierunkami przemieszczenia molekuł w polu elektrycznym (d) [43]. Reprinted (figure) with permission from *Electronic Ferroelectricity in a Molecular Crystal with Large Polarization Directing Antiparallel to Ionic Displacement*, K. Kobayashi, S. Horiuchi, R. Kumai, F. Kagawa, Y. Murakami, Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.*, **2012**, *108*, 237601. Copyright (2021) by the American Physical Society. . . . . 24
- 1.15 Widmowa zależność parametrów  $n$ ,  $k$  i  $R$  w modelu Lorentza (a, b) oraz w modelu Drudego (c, d) [47]. The figures were published in the *Optical properties of solids*, F. Wooten, Academic Press, New York **1972**, pages 49-57. Copyright Elsevier (2021). . . . . 26
- 1.16 Gęstość stanów oraz przewodnictwo optyczne dla metalu (a) i izolatora (b) w modelu Hubbarda [49]. Reprinted (figure) with permission from *Optical Conductivity in Mott-Hubbard Systems*, M. J. Rozenberg, G. Kotliar, H. Kajueter, G. A. Thomas, D. H. Rapkine, J. M. Honig, P. Metcalf, *Phys. Rev. Lett.*, **1995**, *75*, 105-108. Copyright (2021) by the American Physical Society. . . . . 29
- 1.17 Teoretyczne widma przewodnictwa optycznego dla układu w fazie metalicznej w pobliżu przejścia CO. Przy wzroście efektywnej energii  $V/t$  układ przechodzi ze stanu metalicznego do stanu izolatora z uporządkowaniem ładunku; widma obliczone zostały przy pomocy w rozszerzonym modelu Hubbarda dla stałej energii  $U = 20t$  [50]. Reprinted (figure) with permission from *Dynamical properties of a strongly correlated model for quarter-filled layered organic molecular crystals*, J. Merino, A. Greco, R. H. McKenzie, M. Calandra, *Phys. Rev. B*, **2003**, *68*, 245121. Copyright (2021) by the American Physical Society. . . . 30

- 1.18 Spolaryzowane w kierunku E||b widma przewodnictwa optycznego soli  
 (a)  $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>SF<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> i (b)  $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>CHFSF<sub>5</sub>  
 - eksperyment; widma we wstawkach (T = 10 K) dopasowane zostały  
 w modelu Drude-Lorentza [35]. Reprinted (figure) with permission  
 from *Bandwidth Tuning Triggers Interplay of Charge Order and Superconductivity in Two-Dimensional Organic Materials*, S. Kaiser, M.  
 Dressel, Y. Sun, A. Greco, J. A. Schlueter, G. L. Gard, N. Drichko,  
*Phys. Rev. Lett.*, **2010**, *105*, 206402. Copyright (2021) by the American  
 Physical Society. . . . . 31
- 1.19 Pełnosymetryczne drgania płaskich molekuł TCNQ i TTF o symetrii  
 molekularnej D<sub>2h</sub> (typu a<sub>g</sub>). Częstość drgań podana została w jed-  
 nostkach cm<sup>-1</sup> [51]. Reprinted (figure) with permission from *Electron-  
 Intramolecular Vibration Coupling in TTF-TCNQ Systems*, N. O. Li-  
 pari, M. J. Rice, C. B. Duke, R. Bozio, A. Girlando, C. Pecile, *In-  
 ternational Journal of Quantum Chemistry: Quantum Chemistry  
 Symposium*, **1977**, *11*, 583-594. Copyright (2021) by the John Wiley  
 and Sons. . . . . 32
- 1.20 Widma w podczerwieni przewodnictwa optycznego  $\sigma$  soli MEM(TCNQ)<sub>2</sub>  
 otrzymane z (a) widma odbiciowego zmierzonego dla E|| c w tempera-  
 turze 300 K oraz z (b) teorii [54]. Reprinted (figure) with permission  
 from *Investigation of the nature of the unpaired electron states in the  
 organic semiconductor N-methyl-N-ethylmoryholinium-tetracyanotiuinodimethane*,  
 M. J. Rice, V. M. Yartsev, C. S. Jacobsen, *Phys. Rev. B*, **1980**, *21*,  
 3437-3446. Copyright (2021) by the American Physical Society. . . . . 33
- 1.21 Schemat drgań rozciągających C=C molekuły BEDT-TTF<sup>+</sup> w syme-  
 trii molekularnej D<sub>2h</sub>. . . . . 34
- 1.22 Zależność częstości składowych drgań  $\nu_2$  i  $\nu_3$  od ładunku zlokalizowa-  
 nego na molekułach. Obliczenia zostały wykonane dla całki przeskoku  
 $t = 0.2$  eV oraz stałych sprzężenia drgań  $\nu_2$  i  $\nu_3$  odpowiednio  $g_2 =$   
 $0.02$  eV i  $g_3 = 0.1$  eV. Linie przerywane oznaczają zależność częstości  
 od ładunku gdy  $g_2 = g_3 = 0$ . W stanie z nierównomiernym rozkła-  
 dem ładunku na molekułach,  $\nu_{2R}$  oznacza drganie molekuły bogatej  
 w ładunek (dla  $\rho > 0.5$ ), natomiast  $\nu_{2P}$  - drganie molekuły ubogiej w  
 ładunek ( $\rho < 0.5$ ), przy czym  $\rho_P + \rho_R = 1$ ; pasmo  $\nu_3$  obserwowane w  
 widmie Ramana oznaczono jako  $\nu_{3A}$ , - a w widmie IR jako  $\nu_{3B}$  [59]. 36

- 1.23 Widmo w podczerwieni pasm  $\nu_{27}$  odpowiadających zjonizowanej i neutralnej molekuł BEDT-TTF [61]. Reprinted (figure) with permission from *Charge Sensitive Vibrations and Electron-Molecular Vibration Coupling in Bis(ethylenedithio)-tetrathiafulvalene (BEDT-TTF)*, A. Girlando, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 19371–19378. Copyright (2021) American Chemical Society. . . . . 37
- 1.24 Widmo odbiciowe  $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>SF<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> w zakresie pasma  $\nu_{27}$ : rozszczepienie na dwie składowe 1448 i 1470 cm<sup>-1</sup> [35]. Reprinted (figure) with permission from *Bandwidth Tuning Triggers Interplay of Charge Order and Superconductivity in Two-Dimensional Organic Materials*, S. Kaiser, M. Dressel, Y. Sun, A. Greco, J. A. Schlueter, G. L. Gard, N. Drichko, *Phys. Rev. Lett.*, **2010**, *105*, 206402. Copyright (2021) by the American Physical Society. . . . . 37
- 2.1 Zdjęcia monokryształów  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(NBS)·4H<sub>2</sub>O (a),  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(ABS)·4H<sub>2</sub>O (b), (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(TCNQ) (c), (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(TCNQF) (d), (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(TCNQF<sub>2</sub>) (e), (tTTF-I)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> (f), (tTTF-I)ClO<sub>4</sub>·(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (g). . . . . 38
- 2.2 (a) Molekuła dwusiarczanu antracenu ABS oraz (b) dwusiarczanu naftalenu NBS. . . . . 39
- 2.3 (a) Struktura warstwy donorowej soli  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(ABS)·4H<sub>2</sub>O, (b) wzajemne przekrywanie molekuł typu „ring-over-atom” w obrębie diad AA i BB oraz typu „twisted overlap” pomiędzy diadami [64]. Reprinted (figure) with permission from *Correlation between Metal-Insulator Transition and Hydrogen-Bonding Network in the Organic Metal  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>[2,6-Anthracene-bis(sulfonate)]·(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>*, F. Camerel, G. Le Helloco, T. Guizouarn, O. Jeannin, M. Fourmigué, A. Frąckowiak, I. Olejniczak, R. Świetlik, A. Marino, E. Collet, L. Toupet, P. Auban-Senzier, E. Canadell, *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 5135. Copyright (2021) American Chemical Society. . . . . 40

