

На правах рукописи

Симонов Сергей Владимирович

СПЕЦИФИКА СТРУКТУРЫ, СТРУКТУРНЫЕ МОДУЛЯЦИИ И
ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В КРИСТАЛЛАХ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ
ПРОВОДНИКОВ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ π -ДОНОРОВ

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

ЧЕРНОГОЛОВКА 2006

Работа выполнена в Институте физики твердого тела РАН.

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук Шибаета Римма Павловна

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук,
профессор Борисов Станислав Васильевич

доктор химических наук,
профессор Любовская Римма Николаевна

Ведущая организация:

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Защита состоится «___» июня 2006г. в 10.00 на заседании диссертационного совета Д 002.100.01 при Институте физики твердого тела РАН по адресу: 142432, г. Черноголовка Московской обл., ИФТТ РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института физики твердого тела РАН.

Автореферат разослан «___» мая 2006г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук

В.Н. Зверев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Органические низкоразмерные проводники представляют особый класс объектов в физике твердого тела. Интерес к ним вызывается в первую очередь специфическим проявлением явлений переноса в низкоразмерных системах, для которых характерны сильные электрон-электронные взаимодействия. Отличительная черта этих материалов – высокая анизотропия электронных свойств, обусловленная анизотропией межмолекулярных взаимодействий, причем существует уникальная возможность управлять размерностью электронной системы с помощью давления, температуры, магнитного поля или химического модифицирования. Изучение молекулярных низкоразмерных проводников дало много важных результатов в разных областях физики твердого тела. В них открыты такие явления, как переходы металл-диэлектрик и металл-сверхпроводник, сегнетоэлектричество, квантовые осцилляции Шубникова – де Гааза и де Гааза – ван Альфена, квантовый эффект Холла, индуцируемые магнитным полем фазовые переходы, угловые осцилляции магнетосопротивления, волны спиновой и зарядовой плотности и др. Все это позволяет использовать молекулярные проводники в качестве модельных объектов при изучении свойств низкоразмерных систем.

В последние годы одной из фундаментальных проблем стала проблема создания молекулярных материалов с комбинированными свойствами. Низкоразмерные органические проводники перспективны в этом отношении. Основным классом молекулярных проводников являются катион-радикальные соли на основе органических π -доноров, представляющие большой интерес в связи с разнообразием их структурных типов и широкими возможностями варьирования транспортных свойств. Это квазидвумерные системы, имеющие слоистую топологию. Характерным для их кристаллической структуры является наличие проводящих катион-радикальных слоев, которые чередуются со слоями из анионов. Катионные и анионные слои пространственно хорошо разделены в кристалле, образуя две подрешетки. Зону проводимости формируют наивысшие занятые молекулярные орбитали катион-радикалов. Анионы, выполняющие функцию акцепторов электронов, влияют на тип упаковки донорных молекул, от которого зависит характер транспортных свойств. Они не принимают непосредственного участия в процессе проводимости, но, обладая собственными специфическими свойствами, магнитными, фотохромными, нелинейными оптическими и др., могут быть ответственны за соответствующие физические свойства кристаллов.

При образовании кристаллов катион-радикальных солей важным

является вопрос комплементарности органических и неорганических слоев. Различие в трансляционных параметрах подрешеток может приводить к образованию как соразмерных, так и несоизмерных структурных модуляций. Как правило, катион-радикальные соли являются многокомпонентными системами с комплексным анионом, в состав которого могут входить неорганические катионы небольшого размера и/или нейтральные молекулы растворителя. При одном и том же доноре, варьируя состав анионной подрешетки, можно получать проводники с различными структурными и физическими свойствами.

Низкоразмерные молекулярные проводники представляют не только академический интерес. С точки зрения практического применения такие сэндвич-структуры, состоящие из взаимодействующих слоев с разными свойствами, могут оказаться весьма перспективными. В последние годы на основе этих материалов получены сенсоры давления и температуры, полевые транзисторы и тиристоры, интенсивно ведется разработка тонкопленочной технологии.

Комплексное исследование, включающее синтез органических проводников, изучение их физических свойств, кристаллической и электронной структуры, дает информацию, необходимую для понимания процессов, происходящих в проводящих молекулярных материалах такого типа, что является важной и фундаментальной задачей в области физики низкоразмерных систем.

Цель работы. Изучение характера совместимости и взаимного влияния анионной и катионной подрешеток при образовании кристаллической структуры низкоразмерных проводников на основе катион-радикальных солей органических π -доноров с неорганическими анионами различной геометрии и электронного строения. Выяснение структурной природы возникновения в ряде из них соразмерных и несоизмерных модуляций и фазовых превращений. Установление корреляции «структура – свойства» в материалах со специфическими структурными особенностями и выработка практических рекомендаций для их возможного химического модифицирования.

Научная новизна работы и основные результаты, выносимые на защиту.

Все исследованные в работе кристаллы низкоразмерных проводников характеризовались усложненной кристаллической структурой по сравнению с ранее известными в этой области: наличие соизмеримой или несоизмеримой структурной модуляции, присутствие в одном синтезе и даже в одном образце разных фаз, большая степень разупорядочения в кристалле и т.д. Это потребовало специальных методических подходов для решения и уточнения кристаллических структур.

Впервые определены кристаллические структуры 11 новых органических проводников, полученных в серии катион-радикальных солей с октаэдрическими анионами, и двух новых соединений с ртутьсодержащими анионами.

В ряде кристаллов установлена структурная природа присущих им фазовых переходов и причины образования структурных модуляций. Для всего класса исследованных проводников прослежена зависимость «структура - транспортные свойства».

Оригинальные структурные данные послужили базой для расчетов электронных зонных структур, знание которых важно для более глубокого понимания особенностей физических свойств.

Полученные результаты позволили сформулировать рекомендации к возможному химическому модифицированию новых гибридных молекулярных материалов с целью изменения их свойств.

Личный вклад автора. Автором выполнен большой объем экспериментальных рентгенодифракционных исследований: в процессе работы изучены кристаллы более чем 50 синтезов. Проведен тщательный отбор кристаллов и их идентификация с помощью рентгеновских фотометодов (лауэграмм, рентгенограмм вращения и Вейссенберга), которые позволили найти монокристаллы хорошего качества для рентгеновского дифракционного эксперимента, выявить наличие сверхструктурных отражений в ряде монокристаллов и исследовать их характер. Монокристалльные дифрактометрические эксперименты выполнены как при комнатной, так и при низких температурах; особое внимание было уделено процессу появления и температурной динамике сверхструктурных отражений. В случае кристаллов с несоразмерной структурной модуляцией была написана специальная программа для учета в эксперименте массивов сателлитных рефлексов с нецелочисленными индексами (hkl); последующая расшифровка и уточнение осуществлены с привлечением алгоритма четырехмерного пространства. Ряд измерений транспортных свойств, включая измерения температурной зависимости сопротивления при высоком давлении, был также выполнен автором. Проведен кристаллохимический анализ и дана интерпретация свойств кристаллов со структурной точки зрения.

Практическая значимость. Получены новые оригинальные данные по структуре гибридных молекулярных материалов на основе новых катион-радикальных солей с металлокомплексными анионами. Основные результаты диссертации представляют интерес для исследователей, работающих в области физики и химии низкоразмерных систем. Кристаллохимический анализ изученных в работе проводников свидетельствует о возможности целенаправленного регулирования их транспортных свойств путем изменения заряда, размеров, формы и симметрии компонентов

анионного блока. Низкоразмерные молекулярные системы могут также служить в качестве модельных при изучении новых физических явлений, связанных с электронными корреляциями и эффектами зарядового упорядочения.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на различных международных и российских конференциях: Fifth and Sixth International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets (ISCOM'03, Port Bourgenay, Франция, 2003г. и ISCOM'05, Key West, США, 2005г.); NATO School on Organic conductors, Superconductors and Magnets: From Synthesis to Molecular Electronics (Corfu, Греция, 2003г.); XX Congress of the International Union of Crystallography (IUCr-XX, Florence, Италия, 2005г.); International workshop on Chemistry of the Multifunctional Molecular Materials (Kyoto, Япония, 2005г.); Четвертой национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов (РСНЭ'03, Москва, 2003г.); Второй всероссийской конференции "Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики" (Новосибирск, 2004г.); XXII, XXIII и XXIV Научных чтений им. академика Н.В. Белова (Н.Новгород, 2003г., Москва, 2004г. и Н.Новгород, 2005г.); Пятой всероссийской конференции молодых ученых по современным проблемам теоретической и экспериментальной химии (Саратов, 2005г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 8 статей в реферируемых научных журналах, список которых приведен в конце автореферата.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 02-02-17063, 03-02-04023, 05-02-16980), программы Президиума РАН "Влияние атомно-кристаллической и электронной структуры на свойства конденсированных сред", INTAS (№ 00-0651).