- 2.4 Zależność oporu  $\rho_{dc}$  w funkcji temperatury  $T$  i ciśnienia  $p$  dla soli  $\delta$ - $(BEDT-TTF)_4(ABS)\cdot 4H_2O$  [64]. Reprinted (figure) with permission from *Correlation between Metal-Insulator Transition and Hydrogen-Bonding Network in the Organic Metal  $\delta$ - $(BEDT-TTF)_4[2,6$ -Anthracene-bis(sulfonate)] $\cdot (H_2O)_4$* , F. Camerel, G. Le Helloco, T. Guizouarn, O. Jeannin, M. Fourmigué, A. Frąckowiak, I. Olejniczak, R. Świetlik, A. Marino, E. Collet, L. Toupet, P. Auban-Senzier, E. Canadell, *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 5135. Copyright (2021) American Chemical Society. . . . . 41
- 2.5 (a) Międzywarstwowe wiązania wodorowe C–H $\cdots$ O łączące atomy tlenu grup siarkawych dwusiarczyny antracenu z atomami wodoru grup etylenowych molekuł BEDT-TTF; (b) Przebiegi zależności długości wiązań wodorowych w funkcji temperatury [64]. Reprinted (figure) with permission from *Correlation between Metal-Insulator Transition and Hydrogen-Bonding Network in the Organic Metal  $\delta$ - $(BEDT-TTF)_4[2,6$ -Anthracene-bis(sulfonate)] $\cdot (H_2O)_4$* , F. Camerel, G. Le Helloco, T. Guizouarn, O. Jeannin, M. Fourmigué, A. Frąckowiak, I. Olejniczak, R. Świetlik, A. Marino, E. Collet, L. Toupet, P. Auban-Senzier, E. Canadell, *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 5135. Copyright (2021) American Chemical Society. . . . . 42
- 2.6 (a) Warstwa donorowa soli  $\delta$ - $(BEDT-TTF)_4(NBS)\cdot 4H_2O$  z dwoma możliwymi sposobami uporządkowania molekuł, (b) „ring-over-atom” i „twisted-overlap” [64]. Reprinted (figure) with permission from *Correlation between Metal-Insulator Transition and Hydrogen-Bonding Network in the Organic Metal  $\delta$ - $(BEDT-TTF)_4[2,6$ -Anthracene-bis(sulfonate)] $\cdot (H_2O)_4$* , F. Camerel, G. Le Helloco, T. Guizouarn, O. Jeannin, M. Fourmigué, A. Frąckowiak, I. Olejniczak, R. Świetlik, A. Marino, E. Collet, L. Toupet, P. Auban-Senzier, E. Canadell, *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 5135. Copyright (2021) American Chemical Society. . . . . 43
- 2.7 Temperaturowa zależność oporności stałoprądowej  $\rho_{dc}$  dla soli  $(EDT-TTF-I_2)_2TCNQF_n$ , gdzie  $n = 0, 1, 2$  (I2 oznacza molekułę donora EDT-TTF-I<sub>2</sub>) [65]. Reprinted (figure) with permission from *Charge-Assisted Halogen Bonding: Donor-Acceptor Complexes with Variable Ionicity*, J. Lieffrig, O. Jeannin, A. Frąckowiak, I. Olejniczak, R. Świetlik, S. Dahaoui, E. Aubert, E. Espinosa, P. Auban-Senzier, M. Fourmigué, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 14804-14813. Copyright (2021) by the John Wiley and Sons. . . . . 44

- 2.8 (a) Widok struktury soli (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQF<sub>n</sub>, gdzie  $n = 0, 1, 2$  wzdłuż długiej osi molekuł donora i akceptora (b) wiązanie halogenowe donor-akceptor w soli (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQF<sub>2</sub> [65]. Reprinted (figure) with permission from *Charge-Assisted Halogen Bonding: Donor-Acceptor Complexes with Variable Ionicity*, J. Lieffrig, O. Jeannin, A. Frąckowiak, I. Olejniczak, R. Świetlik, S. Dahaoui, E. Aubert, E. Espinosa, P. Auban-Senzier, M. Fourmigué, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 14804-14813. Copyright (2021) by the John Wiley and Sons. . . . 45
- 2.9 Długość wiązania halogenowego w funkcji temperatury powiązana ze stopniem jonizacji w solach (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQF<sub>n</sub>, gdzie  $n = 0, 1, 2$  [65]. Reprinted (figure) with permission from *Charge-Assisted Halogen Bonding: Donor-Acceptor Complexes with Variable Ionicity*, J. Lieffrig, O. Jeannin, A. Frąckowiak, I. Olejniczak, R. Świetlik, S. Dahaoui, E. Aubert, E. Espinosa, P. Auban-Senzier, M. Fourmigué, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 14804-14813. Copyright (2021) by the John Wiley and Sons. . . . . 46
- 2.10 (a) Wiązanie halogenowe pomiędzy dwiema krystalograficznie niezależnymi molekułami donora tTTF-I i molekułą akceptora ClO<sub>4</sub> w soli (tTTF-I)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> dla  $T = 150$  K oraz (b) widok komórki elementarnej (tTTF-I)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> wzdłuż osi  $a$  [66]. Reprinted (figure) with permission from *Inter-layer charge disproportionation in the dual-layer organic metal (tTTF-I)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> with unsymmetrical I...O halogen bond interactions*, K.-S. Shin, O. Jeannin, M. Brezgunova, S. Dahaoui, E. Aubert, E. Espinosa, P. Auban-Senzier, R. Świetlik, A. Frąckowiak, M. Fourmigué, *Dalton. Trans.* **2014**, *43*, 5280. Copyright (2021) by The Royal Society of Chemistry. . . . . 48
- 2.11 Dwie krystalograficznie niezależne warstwy przewodzące „Slab I” i „Slab II” w soli (tTTF-I)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>. Wartości oddziaływań międzymolekularnych w warstwie I wynoszą:  $\beta_{b1} = 0.333$ ,  $\beta_{b2} = 0.038$ ,  $\beta_a = 0.166$ ,  $\beta_{ab} = 0.169$  eV, a - w warstwie II są równe:  $\beta_{b1} = 0.354$ ,  $\beta_{b2} = 0.494$ ,  $\beta_a = 0.024$ ,  $\beta_{ab1} = 0.106$ ,  $\beta_{ab2} = 0.076$  eV [66]. Reprinted (figure) with permission from *Inter-layer charge disproportionation in the dual-layer organic metal (tTTF-I)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> with unsymmetrical I...O halogen bond interactions*, K.-S. Shin, O. Jeannin, M. Brezgunova, S. Dahaoui, E. Aubert, E. Espinosa, P. Auban-Senzier, R. Świetlik, A. Frąckowiak, M. Fourmigué, *Dalton. Trans.* **2014**, *43*, 5280. Copyright (2021) by The Royal Society of Chemistry. . . . . 49