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав и заключения; изложена на страницах и включает рисунков и список литературы из наименований. Приложение содержит таблицы структурных и экспериментальных параметров, координат атомов и основных межатомных расстояний в структурах 13-ти новых молекулярных проводников.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследований, сформулирована цель и основные результаты работы, определена их научная новизна и практическая значимость.

В литературном обзоре кратко дано историческое введение в область низкоразмерных молекулярных проводников, рассмотрено их

строение, способы формирования проводящей матрицы и типы упаковок молекул, вопросы взаимного влияния двух подсистем (органической катионной и неорганической анионной). Перечислены основные результаты, достигнутые в новом направлении по созданию гибридных полифункциональных материалов, в которых катион-радикальная органическая часть ответственна за проводящие свойства кристаллов, в то время как анионная – за магнитные, фотохромные или нелинейные оптические свойства. Большая часть обзора посвящена характеристике структурных модуляций, возникающих в кристаллах низкоразмерных проводников. Обсуждаются причины их возникновения, описаны эффекты, связанные с локализацией заряда, фазовыми превращениями типа порядок-беспорядок и др.

Вторая глава посвящена методической и экспериментальной части работы. Здесь приведены характеристики аппаратуры и техники рентгеноструктурных исследований и измерения проводящих свойств. Для отбора и определения качества монокристаллов широко применялись рентгеновские фотометоды (Лауэ, вращения и Вейссенберга), в частности, они сыграли ключевую роль в обнаружении и изучении характера сверхструктурных отражений. Экспериментальные массивы структурных амплитуд были получены на дифрактометрах Enraf Nonius CAD4F с точечным детектором, Bruker КарраССD и Bruker X8APEX с координатными детекторами. Использование низкотемпературных азотных и гелиевых приставок позволило проводить эксперименты при температурах от комнатной до 30 К. Структуры кристаллов **1-13** были определены прямым методом с последующими Фурье-синтезами и уточнены МНК в полноматричном анизотропно-изотропном приближении с использованием комплекса программ SHELX'97. Координаты атомов Н для большинства структур были рассчитаны геометрически, поглощение учитывали полуэмпирическим методом по программе SADABS, которая входит в программное обеспечение дифрактометров фирмы Bruker, PSI-SCAN (для дифрактометра CAD4F), либо аналитическим методом с использованием пакета программ для структурного анализа WinGX.

Структурные данные послужили базой для теоретических расчетов энергии межмолекулярных взаимодействий и электронной структуры проводящих слоев.

Проводимость монокристаллов измерялась в различных кристаллографических направлениях параллельно и перпендикулярно проводящим слоям (продольная и поперечная проводимость) четырехконтактным методом на постоянном или переменном низкочастотном токе в интервале температур 4-300К. Платиновые контакты приклеивались к образцу с помощью графитовой пасты. Для измерений под давлением кристалл на специальном держателе

устанавливали в ячейке давления, с возможностью создания гидростатического давления до 12 кбар.

В третьей главе приведено описание кристаллической и электронной структуры 13 новых катион-радикальных солей с металлокомплексными анионами. Основные кристаллографические данные и параметры эксперимента приведены в таблице 1.

Таблица 1. Основные кристаллографические данные и параметры эксперимента для кристаллов **1 – 13**

| | | | |
|---|-----|---|------|
| α' -(ET) ₄ [OsNOCl ₅]-NB | (1) | α' -(EDT-CONH ₂) ₄ [NP] | (8) |
| δ -(ET) ₄ [OsNOCl ₅] _{1.33} (NB) _{0.67} | (2) | β -(EDT-(CONH ₂) ₂) ₄ [NP]-NB | (9) |
| κ -(ET) ₄ [OsNOCl ₅]-BN | (3) | β'' -(BEDO) _{2.43} {K ₂ [CrNO(CN) ₅]} | (10) |
| β -(ET) ₂ [OsNOCl ₅] | (4) | β'' -(BEDO) ₂ [Fe _{0.5} Co _{0.5} (CN) ₆] _{1/3} -Solv _x | (11) |
| β'' -(ET) ₃ [OsNOCl ₅] | (5) | κ -(BDH) ₄ [Hg(SCN) ₄]-BN | (12) |
| β'' -(ET) ₂ [NP] | (6) | α' -(BDH) ₆ [Hg(SCN) ₄][Hg(SCN) ₃] | (13) |
| β'' -(ET) ₃ [NP]-EG | (7) | | |

ET (BEDT-TTF) – бис(этилендитио)тетратиафульвален;

BEDO (BEDO-TTF) – бис(этилендиоксо)тетратиафульвален;

EDT-(CONH₂)₂ – диамидоэтилендитиотетратиафульвален;

EDT-CONH₂ – амидоэтилендитиотетратиафульвален;

BDH (BDH-TTP) – бис(дитиоланилиден)тетратиапентален;

NP – [FeNO(CN)₅]²⁻, нитропруссид; NB – C₆H₅NO₂, нитробензол;

BN – C₆H₅CN, бензонитрил; EG – C₂H₆O₂, этиленгликоль.

| | 1 | | | 2 | 3 | |
|---|-----------------|------------|------------|------------|-----------------|-----------------|
| T, K | 292(2) | 130(2) | 30(2) | 295(2) | 295(2) | 293(2) |
| Дифрактометр | CAD4 | | | CAD4 | CAD4 | X8APEX |
| Симметрия | Триклинная | | | Моноклин. | Триклинная | |
| a, Å | 9.6275(6) | 9.5722(9) | 9.5518(1) | 15.034(3) | 8.7410(4) | 8.7540(2) |
| b, Å | 11.1599(6) | 10.9641(5) | 10.9230(2) | 6.728(2) | 11.9042(6) | 11.9199(3) |
| c, Å | 18.064(1) | 17.964(2) | 17.9469(2) | 35.211(6) | 17.1842(6) | 34.4221(8) |
| α , ° | 101.478(5) | 101.158(6) | 101.125(1) | 90 | 95.305(4) | 95.305(1) |
| β , ° | 91.926(6) | 91.808(8) | 91.801(1) | 92.98(1) | 92.646(3) | 92.646(9) |
| γ , ° | 110.894(5) | 110.921(6) | 110.991(1) | 90 | 95.136(4) | 95.1342(9) |
| V, Å ³ | 1765.3(2) | 1717.3(3) | 1705.00(4) | 3556(1) | 1770.6(1) | 3556.7(2) |
| Пр. группа, Z | P $\bar{1}$, 1 | | | I2/a, 2 | P $\bar{1}$, 1 | P $\bar{1}$, 2 |
| $\rho_{\text{calc.}}$, g/cm ³ | 1.937 | 1.991 | 2.005 | 2.008 | 1.912 | 1.904 |
| μ , cm ⁻¹ | 29.85 | 30.69 | 30.91 | 36.20 | 29.74 | 29.61 |
| F(000) | 1024 | | | 2123 | 1014 | 2028 |
| Диапазон θ , ° | 2.01÷30.03 | 3.85÷32.00 | 2.04÷27.88 | 2.32÷24.97 | 2.00÷27.46 | 0.59÷30.34 |
| N ₁ | 10582 | 61823 | 13467 | 6222 | 8607 | 42521 |
| N ₂ | 10278 | 11839 | 7280 | 3100 | 8066 | 17822 |
| R _{int} | 0.016 | 0.0251 | 0.0145 | 0.114 | 0.018 | 0.0234 |
| N ₃ | 399 | 451 | 443 | 210 | 434 | 902 |
| Goof по F ² | 1.085 | 1.035 | 1.106 | 1.097 | 1.015 | 1.093 |
| R [I > 2 σ (I)] | 0.0329 | 0.0186 | 0.0205 | 0.0493 | 0.0363 | 0.0374 |

N₁ – количество измеренных рефлексов, N₂ – количество независимых рефлексов с I > 2 σ (I), N₃ – число уточняемых параметров

Таблица 1 (продолжение). Основные кристаллографические данные и параметры эксперимента для кристаллов 1 – 13

| | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|--|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|--|--------------------------|
| Температура, К | 291(2) | 291(2) | 295(2) | 295(2) | 295(2) | 295(2) |
| Дифрактометр | CAD4 | CAD4 | CAD4 | X8APEX | CAD4 | CAD4 |
| Симметрия | Триклин. | Триклин. | Триклин. | Триклин. | Моноклин. | Триклин. |
| <i>a</i> , Å | 8.7249(3) | 7.6672(8) | 6.686(1) | 19.481(3) | 12.6780(7) | 7.595(1) |
| <i>b</i> , Å | 10.3380(5) | 9.866(1) | 8.672(1) | 8.641(1) | 7.7065(4) | 12.468(1) |
| <i>c</i> , Å | 11.0927(6) | 17.973(1) | 16.095(3) | 16.441(2) | 30.733(1) | 12.133(1) |
| α , ° | 110.410(4) | 91.115(9) | 99.91(1) | 98.89(1) | 90 | 121.72(1) |
| β , ° | 98.410(4) | 93.636(7) | 101.54(1) | 93.17(1) | 90.229(4) | 96.07(1) |
| γ , ° | 103.834(4) | 102.434(9) | 94.59(1) | 101.27(1) | 90 | 90.72(1) |
| <i>V</i> , Å ³ | 881.06(7) | 1324.2(2) | 894.3(2) | 2680.5(1) | 3002.7(3) | 968.7(2) |
| Пр. группа, Z | <i>P</i> $\bar{1}$, 1 | <i>P</i> $\bar{1}$, 1 | <i>P</i> $\bar{1}$, 1 | <i>P</i> $\bar{1}$, 2 | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> , 2 | <i>P</i> $\bar{1}$, 0.5 |
| ρ_{calc} , g/cm ³ | 2.199 | 1.945 | 1.829 | 1.774 | 1.732 | 1.595 |
| μ , cm ⁻¹ | 49.71 | 36.38 | 13.92 | 12.62 | 11.39 | 9.04 |
| <i>F</i> (000) | 568 | 764 | 498 | 1456 | 1588 | 473 |
| Диапазон θ , ° | 2.02÷30.01 | 3.89-27.99 | 2.40-24.98 | 1.26÷32.71 | 2.08÷27.47 | 2.71÷25.02 |
| <i>N</i> ₁ | 10214 | 26451 | 3457 | 27538 | 17870 | 3406 |
| <i>N</i> ₂ | 5133 | 5653 | 3079 | 14818 | 6837 | 3130 |
| <i>R</i> _{int} | 0.021 | 0.054 | 0.040 | 0.0228 | 0.0364 | 0.1201 |
| <i>N</i> ₃ | 214 | 312 | 223 | 694 | 472 | 313 |
| Goof по <i>F</i> ² | 1.031 | 1.083 | 1.009 | 0.961 | 1.007 | 1.078 |
| <i>R</i> [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] | 0.0238 | 0.0475 | 0.056 | 0.047 | 0.0316 | 0.0457 |

| | 10 | 11 | 12 | 13 | |
|--|------------------------|------------------------|---------------|---------------|------------------------|
| Температура, К | 295(2) | 293(2) | 293(2) | 293(2) | 100(2) |
| Дифрактометр | CAD4 | X8APEX | X8APEX | X8APEX | |
| Симметрия | Триклинная | Моноклин. | Триклин. | Триклинная | |
| <i>a</i> , Å | 3.9938(3) | 4.519(1) | 4.075(6) | 11.760(2) | 11.6116(6) |
| <i>b</i> , Å | 5.3544(5) | 4.336(1) | 10.32(1) | 12.579(2) | 22.884(1) |
| <i>c</i> , Å | 19.303(1) | 19.218(3) | 37.73(5) | 41.787(1) | 38.985(2) |
| α , ° | 95.291(8) | 91.43(2) | 90 | 94.527(1) | 91.16(2) |
| β , ° | 94.407(7) | 93.96(2) | 90 | 97.964(1) | 95.25(3) |
| γ , ° | 98.741(7) | 119.14(2) | 99.19(2) | 90.143(1) | 113.47(2) |
| <i>V</i> , Å ³ | 404.51(6) | 327.0(1) | 1566(3) | 3675.3(4) | 5145(2) |
| Пр. группа, Z | <i>P</i> $\bar{1}$, 1 | <i>P</i> $\bar{1}$, 1 | <i>P</i> b, 2 | <i>P</i> 1, 2 | <i>P</i> $\bar{1}$, 2 |
| ρ_{calc} , g/cm ³ | 1.315 | 1.274 | 1.509 | 1.893 | 2.049 |
| μ , cm ⁻¹ | 5.88 | 11.72 | 7.73 | 31.62 | 41.66 |
| <i>F</i> (000) | 164 | 123 | 725 | 2088 | 3136 |
| Диапазон θ , ° | 3.87÷24.95 | 5.35÷19.97 | 1.62÷27.14 | 0.49÷28.99 | 0.54÷27.25 |
| <i>N</i> ₁ | 1424 | 591 | 8848 | 24681 | 50143 |
| <i>N</i> ₂ | 1222 | 506 | 4510 | 21850 | 19566 |
| <i>R</i> _{int} | 0.2021 | 0.1149 | 0.0798 | 0.0299 | 0.033 |
| <i>N</i> ₃ | 84 | 67 | 271 | 1470 | 1084 |
| Goof по <i>F</i> ² | 1.058 | 2.016 | 1.586 | 1.071 | 1.092 |
| <i>R</i> [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] | 0.0641 | 0.0931 | 0.1225 | 0.0631 | 0.069 |

В первом разделе третьей главы рассмотрены молекулярные проводники, полученные на основе различных органических доноров с изостерическими октаэдрическими металлокомплексными анионами: $[\text{OsNOCl}_5]^{2-}$, $[\text{FeNO}(\text{CN})_5]^{2-}$ (NP) и $[\text{MX}(\text{CN})_5]^{3-}$, где $\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}$ и $\text{X} = \text{NO}, \text{CN}$.

Первая часть посвящена проводникам на основе широко используемого в органических низкоразмерных системах π -донора ET с анионом $[\text{OsNOCl}_5]^{2-}$. В этом семействе обнаружено и структурно охарактеризовано пять фаз (**1-5** в табл. 1), причем три из них (α' , δ , β -фазы) были получены в одном синтезе, а фаза с β'' -типом упаковки доноров образуется путем фазового превращения из δ -фазы (типы упаковок доноров схематически изображены на рис.1).

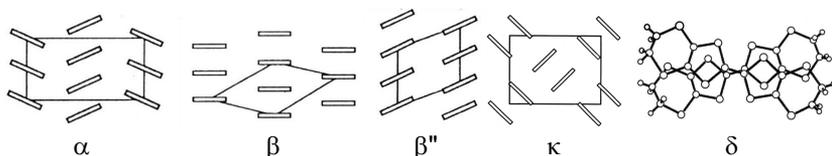


Рис.1. Типы упаковок органических доноров в проводящих слоях изученных кристаллов

Кристаллы **1-5** характеризуются слоистой структурой. В α' -(ET) $_4$ [OsNOCl $_5$]-NB (**1**) проводящий слой сформирован из двух кристаллографически независимых стопок, чередующихся вдоль направления b (рис.2а). Прослеживается явная корреляция проводящего донорного и анионного слоев: одна из стопок лежит между рядами анионов и заряд доноров в ней близок к +0.75, в то время как в другой стопке, которая расположена между нейтральными молекулами растворителя, заряд донора заметно ниже (+0.25) (рис.2б). Таким образом, неэквивалентное электростатическое взаимодействие двух ET-стопок с анионным слоем приводит к зарядовому упорядочению в проводящем слое и, как следствие, к активационному ходу проводимости с энергией 0.06 эВ.

Моноклинная ячейка δ -(ET) $_4$ [OsNOCl $_5$] $_{1.33}$ -NB $_{0.67}$ (**2**) включает два эквивалентных катион-радикальных слоя, чередующихся с анионными слоями вдоль направления c (рис.3). Донорный слой построен из зигзагообразных стопок ET, идущих вдоль a -направления. Комплексный анионный слой содержит анион $[\text{OsNOCl}_5]^{2-}$ и молекулу растворителя, перемешанные в одной позиции в соотношении 2:1. Отметим, что с течением времени (несколько месяцев) в кристаллах **2** происходит структурный фазовый переход, сопровождающийся выходом из кристалла молекулы растворителя NB и образованием новой фазы β'' -(ET) $_3$ [OsNOCl $_5$] (**5**).