- 2.12 Zależność oporności stałoprądowej w funkcji temperatury i ciśnienia dla soli  $(tTTF-I)_2ClO_4$  [66]. Reprinted (figure) with permission from *Inter-layer charge disproportionation in the dual-layer organic metal  $(tTTF-I)_2ClO_4$  with unsymmetrical  $I \cdots O$  halogen bond interactions*, K.-S. Shin, O. Jeannin, M. Brezgunova, S. Dahaoui, E. Aubert, E. Espinosa, P. Auban-Senzier, R. Świetlik, A. Frąckowiak, M. Fourmigué, *Dalton. Trans.* **2014**, *43*, 5280. Copyright (2021) by The Royal Society of Chemistry. . . . . 50
- 2.13 Powierzchnia Fermiego soli  $(tTTF-I)_2ClO_4$  w temperaturze 293 K (a) i 100 K (b) [66]. Reprinted (figure) with permission from *Inter-layer charge disproportionation in the dual-layer organic metal  $(tTTF-I)_2ClO_4$  with unsymmetrical  $I \cdots O$  halogen bond interactions*, K.-S. Shin, O. Jeannin, M. Brezgunova, S. Dahaoui, E. Aubert, E. Espinosa, P. Auban-Senzier, R. Świetlik, A. Frąckowiak, M. Fourmigué, *Dalton. Trans.* **2014**, *43*, 5280. Copyright (2021) by The Royal Society of Chemistry. . . . . 51
- 2.14 Obliczenia struktury pasmowej w soli  $(tTTF-I)_2ClO_4$  przeprowadzone osobno dla warstwy I („Slab I”) i warstwy II („Slab II”) w temperaturze 293 K [66]. Reprinted (figure) with permission from *Inter-layer charge disproportionation in the dual-layer organic metal  $(tTTF-I)_2ClO_4$  with unsymmetrical  $I \cdots O$  halogen bond interactions*, K.-S. Shin, O. Jeannin, M. Brezgunova, S. Dahaoui, E. Aubert, E. Espinosa, P. Auban-Senzier, R. Świetlik, A. Frąckowiak, M. Fourmigué, *Dalton. Trans.* **2014**, *43*, 5280. Copyright (2021) by The Royal Society of Chemistry. . . . . 51
- 3.1 Zestaw do badań spektroskopowych przeprowadzanych w funkcji temperatury. . . . . 54
- 4.1 (a) Widma Ramana ( $\lambda = 632.8$  nm) soli  $\delta$ -(BEDT-TTF) $_4$ (NBS) $\cdot$ 4H $_2$ O zmierzone w temperaturze pokojowej dla E||c oraz E||a, przy użyciu linii wzbudzającej lasera  $\lambda = 632.8$  nm; (b) teoretyczne widmo Ramana dla izolowanej molekuly dwusiarczynu antracenu z ładunkiem -2e obliczone przy pomocy metody DFT w bazie funkcjonałów B3LYP/6-31G(d) i przeskalowane przy pomocy czynnika 0.9614 [72]. (Intensywność ramanowska przeliczona została z aktywności ramanowskiej przy pomocy odpowiednich równań [71]). . . . . 59

- 4.2 Schemat przedstawiający mod rozciągający molekule dwusiarczynu naftalenu z ładunkiem  $-2e$ , który obserwowany jest w widmie teoretycznym Ramana przy częstotliwości  $1357\text{ cm}^{-1}$ . . . . . 60
- 4.3 (a) Widma Ramana soli  $\delta\text{-(BEDT-TTF)}_4\text{(ABS)}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  zmierzone w temperaturze pokojowej w kierunku  $E\parallel b$  w płaszczyźnie przewodzącej oraz w kierunku prostopadłym do warstw  $E\parallel a$ , przy użyciu linii wzbudzającej lasera  $\lambda = 632.8\text{ nm}$ ; (b) teoretyczne widmo Ramana dla izolowanej molekule dwusiarczynu antracenu z ładunkiem  $-2e$  obliczone przy pomocy metody DFT w bazie funkcjonałów B3LYP/6-31G(d). . . . . 60
- 4.4 Schemat przedstawiający drganie rozciągające molekule dwusiarczynu antracenu z ładunkiem  $-2e$ , które występuje w widmie teoretycznym Ramana przy częstotliwości  $1391\text{ cm}^{-1}$ . . . . . 62
- 4.5 Widma Ramana soli  $\delta\text{-(BEDT-TTF)}_4\text{(ABS)}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  w zakresie drgań rozciągających  $C=C$  molekule BEDT-TTF, zmierzone w funkcji temperatury przy pomocy lasera o linii wzbudzającej  $\lambda = 632.8\text{ nm}$  w dwóch wzajemnie prostopadłych polaryzacjach (a)  $E\parallel a$  oraz (b)  $E\parallel b$  [64, 101]. Reprinted (figures) with permission from *Correlation between Metal-Insulator Transition and Hydrogen-Bonding Network in the Organic Metal  $\delta\text{-(BEDT-TTF)}_4[2,6\text{-Anthracene-bis(sulfonate)}]\cdot (H_2O)_4$* , F. Camerel, G. Le Helloco, T. Guizouarn, O. Jeannin, M. Fourmigué, A. Frąckowiak, I. Olejniczak, R. Świetlik, A. Marino, E. Collet, L. Toupet, P. Auban-Senzier, E. Canadell, *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 5135. Copyright (2021) American Chemical Society. Reprinted (figure) with permission from *Metal-insulator phase transition in the  $\delta\text{-(BEDT-TTF)}_4[2,6\text{-Anthracene-bis(sulfonate)}]\cdot 4H_2O$* , A. Frąckowiak, A. Łapiński, I. Olejniczak, R. Świetlik, D. Neubauer, W. Li, M. Dressel, M. Fourmigué, F. Camerel, *Phys. Rev. B* **2021**, *104*, 184104. Copyright (2021) American Chemical Society. . . . . 64
- 4.6 Temperaturowa zależność położenia pasma  $\nu_2$  w widmie ramanowskim soli  $\delta\text{-(BEDT-TTF)}_4\text{(ABS)}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  dla  $E\parallel a$  [101]. Reprinted (figure) with permission from *Metal-insulator phase transition in the  $\delta\text{-(BEDT-TTF)}_4[2,6\text{-Anthracene-bis(sulfonate)}]\cdot 4H_2O$* , A. Frąckowiak, A. Łapiński, I. Olejniczak, R. Świetlik, D. Neubauer, W. Li, M. Dressel, M. Fourmigué, F. Camerel, *Phys. Rev. B* **2021**, *104*, 184104. Copyright (2021) American Chemical Society . . . . . 65