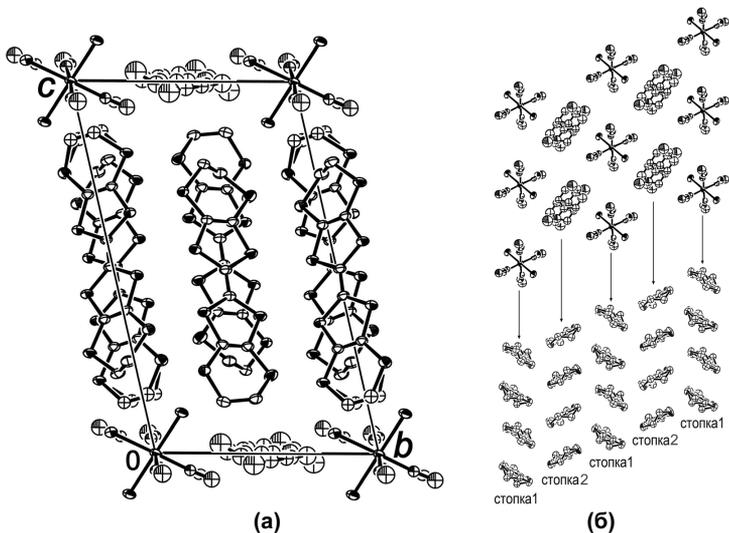


Рис.2. Проекция кристаллической структуры 1 вдоль направления *a* (а) и проекции анионного и катионного слоев вдоль направления *c* (б)

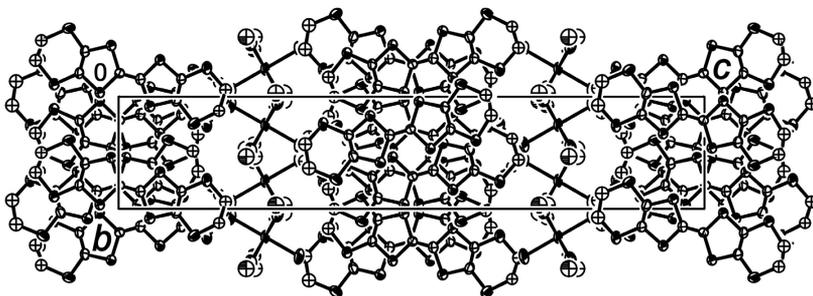


Рис.3. Проекция структуры 2 вдоль направления *a*

На дифракционной картине кристаллов *k*-фазы (3) обнаружены слабые (с интенсивностью на два порядка меньше основных) сверхструктурные отражения, соответствующие удвоению периода *c* (табл.1). Для усредненной структуры, проекция которой вдоль *a*-направления показана на рис.4а, характерна высокая степень беспорядка: в проводящем слое разупорядочены концевые этиленовые группы доноров, а в комплексном анионном слое относительно центра инверсии разупорядочены и анион, и молекула растворителя BN. Учет сверхструктурных отражений приводит к структуре с полностью упорядоченным растворителем (рис.4б) и частичным упорядочением этиленовых групп доноров.

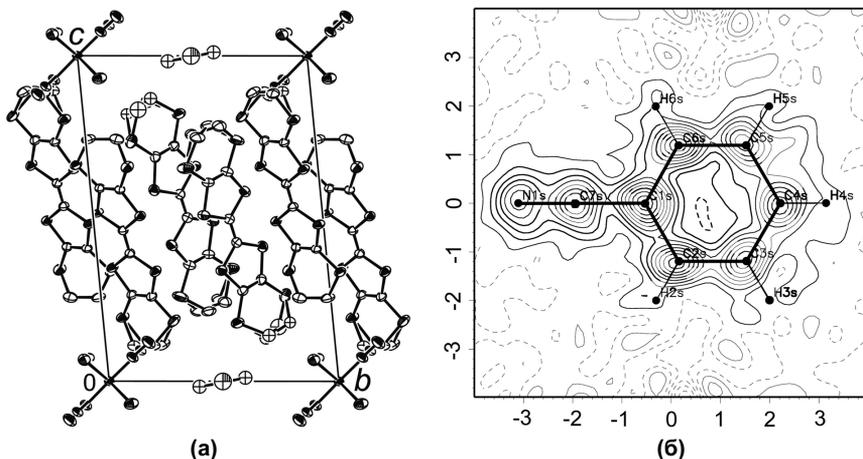


Рис.4. Проекция усредненной структуры 3 вдоль направления *a* (а), карта электронной плотности по F_{obs} для упорядоченной молекулы BN (б)

Структура катион-радикальной соли с полным переносом заряда, β -(ET)₂[OsNOCl₅] (4), состоит из стопок, идущих вдоль *a*-направления (рис.5а). Анализ межмолекулярных контактов свидетельствует о взаимодействии доноров не только внутри проводящего слоя β -типа, параллельного плоскости *ac*, но и между слоями. Последнее обычно не характерно для слоистых молекулярных проводников. Активационная проводимость кристаллов с энергией активации 0.1 эВ является результатом димеризации доноров в стопках, этот вывод подтверждают расчеты электронной зонной структуры. Уточнение структуры в нецентросимметричной пространственной группе (*P1*)

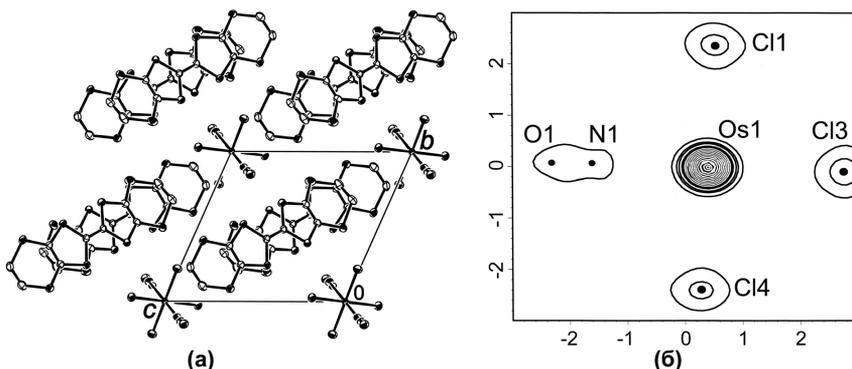


Рис.5. Проекция структуры 4 вдоль направления *a* (а), карта электронной плотности аниона для структуры, решенной в группе *P1* (б)

выявляет преимущественное направление NO-группы аниона $[\text{OsNOCl}_5]^{2-}$ в ячейке (рис.5б).

В следующей части описываются структуры катион-радикальных солей на основе донора ET с анионом нитропрусида $[\text{NP}]^{2-}$: β'' -(ET) $_2$ [NP] (**6**) и β'' -(ET) $_3$ [NP]·EG (**7**) (рис.6а и б). Структура кристаллов этих солей включает один и тот же структурный блок состава (ET) $_2$ [NP]. Из таких блоков формируются проводящие слои β'' -типа, близкие по структуре, но разные по зарядовому состоянию доноров: ET имеет заряд +1 в **6** и +0.67 в **7**. Согласно расчетам электронной зонной структуры, оба кристалла должны быть металлами (рис.6в и г), однако фаза **6** с полным переносом заряда имеет активационную температурную зависимость сопротивления ($E_a = 0.1$ эВ).