- 4.7 Widma Ramana soli  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(ABS)·4H<sub>2</sub>O w zakresie drgań oddychających C-S molekuly BEDT-TT, zmierzone w funkcji temperatury przy pomocy lasera o linii wzbudzającej  $\lambda = 632.8$  nm w dwóch wzajemnie prostopadłych kierunkach (a) E||a oraz (b) E||b [64, 101]. Reprinted (figures) with permission from *Correlation between Metal-Insulator Transition and Hydrogen-Bonding Network in the Organic Metal  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>[2,6-Anthracene-bis(sulfonate)]·(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>*, F. Camerel, G. Le Helloco, T. Guizouarn, O. Jeannin, M. Fourmigué, A. Frąckowiak, I. Olejniczak, R. Świetlik, A. Marino, E. Collet, L. Toupet, P. Auban-Senzier, E. Canadell, *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 5135. Copyright (2021) American Chemical Society. Reprinted (figure) with permission from *Metal-insulator phase transition in the  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>[2,6-Anthracene-bis(sulfonate)]·4H<sub>2</sub>O*, A. Frąckowiak, A. Łapiński, I. Olejniczak, R. Świetlik, D. Neubauer, W. Li, M. Dressel, M. Fourmigué, F. Camerel, *Phys. Rev. B* **2021**, *104*, 184104. Copyright (2021) American Chemical Society. . . . . 67
- 4.8 Widma odbiciowe w podczerwieni soli  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(ABS)·4H<sub>2</sub>O zmierzone w temperaturze pokojowej w polaryzacjach E||b, E||a i E||c [101]. Reprinted (figure) with permission from *Metal-insulator phase transition in the  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>[2,6-Anthracene-bis(sulfonate)]·4H<sub>2</sub>O*, A. Frąckowiak, A. Łapiński, I. Olejniczak, R. Świetlik, D. Neubauer, W. Li, M. Dressel, M. Fourmigué, F. Camerel, *Phys. Rev. B* **2021**, *104*, 184104. Copyright (2021) American Chemical Society. . . . . 68
- 4.9 (a) Spolaryzowane widma przewodnictwa optycznego soli  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(ABS)·4H<sub>2</sub>O w temperaturze pokojowej, obliczone na podstawie widm odbiciowych; (b) widmo absorpcyjne soli  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(ABS)·4H<sub>2</sub>O zmierzone w matrycy KBr [101]. Reprinted (figure) with permission from *Metal-insulator phase transition in the  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>[2,6-Anthracene-bis(sulfonate)]·4H<sub>2</sub>O*, A. Frąckowiak, A. Łapiński, I. Olejniczak, R. Świetlik, D. Neubauer, W. Li, M. Dressel, M. Fourmigué, F. Camerel, *Phys. Rev. B* **2021**, *104*, 184104. Copyright (2021) American Chemical Society. . . . . 70



- 4.10 Widma odbiciowe soli  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(ABS)·4H<sub>2</sub>O zmierzone w funkcji temperatury w płaszczyźnie przewodzącej w polaryzacjach E||b (a) oraz E||c (b) [101]. Reprinted (figure) with permission from *Metal-insulator phase transition in the  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>[2,6-Anthracene-bis(sulfonate)]·4H<sub>2</sub>O*, A. Frąckowiak, A. Łapiński, I. Olejniczak, R. Świetlik, D. Neubauer, W. Li, M. Dressel, M. Fourmigué, F. Camerel, *Phys. Rev. B* **2021**, *104*, 184104. Copyright (2021) American Chemical Society. . . . . 71
- 4.11 Widma przewodnictwa optycznego soli  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(ABS)·4H<sub>2</sub>O w funkcji temperatury w płaszczyźnie przewodzącej w polaryzacjach E||b (a) oraz E||c (b) [101]. Reprinted (figure) with permission from *Metal-insulator phase transition in the  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>[2,6-Anthracene-bis(sulfonate)]·4H<sub>2</sub>O*, A. Frąckowiak, A. Łapiński, I. Olejniczak, R. Świetlik, D. Neubauer, W. Li, M. Dressel, M. Fourmigué, F. Camerel, *Phys. Rev. B* **2021**, *104*, 184104. Copyright (2021) American Chemical Society. . . . . 72
- 4.12 Położenie centrum gęstości spektralnej w zależności od temperatury dla E||b (■) oraz E||c (□) obliczone w zakresie 600 - 5000 cm<sup>-1</sup>. . . . 73
- 4.13 Parametry modelu Drudego (a) i Drudego-Lorentza (b) uzyskane z modelowania widm odbiciowych soli  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(ABS)·4H<sub>2</sub>O w polaryzacjach odpowiednio E||b i E||c w zależności od temperatury [■ - częstość plazmowa Drudego ( $\omega_p$ ), ● - stała rozpraszania Drudego ( $\Gamma$ ), □ - siła oscylatora Lorentza ( $\omega_{pL}$ ), ○ - częstość własna oscylatora Lorentza ( $\omega_0$ ), △ - stała rozpraszania Lorentza ( $\gamma$ )]. Niepewność dopasowania widm odbiciowych przedstawiają prostokąty błędów w T = 200 K. . . . . 74
- 4.14 (a) Widma przewodnictwa optycznego soli  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(ABS)·4H<sub>2</sub>O w polaryzacji E||a dla kilku wybranych temperatur oraz (b) widma przewodnictwa optycznego soli  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(NBS)·4H<sub>2</sub>O w polaryzacji E||c w temperaturze pokojowej oraz w 50 K [101]. Reprinted (figure) with permission from *Metal-insulator phase transition in the  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>[2,6-Anthracene-bis(sulfonate)]·4H<sub>2</sub>O*, A. Frąckowiak, A. Łapiński, I. Olejniczak, R. Świetlik, D. Neubauer, W. Li, M. Dressel, M. Fourmigué, F. Camerel, *Phys. Rev. B* **2021**, *104*, 184104. Copyright (2021) American Chemical Society. . . . . 75

- 4.15 Widma przewodnictwa optycznego soli  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(ABS)·4H<sub>2</sub>O w zakresie drgania  $\nu_3$  molekuly BEDT-TTF w polaryzacjach E||c (a) oraz E||b (b), w wybranych temperaturach [101]. Reprinted (figure) with permission from *Metal-insulator phase transition in the  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>[2,6-Anthracene-bis(sulfonate)]·4H<sub>2</sub>O*, A. Frąckowiak, A. Łapiński, I. Olejniczak, R. Świetlik, D. Neubauer, W. Li, M. Dressel, M. Fourmigué, F. Camerel, *Phys. Rev. B* **2021**, *104*, 184104. Copyright (2021) American Chemical Society. . . . . 78
- 4.16 Znormalizowana intensywność integralna pasm  $\nu_3$  (a), dubletu  $\nu_5$  (b) oraz położenie pasma  $\nu_{5A}$  (c) w widmach przewodnictwa optycznego soli  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(ABS)·4H<sub>2</sub>O [101]. Reprinted (figure) with permission from *Metal-insulator phase transition in the  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>[2,6-Anthracene-bis(sulfonate)]·4H<sub>2</sub>O*, A. Frąckowiak, A. Łapiński, I. Olejniczak, R. Świetlik, D. Neubauer, W. Li, M. Dressel, M. Fourmigué, F. Camerel, *Phys. Rev. B* **2021**, *104*, 184104. Copyright (2021) American Chemical Society. . . . . 79
- 4.17 Widma przewodnictwa optycznego soli  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(ABS)·4H<sub>2</sub>O w zakresie symetrycznych drgań rozciągających wiązań wodorowych [101]. Reprinted (figure) with permission from *Metal-insulator phase transition in the  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>[2,6-Anthracene-bis(sulfonate)]·4H<sub>2</sub>O*, A. Frąckowiak, A. Łapiński, I. Olejniczak, R. Świetlik, D. Neubauer, W. Li, M. Dressel, M. Fourmigué, F. Camerel, *Phys. Rev. B* **2021**, *104*, 184104. Copyright (2021) American Chemical Society. . . . . 80
- 4.18 Widma przewodnictwa optycznego soli  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>(ABS)·4H<sub>2</sub>O w zakresie modu  $\nu_{60}$ (b<sub>3g</sub>) molekuly BEDT-TTF dla wybranych temperatur w polaryzacjach E||b (a), E||c (b) oraz znormalizowana intensywność integralna pasma  $\nu_{60}$  dla E||b w zależności od temperatury (c) [101]. Reprinted (figure) with permission from *Metal-insulator phase transition in the  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>[2,6-Anthracene-bis(sulfonate)]·4H<sub>2</sub>O*, A. Frąckowiak, A. Łapiński, I. Olejniczak, R. Świetlik, D. Neubauer, W. Li, M. Dressel, M. Fourmigué, F. Camerel, *Phys. Rev. B* **2021**, *104*, 184104. Copyright (2021) American Chemical Society. . . . . 81