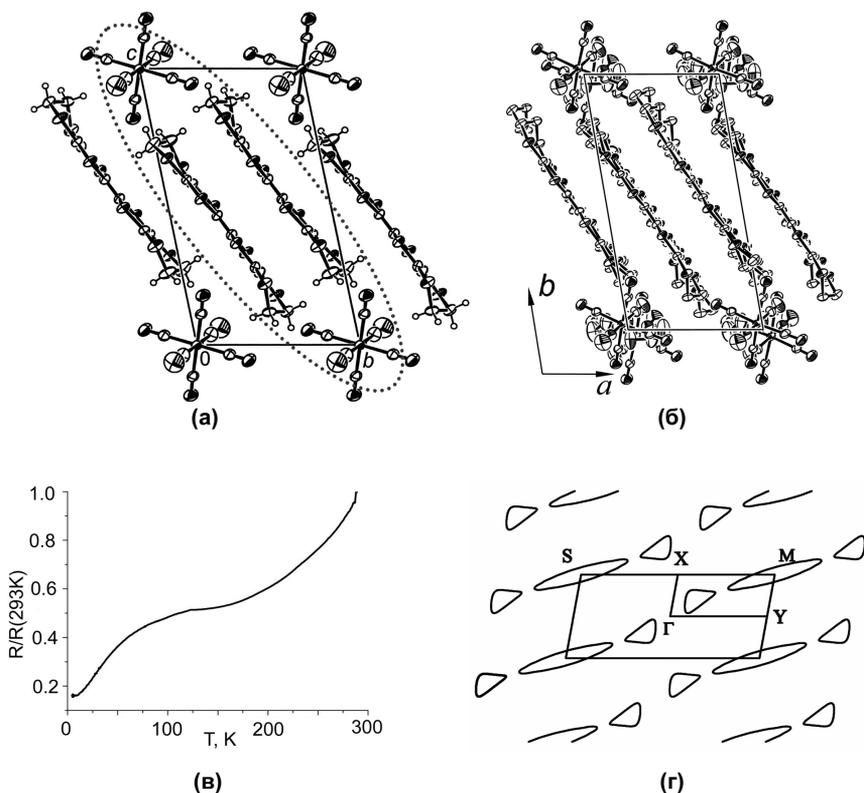


Рис.6. Проекция структуры **6** вдоль направления *a*. Пунктиром выделен «жесткий» структурный блок (ET) $_2$ [NP] (а). Проекция структуры **7** вдоль направления *c* (б). Температурная зависимость сопротивления (в) и рассчитанная поверхность Ферми (г) для **7**

Третья часть посвящена катион-радикальным солям на основе производных EDT с анионом нитропрусида $[\text{NP}]^{2-}$. Новые доноры содержат группы CONH_2 , благодаря которым повышается их способность к образованию водородных связей, т.к. NH_2 является донором H, а O – акцептором, что вносит специфические черты в строение проводящей системы. В структуре α' -(EDT- CONH_2) $_4$ [NP] (**8**) за счет водородных связей образуется межслоевой донорный димер, а также наблюдаются водородные контакты с анионом NP^{2-} (рис.7а), в то время как в структуре β -(EDT-(CONH_2) $_2$) $_4$ [NP]·NB (**9**) (рис.8а) донор содержит две группы CONH_2 , через которые доноры связаны вдоль c-направления в бесконечную цепочку (рис.7б).

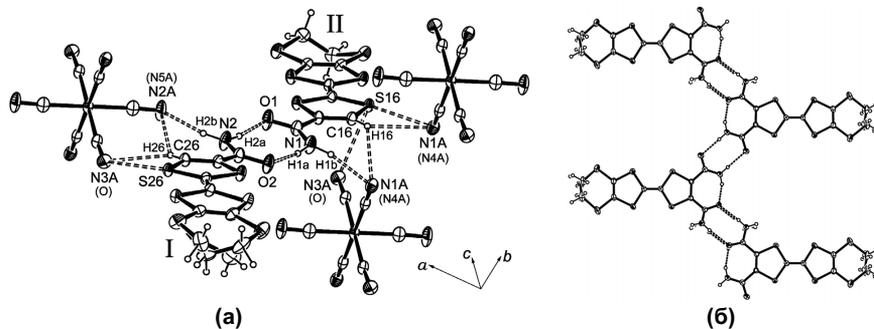


Рис.7 Образование межслоевого димера (а) и цепочки (б) доноров в структурах 8 и 9, соответственно

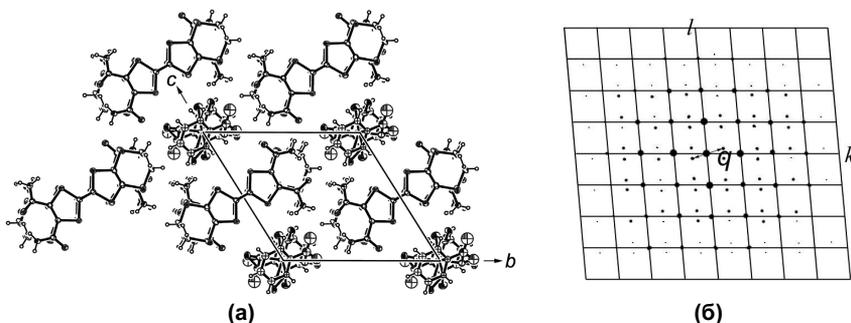


Рис.8. Проекция кристаллической структуры 9 вдоль направления a (а) и спутничные отражения на дифракционной картине кристаллов 9 (б)

В кристалле **8** димеризация наблюдается также внутри слоя, и согласно теоретическим расчетам энергия межмолекулярного взаимодействия внутри димеров на два порядка больше взаимодействия между ними, что приводит к диэлектризации

кристаллов. В **9**, несмотря на наличие укороченных контактов между стопками, энергии соответствующих взаимодействий очень малы по сравнению с взаимодействиями в стопке, поэтому этот проводник может рассматриваться как квазиодномерный. Наличие несоразмерной модуляции в кристаллах **9** (рис.8б) с компонентой вектора модуляции $q_x=1/2$ вдоль направления стопки может приводить к возникновению щели на уровне Ферми. Проводимость кристаллов имеет активационный характер, $E_a = 0.2$ эВ для **8** и 0.09 эВ для **9**.

В четвертой части рассмотрены структуры катион-радикальных солей на основе донора BEDO, с магнитными анионами $[\text{CrNO}(\text{CN})_5]^{3-}$ и $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$, где $\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}$. Молекула BEDO является аналогом молекулы ET, в которой атомы серы в периферийных гетероциклах заменены на кислород, что обуславливает способность BEDO к образованию в кристалле водородных связей между этиленовыми группами и кислородными атомами соседних молекул. Жесткость этих связей определяет стабильный β'' -тип упаковки молекул в слоях. Из многочисленных синтезов катион-радикальных солей этого семейства удалось отобрать монокристаллы двух фаз для рентгеновского дифракционного эксперимента: β'' -(BEDO) $_{2.43}\{\text{K}_2[\text{CrNO}(\text{CN})_5]\}$ (**10**) и β'' -(BEDO) $_2\{(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})[(\text{CN})_6]\}_{1/3}\cdot\text{Solv}_x$ (**11**). Первая из них является композитной структурой и качественно описывается двумя независимыми несоразмерными подрешетками, анионной и катионной (рис.9а), экспериментальные данные для каждой из них отдельно были получены на дифрактометре CAD4. Катионная ячейка содержит одну молекулу BEDO, и в кристалле формируется регулярный проводящий слой. Анионная подрешетка содержит комплексный анион, в состав которого входит $[\text{CrNO}(\text{CN})_5]^{3-}$ и K^+ , занимающие смешанную

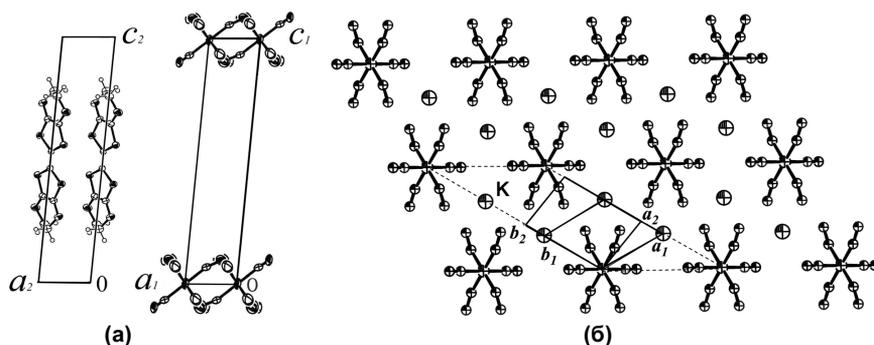


Рис.9 Катионная и анионная подрешетки структуры **10** (а), модель упорядочения анионного слоя (пунктиром обозначена анионная сверхячейка) (б)

(в соотношении 1:2) позицию в центре инверсии (0,0,0). Зная состав каждой из двух подрешеток, из отношения объемов элементарных ячеек удалось установить состав катион-радикальной соли (рис.9б).

Для кристаллов **11**, состав которых определен методом рентгеноспектрального анализа и косвенно подтвержден данными Раман-спектроскопии, установлена модель структуры. Наличие в ряде кристаллов диффузных сверхструктурных отражений, которые соответствовали утроению периода a вдоль направления стопок, позволило построить модель утроенной ячейки (рис.10а). Видно, что в анионном слое образуется полость, в которой может находиться как нейтральная молекула растворителя (Solv.), так и небольшого размера ион, что позволяет изменять зарядовое состояние донора и тем самым влиять на проводящие свойства. Кристаллы обеих фаз являются металлами до низких температур (рис.10б).

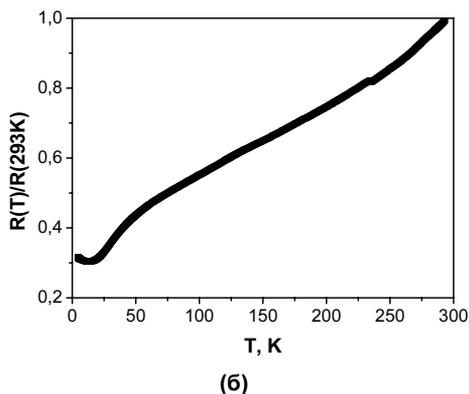
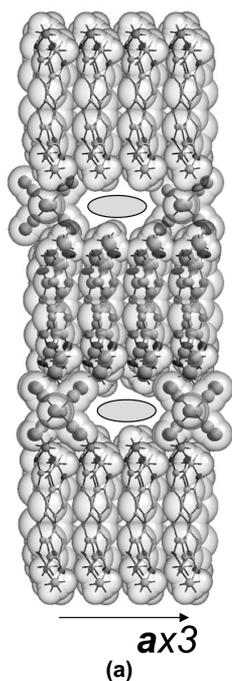


Рис.10 Модель структуры кристаллов **11** с утроенной вдоль направления a ячейкой (овалом обозначены полости в анионном слое, где может находиться молекула растворителя) (а) и температурная зависимость сопротивления кристаллов **10**

Во *втором разделе* третьей главы описываются кристаллическая и электронная структура органических проводников, синтезированных на основе нового органического донора BDH с ртутьсодержащими анионами различной геометрии. Молекула BDH является структурным изомером молекулы ET. Ожидалось, что на основе этого донора с

полимерным металлокомплексными анионами ртути можно получить катион-радикальные соли, кристаллы которых будут изоструктурны кристаллам семейства α -(ET)₄{M[Hg(SCN)₄]}. Изучение этого семейства катион-радикальных солей в последние годы дало много интересных физических результатов (эффект Шубникова – де Гааза, гигантские угловые осцилляции магнетосопротивления, магнитные фазовые переходы, индуцируемые магнитным полем волны зарядовой плотности и сверхпроводимость). Однако оказалось, что донор BDH образует с тиоцианатомеркуратными анионами катион-радикальные соли совсем другого состава и структуры. В одном синтезе были получены кристаллы двух новых фаз: κ -(BDH)₄[Hg(SCN)₄] \cdot NB (**12**) и α' -(BDH)₆[Hg(SCN)₄][Hg(SCN)₃] (**13**).

Структура **12** (рис.11а) содержит проводящие слои κ -типа, что типично для катион-радикальных солей на основе BDH донора. Некоторые кристаллы этой фазы на дифракционной картине обнаруживают слабые сверхструктурные отражения, учет которых при решении и уточнении структуры приводит к понижению симметрии ячейки до *P*1. Вследствие удвоения одного из периодов образуются два неэквивалентных анионных слоя, в одном из которых происходит полное упорядочение аниона [Hg(SCN)₄]²⁻ и молекулы растворителя BN, а в другом остается беспорядок в заселенности их позиций. Несмотря на упорядочение, кристаллы этой фазы являются стабильными металлами вплоть до низких температур (рис.11б).

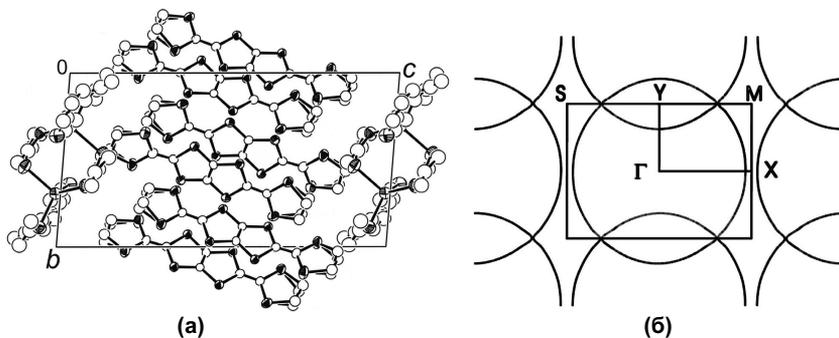


Рис.11. Проекция структуры **12 вдоль направления *a* (а) и рассчитанная для проводящего слоя поверхность Ферми (б)**

Структура **13** является первой структурой с α' -типом упаковки донорного слоя среди органических проводников, полученных на основе BDH. Кроме того, в структуре присутствуют два кристаллографически независимых органических слоя, которые различаются по способу перекрытия доноров (рис.12). Анионный

слой состоит из полимерных цепочек, идущих вдоль направления a , в которых чередуются анионы $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$ и $[\text{Hg}(\text{SCN})_3]^-$. При понижении температуры в районе 250К на дифракционной картине наблюдается появление слабых сверхструктурных отражений, соответствующих удвоению одного из периодов ячейки. Их интенсивности набирают силу при 200К, после чего сверхструктурные отражения ведут себя как отражения от основной ячейки. Структурный переход связан с упорядочением при низких температурах одной из двух кристаллографически независимых цепочек анионов в анионном слое. Нужно заметить, что на температурной зависимости сопротивления при $T=250\text{К}$ наблюдается минимум, ниже 250К проводимость кристаллов активационная с энергией активации 6 мэВ, причем минимум сопротивления под давлением до 12 кбар смещается в область более низких температур.

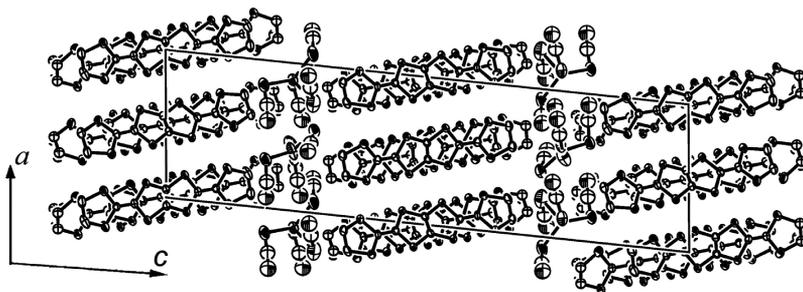


Рис.12. Проекция структуры 13 вдоль направления a

В четвертой, заключительной главе приводится анализ и обобщение результатов, разобраны вопросы, касающиеся специфики упаковки донорных органических молекул в исследованных кристаллах, соразмерных и несоразмерных структурных модуляций и фазовых превращений. В таблице 2 систематизированы данные по структурным и физическим свойствам полученных кристаллов.

В процессе работы были найдены и исследованы монокристаллы органических проводников, на дифракционной картине которых присутствовали сверхструктурные отражения, хотя далеко не все кристаллы в синтезах обладали такими особенностями. Для каждого из кристаллов установлена природа возникновения структурных модуляций. В частности, были исследованы соразмерные структурные модуляции, соответствующие удвоению (кристаллы 3, 12, 13), либо утроению (2) одного из периодов. Показано, что они связаны с упорядочением молекул в анионной и/или в катионной части (рис.13).