|      |  |    |
|------|--|----|
| 4.19 | (a) Widma odbiciowe soli (EDT-TTF-I <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> TCNQF zmierzone w polaryzacji E  a-b, w temperaturach 8 i 293 K, (b) widma przewodnictwa optycznego obliczone z widm odbiciowych przy pomocy transformacji Kramersa-Kroniga, (c) widma absorpcyjne soli (EDT-TTF-I <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> TCNQF zmierzone w polaryzacji E  a+b, w temperaturach 8 i 293 K [102]. Reprinted (figure) with permission from <i>Temperature-Induced Neutral-Ionic Phase Transition in the (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQF Mixed-Stack Charge-Transfer Salt</i> , A. Frąckowiak, R. Świetlik, M. Dressel, F. Camerel, M. Fourmigué, <i>J. Phys. Chem. C</i> <b>2016</b> , <i>120</i> , 23740-23747. Copyright (2021) American Chemical Society. . . . . | 84 |
| 4.20 | Widma absorpcyjne soli (EDT-TTF-I <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> TCNQF <sub>2</sub> w polaryzacji E  a-b (a), oraz w polaryzacji E  a+b (b), a także widma soli (EDT-TTF-I <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> TCNQ w polaryzacji E  a+b (c), w temperaturach 8 i 293 K. . . .  | 86 |
| 4.21 | Drgania rozciągające wiązania potrójnego C≡N molekuly TCNQF <sup>-</sup> . . . .   | 88 |
| 4.22 | Widma ramanowskie soli (EDT-TTF-I <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> TCNQF (a), (EDT-TTF-I <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> TCNQ (c) i (EDT-TTF-I <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> TCNQF <sub>2</sub> (e) w zakresie drgań C≡N, w temperaturze pokojowej oraz teoretyczne widma Ramana obliczone przy pomocy metody DFT dla izolowanych molekuł TCNQF (b), TCNQ (d) i TCNQF <sub>2</sub> (f) z ładunkami 0 i -1e. . . . .   | 89 |
| 4.23 | Widma absorpcyjne w temperaturze pokojowej w zakresie drgań wiązań C≡N soli (EDT-TTF-I <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> TCNQF (a), (EDT-TTF-I <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> TCNQ (c) i (EDT-TTF-I <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> TCNQF <sub>2</sub> (e) wraz z widmami w matrycy KBr neutralnych molekuł akceptora; dolne panele pokazują teoretyczne widma IR obliczone przy pomocy metody DFT dla izolowanych molekuł TCNQF (b), TCNQ (d) i TCNQF <sub>2</sub> (f) z ładunkami 0 i -1e. . . . .  | 90 |
| 4.24 | Widma ramanowskie soli (EDT-TTF-I <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> TCNQF oraz (EDT-TTF-I <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> TCNQ i (EDT-TTF-I <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> TCNQF <sub>2</sub> zmierzone w temperaturze pokojowej w polaryzacji E  a+b (a), teoretyczne widma Ramana obliczone przy pomocy metody DFT dla molekuł TCNQF (b) i TCNQF <sub>2</sub> (c) z ładunkami 0 i -1e. . . . .  | 92 |
| 4.25 | Drgania rozciągające wiązań C=C, C-S, C-I w molekule EDT-TTF-I <sub>2</sub> <sup>+</sup> oraz drgania rozciągające wiązań C=C, C-C, C-F w molekule TCNQF <sup>-</sup> . . . . .  | 94 |
| 4.26 | Widma absorpcyjne w temperaturze pokojowej soli (EDT-TTF-I <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> TCNQF i (EDT-TTF-I <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> TCNQ w polaryzacji E  a+b oraz soli (EDT-TTF-I <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> TCNQF <sub>2</sub> w polaryzacjach E  a+b i E  a-b, (a); obliczone przy pomocy metody DFT teoretyczne widma IR molekuł TCNQF (b) i TCNQF <sub>2</sub> (c) z ładunkami 0 i -1e. . . . .  | 98 |

- 4.27 Widma odbiciowe soli (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQF w zakresie wzbudzenia elektronowego w zależności od temperatury (a) oraz położenie pasma elektronowego w funkcji temperatury otrzymane w wyniku dopasowania widm odbiciowych funkcją dielektryczną Lorentza (b). Linie przerywane pokazują dopasowanie widm odbiciowych w modelu Lorentza. . . . . 99
- 4.28 Widma przewodnictwa optycznego soli (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQF w zakresie drgań wiązań C≡N, zmierzone dla wybranych temperatur (a), położenie pasma  $\nu_c$  w zależności od temperatury (b), unormowana intensywność integralna (c) [65, 102]. Reprinted (figure) with permission from *Charge-Assisted Halogen Bonding: Donor-Acceptor Complexes with Variable Ionicity*, J. Lieffrig, O. Jeannin, A. Frąckowiak, I. Olejniczak, R. Świetlik, S. Dahaoui, E. Aubert, E. Espinosa, P. Auban-Senzier, M. Fourmigué, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 14804-14813. Copyright (2021) by the John Wiley and Sons. Reprinted (figure) with permission from *Temperature-Induced Neutral-Ionic Phase Transition in the (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQF Mixed-Stack Charge-Transfer Salt*, A. Frąckowiak, R. Świetlik, M. Dressel, F. Camerel, M. Fourmigué, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 23740-23747. Copyright (2021) American Chemical Society. . . . . 100
- 4.29 Widma absorpcyjne soli (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQF w zakresie wiązań C≡N, zmierzone dla wybranych temperatur (a), oraz intensywność integralna w zakresie 2150 - 2250 cm<sup>-1</sup> w zależności od temperatury (b) [65, 102]. Reprinted (figure) with permission from *Charge-Assisted Halogen Bonding: Donor-Acceptor Complexes with Variable Ionicity*, J. Lieffrig, O. Jeannin, A. Frąckowiak, I. Olejniczak, R. Świetlik, S. Dahaoui, E. Aubert, E. Espinosa, P. Auban-Senzier, M. Fourmigué, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 14804-14813. Copyright (2021) by the John Wiley and Sons. Reprinted (figure) with permission from *Temperature-Induced Neutral-Ionic Phase Transition in the (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQF Mixed-Stack Charge-Transfer Salt*, A. Frąckowiak, R. Świetlik, M. Dressel, F. Camerel, M. Fourmigué, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 23740-23747. Copyright (2021) American Chemical Society. 102