В кристаллах 13 структурный переход с образованием сверхструктурных отражений, соответствующих удвоению периода в

Таблица 2. Свойства новых низкоразмерных проводников

| № | Состав | Тип слоя | Свойства* |
|----|--|----------|-------------------------------------|
| 1 | (ET) ₄ [OsNOCl ₅]·NB | α' | П/п, CO |
| 2 | (ET) ₄ [OsNOCl ₅] _{1.33} ·(NB) _{0.67} | δ | М-Д=160 К, (b×3), ф.п. в β"-фазу |
| 3 | (ET) ₄ [OsNOCl ₅]·BN | κ | П/п, (c×2) |
| 4 | (ET) ₂ [OsNOCl ₅] | β | П/п |
| 5 | (ET) ₃ [OsNOCl ₅] | β" | не измерены |
| 6 | (ET) ₂ [NP] | β" | П/п |
| 7 | (ET) ₃ [NP]·EG | β" | М>0.3 К |
| 8 | (EDT-CONH ₂) ₄ [NP] | α | П/п |
| 9 | (EDT-(CONH ₂) ₂) ₄ [NP]·NB | β | П/п (Q1D), q =±(0.5,0.3,0.2) |
| 10 | (BEDO) ₄ {K ₂ [CrNO(CN) ₅]} _{0.412} | β" | М>4.2 К, композит |
| 11 | (BEDO)[Fe _{0.5} Co _{0.5} (CN) ₆] _{1/3} | β" | М>4.2 К, (a×3) |
| 12 | (BDH) ₄ [Hg(SCN) ₄]·(BN) | κ | М>4.2 К |
| 13 | (BDH) ₆ [Hg(SCN) ₄][Hg(SCN) ₃] | α' | П/п, ф.п. (Т ~ 250 К) (b×2) |

*) П/п – полупроводник, CO (charge ordering) – зарядовое упорядочение, М-Д – переход металл-диэлектрик, ф.п. – фазовый переход, М – металл, Q1D – квазиодномерный проводник, **q** – вектор модуляции

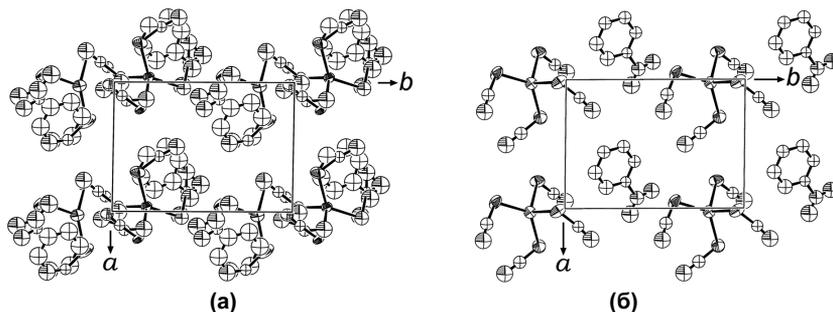


Рис.13. Проекция двух разных анионных слоев в структуре 12, в одном из которых присутствует беспорядок в позициях аниона $[Hg(SCN)_4]^{2-}$ и молекулы растворителя NB (а), а в другом их позиции полностью упорядочены (б)

катион-радикальном слое, сопровождается изменением проводящих свойств кристаллов.

Кристаллы 9 являются примером кристаллов с несоразмерными структурными модуляциями. На дифракционной картине 9 наблюдаются сателлитные отражения первого порядка с вектором $\mathbf{q}=\pm(0.5, 0.3, 0.2)$ (рис.86). Привлечение алгоритма четырехмерного пространства для уточнения структуры с учетом сверхструктурных отражений позволило установить, что основной вклад в образование сверхструктуры вносит модуляция заселенности и смещения позиций аниона $[NP]^{2-}$ и молекулы растворителя NB (рис.14).

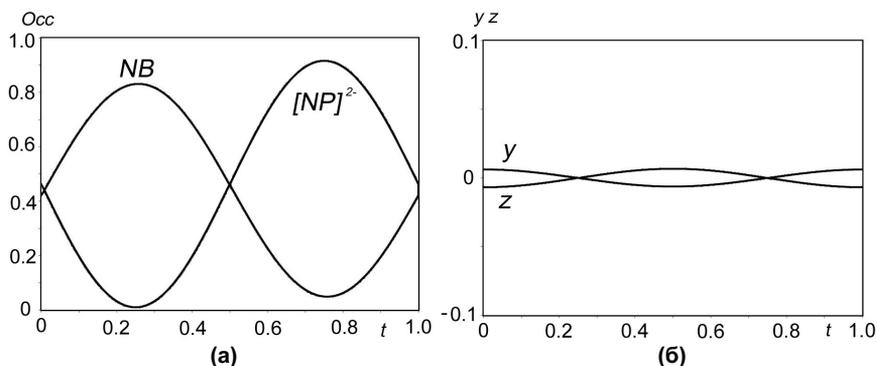


Рис.14. Гармоническая модуляция заселенности (*Occ*) аниона $[NP]^{2-}$ и молекулы растворителя *NB* (а) и смещения атома Fe аниона (по *y* и *z* координате) из средней позиции (б) вдоль направления модуляции *t* в структуре **9**

Структура **10** является композитной и описывается двумя несоразмерными подрешетками, анионной и катионной (рис.9а). В ряде кристаллов **10** наблюдалось появление диффузных сверхструктурных отражений, соответствующих упорядочению в анионном слое. С учетом стехиометрического состава анионного слоя и характера сверхструктуры была построена модель упорядочения позиций аниона $[CrNO(CN)_5]^{3-}$ и катиона K^+ в слое (рис.9б).

В кристаллах **1** при комнатной температуре было обнаружено неравномерное распределение заряда в проводящем слое (рис.2б). На температурной зависимости сопротивления вблизи $T=200K$ наблюдалось увеличение энергии активации. С целью изучения природы возможного фазового перехода были проведены дифрактометрические эксперименты при температурах 300, 130 и 30K. Полное определение структуры при этих температурах показало, что разделение заряда в проводящем слое сохраняется вплоть до низких температур, и во всем интервале температур общая структура катионного и анионного слоев меняется не значительно. При понижении температуры происходит полное упорядочение концевых этиленовых групп донора. Дальнейшее исследование электронной зонной структуры может выявить количественные изменения в энергиях взаимодействия между донорами при различных температурах.

В кристаллах $\delta-(ET)_4[OsNOCl_5]_{1.33}(NB)_{0.67}$ (**2**) с течением длительного времени (несколько месяцев) при нормальных условиях наблюдается структурный фазовый переход с образованием новой фазы $\beta''-(ET)_3[OsNOCl_5]$ (**5**), сопровождающийся выходом молекул растворителя *NB* из кристалла и большими структурными

перестройками как в анионной, так и в катион-радикальной подсистемах. На рис.15 представлена схема преобразования донорного слоя от δ типа упаковки молекул к β'' . Катион-радикальные слои двух фаз представлены в той ориентации, в которой они сосуществуют в одном кристалле. В δ -слое выделены фрагменты, где происходит переориентация молекул ЕТ. Анионные слои сильно отличаются в δ - и β'' -фазах. Однако наличие в некоторых кристаллах **2** сверхструктуры (утроение b -параметра) позволяет предполагать, что при фазовом переходе смещения в анионном слое менее значительны, чем в катионном слое. Установлено, что сверхструктура возникает вследствие упорядочения анионов, причем характер упорядочения таков, что периоды в плоскости анионных слоев в двух фазах очень близки. Таким образом, формирование анионной сверхструктуры на границе раздела фаз может предшествовать переходу и способствовать образованию β'' -фазы.

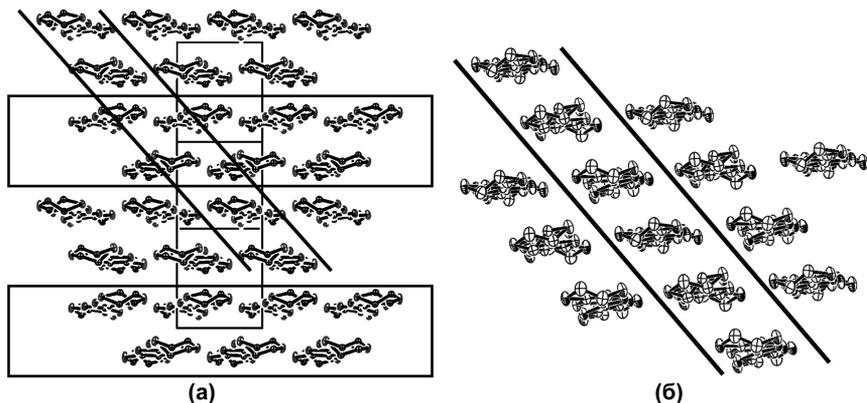


Рис.15. Проекция донорных слоев в структуре **2** до перехода (а) и в структуре **5** после фазового перехода (б). В структуре **2** прямоугольниками выделены ряды, где происходит поворот молекул вокруг нормали к плоскости ТТФ-фрагмента на угол $\sim 30^\circ$

В последней части этой главы рассматривается вопрос комплементарности анионной и катионной подсистем. Комплементарность органических и неорганических слоев является одной из малоизученных проблем в области строения низкоразмерных органических проводников.