- 4.30 Położenie pasm  $\nu_d$  odpowiadających molekułom odpowiednio kwazijonowym (niebieskie romby) i kwazineutralnym (czerwone kwadraty) w widmie absorpcji soli (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQF w zależności od temperatury [65]. Reprinted (figure) with permission from *Charge-Assisted Halogen Bonding: Donor-Acceptor Complexes with Variable Ionicity*, J. Lieffrig, O. Jeannin, A. Frąckowiak, I. Olejniczak, R. Świetlik, S. Dahaoui, E. Aubert, E. Espinosa, P. Auban-Senzier, M. Fourmigué, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 14804-14813. Copyright (2021) by the John Wiley and Sons. . . . . 103
- 4.31 Widma absorpcyjne soli (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQF w zakresie drgań rozciągających C-S i C-I w polaryzacji E||a+b dla kilku wybranych temperatur (a) położenie pasma oraz stopień jonizacji w zależności od temperatury w przypadku drgania molekuly EDT-TTF-I<sub>2</sub>, oznaczonego jako  $\nu_{C-S,C-I}^D$  (b), intensywność integralna składowych drgania  $\nu_{C-S}^D$  przy częstościach odpowiednio 999 cm<sup>-1</sup> (□) i 1011 cm<sup>-1</sup> (■) (c) [102]. Reprinted (figure) with permission from *Temperature-Induced Neutral-Ionic Phase Transition in the (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQF Mixed-Stack Charge-Transfer Salt*, A. Frąckowiak, R. Świetlik, M. Dressel, F. Camerel, M. Fourmigué, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 23740-23747. Copyright (2021) American Chemical Society. . . . . 104
- 4.32 Widma przewodnictwa optycznego (a) oraz widma Ramana (b) soli (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQF w zakresie drgań rozciągających wiązań C=C zmierzone dla wybranych temperatur w polaryzacjach odpowiednio E||a-b i E||a+b [102]. Reprinted (figure) with permission from *Temperature-Induced Neutral-Ionic Phase Transition in the (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQF Mixed-Stack Charge-Transfer Salt*, A. Frąckowiak, R. Świetlik, M. Dressel, F. Camerel, M. Fourmigué, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 23740-23747. Copyright (2021) American Chemical Society. 105

- 4.33 (a) Położenie pasma  $\nu_5^A$  TCNQF w widmach IR (■) oraz w widmach Ramana (□) soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}$  w zależności od temperatury, (b) unormowana intensywność integralna pasma  $\nu_5^A$  w widmach IR w zależności od temperatury; (c) położenie pasma  $\delta_5^A$  związanego z drganiami zginającymi grup  $\text{CH}_2$  molekuly EDT-TTF-I<sub>2</sub> w widmie przewodnictwa optycznego soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}$  w zależności od temperatury (b) unormowana intensywność integralna tego pasma w zależności od temperatury [102]. Reprinted (figure) with permission from *Temperature-Induced Neutral-Ionic Phase Transition in the (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQF Mixed-Stack Charge-Transfer Salt*, A. Frąckowiak, R. Świetlik, M. Dressel, F. Camerel, M. Fourmigué, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 23740-23747. Copyright (2021) American Chemical Society. . . . . 106
- 4.34 Widma absorpcyjne soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}$  w polaryzacji E||a+b w zakresie drgań rozciągających C=C molekuly TCNQF dla kilku wybranych temperatur. . . . . 107
- 4.35 Położenie pasm  $\nu_u^A$  (a) oraz  $\nu_3^A$  (b) molekuly TCNQF w widmie absorpcyjnym soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}$  w zależności od temperatury; unormowana intensywność integralna pasma  $\nu_3^A$  w zależności od temperatury. . . . . 108
- 4.36 (a) Widma Ramana soli  $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}$  w zakresie drgań deformacyjnych molekuł donora i akceptora, zmierzone dla wybranych temperatur oraz (b) położenie składowych pasma wyróżnionego w widmie w zależności od temperatury [102]. Reprinted (figure) with permission from *Temperature-Induced Neutral-Ionic Phase Transition in the (EDT-TTF-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>TCNQF Mixed-Stack Charge-Transfer Salt*, A. Frąckowiak, R. Świetlik, M. Dressel, F. Camerel, M. Fourmigué, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 23740-23747. Copyright (2021) American Chemical Society. . . . . 109
- 4.37 Widma odbiciowe (a) oraz widma przewodnictwa optycznego (b) soli  $(\text{tTTF-I})_2\text{ClO}_4$  w polaryzacjach E||b i E||a w temperaturze pokojowej. 111

- 4.38 Widma Ramana w temperaturze pokojowej soli  $(tTTF-I)_2ClO_4$  (a) oraz w pełni zjonizowanej soli  $(tTTF-I)ClO_4 \cdot (CH_2Cl_2)$  (b) w polaryzacji  $E||a$ , teoretyczne widma Ramana obliczone przy pomocy metody DFT dla molekuly  $tTTF-I$  z ładunkiem  $+1e$  i  $0$  (c) [?, PubClO4] Reprinted (figure) with permission from *Inter-layer charge disproportionation in the dual-layer organic metal  $(tTTF-I)_2ClO_4$  with unsymmetrical  $I \cdots O$  halogen bond interactions*, K.-S. Shin, O. Jeannin, M. Brezgunova, S. Dahaoui, E. Aubert, E. Espinosa, P. Auban-Senzier, R. Świetlik, A. Frąckowiak, M. Fourmigué, *Dalton. Trans.* **2014**, *43*, 5280. Copyright (2021) by The Royal Society of Chemistry. . . . . 112
- 4.39 Drgania rozciągające zjonizowanej molekuly  $tTTF-I^+$  obserwowane w widmach IR i Ramana soli  $(tTTF-I)_2ClO_4$ . . . . . 113
- 4.40 Spolaryzowane widma przewodnictwa optycznego soli  $(tTTF-I)_2ClO_4$  w zakresie drgań wewnątrzmolekularnych (a), teoretyczne widma IR obliczone przy pomocy metody DFT dla molekuly  $tTTF-I^{+1}$  i  $tTTF-I^0$  (b). . . . . 114
- 4.41 Widma Ramana soli  $(tTTF-I)_2ClO_4$  dla  $E||a$  w zakresie drgań wiązań  $C=C$  zmierzone dla dwóch różnych kryształów odpowiednio w panelach (a) i (b). [?, PubClO4] Reprinted (figure) with permission from *Inter-layer charge disproportionation in the dual-layer organic metal  $(tTTF-I)_2ClO_4$  with unsymmetrical  $I \cdots O$  halogen bond interactions*, K.-S. Shin, O. Jeannin, M. Brezgunova, S. Dahaoui, E. Aubert, E. Espinosa, P. Auban-Senzier, R. Świetlik, A. Frąckowiak, M. Fourmigué, *Dalton. Trans.* **2014**, *43*, 5280. Copyright (2021) by The Royal Society of Chemistry. . . . . 117
- 4.42 Widma Ramana soli  $(tTTF-I)_2ClO_4$  w zakresie drgań wiązań C-S powyżej (293 K) i poniżej (8 K) temperatury przejścia fazowego M-I. 118
- 4.43 Widma odbiciowe soli  $(tTTF-I)_2ClO_4$  w polaryzacjach  $E||b$  (a) i  $E||a$  (b) dla kilku wybranych temperatur. . . . . 119
- 4.44 Parametry modelu Lorentza uzyskane z modelowania widm odbiciowych soli  $(tTTF-I)_2ClO_4$  w polaryzacji  $E||a$  w zależności od temperatury [■ - siła oscylatora Lorentza ( $\omega_{pL}$ ), ● - stała rozpraszania ( $\gamma$ ), □ - częstość własna oscylatora ( $\omega_0$ )]. Niepewność dopasowania widm odbiciowych przedstawiają prostokąty błędów w  $T = 200$  K. . . . . 120
- 4.45 Widma przewodnictwa optycznego soli  $(tTTF-I)_2ClO_4$  w polaryzacjach  $E||b$  (a) i  $E||a$  (b) oraz położenia składowych pasm elektronowych w polaryzacjach  $E||b$  (c) i  $E||a$  (d) w zależności od temperatury. 121

|      |  |     |
|------|--|-----|
| 4.46 | Widma przewodnictwa optycznego soli $(\text{tTTF-I})_2\text{ClO}_4$ w zakresie drgań wewnątrzcząsteczkowych w polaryzacjach $E\parallel b$ (a) i $E\parallel a$ (b) oraz położenia pasm $\nu_3$ (c) i $\nu_{\text{CS}_2}$ (d) w zależności od temperatury w polaryzacji $E\parallel a$ . . . . . | 123 |
|------|--|-----|



# Bibliografia

- [1] W. A. Little, *Phys. Rev.* **1964**, *134*, A1416.
- [2] G. Sato, Y. Yoshida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, *80*, 1.
- [3] M. Huth, *Proceedings of Beilstein Bozen Symposium on Molecular Engineering and Control*, Prien (Chiemsee), Niemcy **2012**, 121.
- [4] F. Sawano, I. Terasaki, H. Mori, T. Mori, M. Watanabe, N. Ikeda, Y. Nogami, Y. Noda, *Nature* **2005**, *437*, 522.
- [5] N. Toyota, M. Lang, J. Müller, *Low-Dimensional Molecular Metals*, Springer, Berlin Heidelberg **2007**.
- [6] H. Seo, C. Hotta, H. Fukuyama, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5005.
- [7] E. Coronado, P. Day, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5419.
- [8] H. Seo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2000**, *69*, 805.
- [9] (a) A. Dengl, R. Beyer, T. Peterseim, T. Ivek, G. Untereiner, M. Dressel, *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 244511, (b) P. Lunkenheimer, J. Müller, S. Krohns, F. Schrettle, A. Loidl, B. Hartmann, R. Rommel, M. de Souza, C. Hotta, J. A. Schlueter, M. Lang, *Nature Materials* **2012**, *11*, 755.
- [10] J. Merino, R. H. McKenzie, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 237002.
- [11] J. P. Pouget, P. Foury-Leylekian, P. Alemany, E. Canadell, *Phys. Status Solidi B* **2012**, *249*, 937.
- [12] V. M. Yartsev, A. Graja, *Int. J. Mod. Phys. B* **1998**, *12*, 1643.
- [13] B. Gallois, J. Gaultier, C. Hauw, T-D. Lamcharfi, A. Filhol, *Acta Cryst.* **1986**, *B42*, 564.
- [14] S. Horiuchi, R. Kumai, Y. Okimoto, Y. Tokura, *Chem. Phys.* **2006**, *325*, 78.

- [15] E. B. Yagubskii, I. F. Shchegolev, V. N. Laukhin, R. P. Shibaeva, E. E. Kostyuchenko, A. G. Khomenko, Yu. V. Sushko, A. V. Zvarykina, *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **1984**, *40*, 387.
- [16] H. Seo, J. Merino, H. Yoshioka, M. Ogata, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2006**, *75*, 051009.
- [17] A. Kobayashi, H. Tanaka, M. Kumasaki, H. Torii, B. Narymbrtov, T. Adachi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10763.
- [18] G. A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biology and Chemistry*, Springer, Berlin **1991**.
- [19] P. C. W. Leung, T. J. Emge, M. A. Beno, H. H. Wang, J. M. Williams, V. Petricek, P. Coppens, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6184.
- [20] J. Müller, M. Lang, F. Steglich, J. A. Schlueter, A. M. Kini, T. Sasaki, *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 144521.
- [21] A. U. B. Wolter, R. Feyerherm, E. Dudzik, S. Süllow, Ch. Strack, M. Lang, D. Schweitzer, *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 104512.
- [22] (a) F. Castet, A. Fritsch, L. Ducasse, *J. Phys. I France* **1996**, *6*, 583, (b) A. Fritsch, L. Ducasse, *J. Phys. I (Paris)* **1991**, *1*, 855.
- [23] J. D. Johnson, B. M. McCoy, *Phys. Rev. A* **1972**, *6*, 1613.
- [24] J. Hubbard, *Phys. Rev. B* **1978**, *17*, 494.
- [25] T. Ishiguro, K. Yamaji, *Organic Superconductors*, Springer, Berlin, **1990**.
- [26] M. Dressel, *Naturwissenschaften* **2007**, *94*, 527.
- [27] R. Comés, M. Lambert, H. Launois, H. R. Zeller, *Phys. Rev. B* **1973**, *8*, 571.
- [28] J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka Jr., J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 948.
- [29] L. Degiorgi, M. Dressel, A. Schwartz, B. Alavi, G. Grüner, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 3838.
- [30] S. Huizinga, J. Kommandeur, G. A. Sawatzky, B. T. Thole, K. Kopinga, W. J. M. de Jonge, J. Roos, *Phys. Rev. B* **1979**, *19*, 4723.
- [31] N. F. Mott, R. Peierls, *Proc. Phys. Soc. Sect. A* **1949**, *62*, 416.
- [32] N. F. Mott, *Metal-Insulator Transitions*, Taylor and Francis, Londyn 1990.

- [33] S. K. Khanna, A. A. Bright, A. F. Garito, A. J. Heeger, *Phys. Rev. B* **1974**, *10*, 2139.
- [34] M. Calandra, J. Merino, R. H. McKenzie, *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 195102.
- [35] S. Kaiser, M. Dressel, Y. Sun, A. Greco, J. A. Schlueter, G. L. Gard, N. Drichko, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105*, 206402.
- [36] M. Dressel, N. Drichko, J. Schlueter, J. Merino, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 167002.
- [37] P. Alemany, J. P. Pouget, E. Canadell, *Phys. Rev. B* **2012**, *85*, 195118.
- [38] R. Moret, J. P. Pouget, R. Comés, K. Bechgaard, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*, 1008.
- [39] P. Alemany, J. P. Pouget, E. Canadell, *Phys. Rev. B* **2014**, *89*, 155124.
- [40] J. P. Pouget, *Physica B* **2012**, *407*, 1762.
- [41] A. Girlando, M. Masino, A. Painelli, N. Drichko, M. Dressel, A. Brillante, R. G. Della Valle, E. Venuti, *Phys. Rev. B* **2008**, *78*, 045103.
- [42] J. B. Torrance, J. E. Vazquez, J. J. Mayerle, V. Y. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **1981**, *46*, 253.
- [43] K. Kobayashi, S. Horiuchi, R. Kumai, F. Kagawa, Y. Murakami, Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *108*, 237601.
- [44] M. Dressel, *Naturwissenschaften* **2007**, *94*, 527.
- [45] Z. G. Soos, A. Painelli, *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 155119.
- [46] J. B. Torrance, A. Girlando, J. J. Mayerle, J. I. Crowley, V. Y. Lee, P. Batail, S. J. LaPlaca, *Phys. Rev. Lett.* **1981**, *47*, 1747.
- [47] F. Wooten, *Optical properties of solids*, Academic Press, New York **1972**.
- [48] M. Dressel, G. Grüner, *Electrodynamics of Solids*, Cambridge University Press, Cambridge **2002**.
- [49] M. J. Rozenberg, G. Kotliar, H. Kajueter, G. A. Thomas, D. H. Rapkine, J. M. Honig, P. Metcalf, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *75*, 105.
- [50] J. Merino, A. Greco, R. H. McKenzie, M. Calandra, *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 245121.

- [51] N. O. Lipari, M. J. Rice, C. B. Duke, R. Bozio, A. Girlando, C. Pecile, *Int. J. Quantum Chem.* **1977**, *12(S11)*, 583.
- [52] M. J. Rice, *Phys. Rev. Lett.* **1976**, *37*, 36.
- [53] M. J. Rice, N. O. Lipari, S. Strässler, *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *39*, 1359.
- [54] M. J. Rice, V. M. Yartsev, C. S. Jacobsen, *Phys. Rev. B* **1980**, *21*, 3437.
- [55] P. Guionneau, C. J. Kepert, G. Bravic, D. Chasseau, M. R. Truter, M. Kermoo, P. Day, *Synth. Met.* **1997**, *86*, 1973.
- [56] K. Hiraki, K. Kanoda, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 4737.
- [57] K. Miyagawa, A. Kawamoto, K. Kanoda, *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, R7679.
- [58] F. Nad, P. Monceau, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2006**, *75*, 051005.
- [59] K. Yakushi, *Crystals* **2012**, *2*, 1291.
- [60] T. Yamamoto, M. Uruichi, K. Yamamoto, K. Yakushi, A. Kawamoto, H. Taniguchi, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 15226.
- [61] A. Girlando *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 19371.
- [62] A. Girlando, M. Masino, J. A. Schlueter, N. Drichko, S. Kaiser, M. Dressel *Phys. Rev. B* **2014**, *89*, 174503.
- [63] P. Batail, K. Boubekour, M. Fourmigué, J. C. P. Gabriel, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3005.
- [64] F. Camerel, G. Le Helloco, T. Guizouarn, O. Jeannin, M. Fourmigué, A. Frąckowiak, I. Olejniczak, R. Świetlik, A. Marino, E. Collet, L. Toupet, P. Auban-Senzier, E. Canadell, *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 5135.
- [65] J. Lieffrig, O. Jeannin, A. Frąckowiak, I. Olejniczak, R. Świetlik, S. Dahaoui, E. Aubert, E. Espinosa, P. Auban-Senzier, M. Fourmigué, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 14804.
- [66] K.-S. Shin, O. Jeannin, M. Brezgunova, S. Dahaoui, E. Aubert, E. Espinosa, P. Auban-Senzier, R. Świetlik, A. Frąckowiak, M. Fourmigué, *Dalton. Trans.* **2014**, *43*, 5280.
- [67] T. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, *72*, 2011.
- [68] G. R. Desiraju, R. Parthasarathy, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8725.

- [69] C. B. Aakeröy, A. M. Beatty, K. R. Lorimer, *Struct. Chem.* **1999**, *10*, 229.
- [70] T. Ziegler, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 651.
- [71] R. Sun, J. Yao, S. Li, R. Gu, *Vib. Spectrosc.* **2008**, *47*, 38.
- [72] A. P. Scott, L. Radom, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16502.
- [73] K. K. Irikura, R. D. Johnson III, R. N. Kacker, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 8430.
- [74] J. E. Eldridge, C. C. Homes, J. M. Williams, A. M. Kini, H. Wang, *Spectrochim. Acta A* **1995**, *51*, 947.
- [75] M. E. Kozlov, K. I. Pokhodnia, A. A. Yurchenko, *Spectrochim. Acta A* **1987**, *43*, 323.
- [76] M. E. Kozlov, K. I. Pokhodnia, A. A. Yurchenko, *Spectrochim. Acta A* **1989**, *45*, 437.
- [77] J. J. McGuire, T. Rõõm, A. Pronin, T. Timusk, J. A. Schlueter, M. E. Kelly, A. M. Kini, *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 094503.
- [78] M. Dressel, M. Dumm, T. Knoblauch, M. Masino, *Crystals* **2012**, *2*, 528.
- [79] D. Faltermeier, J. Barz, M. Dumm, M. Dressel, N. Drichko, B. Petrov, V. Semkin, R. Vlasova, C. Mézière, P. Batail, *Phys. Rev. B* **2007**, *76*, 165113.
- [80] M. Dumm, D. Faltermeier, N. Drichko, M. Dressel, C. Mézière, P. Batail, *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 195106.
- [81] A. Łapiński, dane nieopublikowane.
- [82] M. Dressel, N. Drichko, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5689.
- [83] U. Fano, *Phys. Rev.* **1961**, *124*, 1866.
- [84] T. Sasaki, I. Ito, N. Yoneyama, N. Kobayashi, N. Hanasaki, H. Tajima, T. Ito, Y. Iwasa, *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 064508.
- [85] J. R. Ferraro, H. H. Wang, U. Geiser, A. M. Kini, M. A. Beno, J. M. Williams, S. Hill, M.-H. Whangbo, M. Evain, *Solid State Commun.* **1988**, *68*, 917.
- [86] J. E. Eldridge, Y. Xie, H. H. Wang, J. M. Williams, A. M. Kini, J. A. Schlueter, *Spectrochim. Acta A* **1996**, *52*, 45.

- [87] J. L. Musfeldt, R. Świetlik, I. Olejniczak, J. E. Eldridge, U. Geiser, *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 014516.
- [88] K. Sedlmeier, S. Elsässer, D. Neubauer, R. Beyer, D. Wu, T. Ivek, S. Tomić, J. A. Schlueter, M. Dressel, *Phys. Rev. B* **2012**, *86*, 245103.
- [89] T. Hasegawa, T. Mochida, R. Kondo, S. Kagoshima, Y. Iwasa, T. Akutagawa, T. Nakamura, G. Saito, *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 10059.
- [90] C. S. Jacobsen, J. B. Torrance, *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 112.
- [91] A. Painelli, A. Girlando, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 5748.
- [92] M. Masino, A. Girlando, Z. G. Soos, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *369*, 428.
- [93] M. Masino, A. Girlando, L. Farina, A. Brillante, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 1904.
- [94] (a) A. Girlando, C. Pecile, *Spectrochim. Acta A* **1973**, *29*, 1859, (b) R. Bozio, A. Girlando, C. Pecile, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1975**, *71*, 1237.
- [95] A. Łapiński, L. Ouahab, T. Imakubo, *Vib. Spectrosc.* **2010**, *52*, 22.
- [96] A. Girlando, R. Bozio, C. Pecile, J. B. Torrance, *Phys. Rev. B* **1982**, *26*, 2306.
- [97] Y. Iwasa, T. Koda, Y. Tokura, A. Kobayashi, N. Iwasawa, G. Saito, *Phys. Rev. B* **1990**, *42*, 2374.
- [98] S. Aoki, T. Nakayama, A. Miura, *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 626.
- [99] S. Aoki, T. Nakayama, *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, R2893.
- [100] C. Garrigou-Lagrange, A. Graja, C. Coulon, P. Delhaes, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1984**, *17*, 5437.
- [101] A. Frąckowiak, A. Łapiński, I. Olejniczak, R. Świetlik, D. Neubauer, W. Li, M. Dressel, M. Fourmigué, F. Camerel, *Phys. Rev. B* **2021**, *104*, 184104.
- [102] A. Frąckowiak, R. Świetlik, M. Dressel, F. Camerel, M. Fourmigué, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 23740-23747.