На примере катион-радикальных солей на основе ЕТ и его аналогов с моонитрозильными октаэдрическими металлокомплексами в качестве анионов показано, что, изменяя компоненты синтеза, можно реализовать разные типы упаковки

донорного слоя в кристаллах. Так, в случае аниона $[\text{OsNOCl}_5]^{2-}$ можно говорить о некоем «псевдо»-полиморфизме кристаллов с обобщенной формулой $(\text{ET})_4[\text{OsNOCl}_5]_{2-x}\text{Sol}_x$ ($x=1$ для **1** и **3**, $x=0.67$ для **2** и $x=0$ для **4**) и упаковкой слоя α' , κ , δ и β типов (табл. 1). Отметим, что тип упаковки полностью не определяет характер проводимости кристаллов, т.к. межмолекулярные взаимодействия в слое, от которых зависят параметры электронной структуры, могут существенно различаться в пределах одного и того же типа. Кроме того, неравномерное распределение заряда в проводящем слое зачастую является причиной диэлектризации кристаллов. Специфика кристаллической структуры α' - $(\text{ET})_4[\text{OsNOCl}_5]\cdot\text{NB}$ (**1**) показывает, что такие системы могут служить в качестве модельных при изучении новых физических явлений, связанных с электронными корреляциями и эффектами зарядового упорядочения.

Показано, что изменение в проводящем слое в ряду донорных молекул $\text{ET} \rightarrow \text{BDH} \rightarrow \text{BEDO}$ ведет к повышению устойчивости катионной подсистемы и, соответственно, она менее подвержена воздействию анионного слоя. Это может приводить к внутренним напряжениям и образованию несоразмерных структурных модуляций, что наблюдается в композитной структуре β'' - $(\text{BEDO})_{2.43}\{\text{K}_2[\text{CrNO}(\text{CN})_5]\}$. Наоборот, хорошее сопряжение органических и неорганических слоев позволяет реализовать полностью комплементарную систему. Иллюстрацией этого могут служить кристаллы β'' - $(\text{ET})_2[\text{NP}]$, β'' - $(\text{ET})_3[\text{NP}]\cdot\text{EG}$ и β'' - $(\text{ET})_4[\text{NP}]_2$ ($A = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Na}^+, \text{Tl}^+, \text{NH}_4^+$), структуры которых содержат одинаковый структурообразующий блок $(\text{ET})_2\text{NP}$. Важную роль в образовании кристаллов катион-радикальных солей играет характер межмолекулярных взаимодействий: в случае кристаллов β'' - $(\text{BEDO})_{2.43}\{\text{K}_2[\text{CrNO}(\text{CN})_5]\}$ в донорном слое формируются водородные связи, тем самым обеспечивая его «жесткость», в случае β'' -фаз на основе ET с анионом $[\text{NP}]^{2-}$ образуются укороченные межмолекулярные $\text{S}\cdots\text{N}$ контакты между катионом и анионом, что приводит к формированию устойчивого строительного блока $(\text{ET})_2\text{NP}$.

Важным следствием несоизмеримой композитной структуры **10** является возможность изменять степень переноса заряда за счет изменения параметров анионной подрешетки. Если использовать в качестве компонентов анионного слоя более крупные катионы, такие как $\text{Rb}^+ \rightarrow \text{Cs}^+ \rightarrow [\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^+$, или включать нейтральные молекулы, степень переноса заряда будет изменяться, так как на каждый органический донор будет приходиться все меньшая часть анионной структурной единицы. В принципе, таким путем можно достичь полной комплементарности органических и неорганических блоков при одновременном изменении степени переноса заряда.

Аналогия структур катион-радикальных солей ET с анионом NP^{2-} : $\beta''\text{-(ET)}_2[\text{NP}]$, $\beta''\text{-(ET)}_3[\text{NP}]\cdot\text{EG}$ и семейства $\beta''\text{-(ET)}_4\text{A}[\text{NP}]_2$, где $\text{A} = \text{K}^+$, Rb^+ , Cs^+ , Na^+ , Ti^+ , NH_4^+ подсказывает возможные пути химического модифицирования этого семейства катион-радикальных солей. Например, есть вероятность получения катион-радикальной соли $(\text{ET})_2\text{A}[\text{NP}]$, с такими малыми по размеру катионами A как Li^+ или H^+ . Можно ожидать, что кристаллы этой соли будут изоструктурны кристаллам $\beta''\text{-(ET)}_2[\text{NP}]$, но иметь другую степень заполнения зоны проводимости.

Таким образом, исследованный класс молекулярных проводников позволил затронуть целый ряд важных вопросов в проблеме «структура – свойства». Обсуждаемые в этой работе результаты являются частью комплексного исследования в замкнутой цепочке «синтез – свойства – кристаллическая структура – электронная зонная структура – синтез». Рентгеноструктурный анализ является ключевым звеном этого цикла, поскольку с его помощью устанавливается состав кристалла, его строение, дается база для теоретического расчета электронной структуры. Итогом такого подхода является установление корреляции «структура – свойства» в гибридных материалах и выработка возможных путей их химического модифицирования с целью изменения физических свойств.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. В системе катион-радикальных солей с металлокомплексными анионами обнаружено 13 новых фаз и определена их полная структура: $\alpha'\text{-(ET)}_4[\text{OsNOCl}_5]\cdot\text{NB}$ (**1**), $\delta\text{-(ET)}_4[\text{OsNOCl}_5]_{1.33}(\text{NB})_{0.67}$ (**2**), $\kappa\text{-(ET)}_4[\text{OsNOCl}_5]\cdot\text{BN}$ (**3**), $\beta\text{-(ET)}_2[\text{OsNOCl}_5]$ (**4**), $\beta''\text{-(ET)}_3[\text{OsNOCl}_5]$ (**5**), $\beta''\text{-(ET)}_2[\text{NP}]$ (**6**), $\beta''\text{-(ET)}_3[\text{NP}]\cdot\text{EG}$ (**7**), $\alpha'\text{-(EDT-CONH}_2)_4[\text{NP}]$ (**8**), $\beta\text{-(EDT-(CONH}_2)_2)_4[\text{NP}]\cdot\text{NB}$ (**9**), $\beta''\text{-(BEDO)}_{2.43}\{\text{K}_2[\text{CrNO}(\text{CN})_5]\}$ (**10**), $\beta''\text{-(BEDO)}_2[\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}(\text{CN})_6]_{1/3}\cdot\text{Sol}_x$ (**11**), $\kappa\text{-(BDH)}_4[\text{Hg}(\text{SCN})_4]\cdot(\text{BN})$ (**12**), $\alpha'\text{-(BDH)}_6[\text{Hg}(\text{SCN})_4][\text{Hg}(\text{SCN})_3]$ (**13**). Оригинальные структурные данные послужили базой для расчетов электронных зонных структур, знание которых важно для более глубокого понимания транспортных свойств этих низкоразмерных систем.
2. В ряду изученных проводников кристаллы **10** и **11** являются первыми органическими металлами, стабильными до гелиевых температур, среди известных катион-радикальных солей с октаэдрическими магнитными металлокомплексными анионами $[\text{MX}(\text{CN})_5]^{3-}$, где $\text{X} = \text{CN}$ или NO .
3. Для фазы **1** найдено зарядовое упорядочение в проводящем слое, сохраняющееся до температуры 30 К, что приводит к активационному характеру проводимости кристаллов.

4. Установлено, что кристаллы семейства катион-радикальных солей ET с нитропруссидом содержат проводящие слои одинакового β -типа, с жестким молекулярным модулем состава $(ET)_2[NP]$, стабилизированным укороченными S...N контактами. Они имеют подобные электронные структуры, но различаются степенью заполнения зоны и транспортными свойствами. Аналогия структур подсказывает возможный путь химического модифицирования этих материалов.
5. Анализ несоизмеримой композитной структуры β -(BEDO)_{2.43}{K₂[CrNO(CN)₅]} (**10**) показал потенциальную возможность плавного варьирования зарядового состояния донора за счет постепенного изменения параметров анионной подрешетки путем подбора соответствующих компонентов анионного слоя.
6. Установлена структурная природа фазовых переходов в кристаллах **2** и **13**.
7. В ряде изученных кристаллов найдено существование соизмеримых (кристаллы **2**, **3**, **11-13**) и несоизмеримых (структура **9**) модуляций, определена структурная природа их возникновения.

ОСНОВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ НАУЧНЫХ РАБОТАХ:

1. R. Shibaeva, S. Khasanov, L. Zorina, S. Simonov, I. Shevyakova, L. Kushch, L. Buravov, E. Yagubskii, S. Baudron, C. Meziere, P. Batail, E. Canadell, J. Yamada "Exploitation of the photochromic nitroprusside anion $[FeNO(CN)_5]^{2-}$ as counterion for constructing molecular conductors: The first radical cation salts based on BDH-TTP and the amide functionalized derivatives of EDT-TTF" *J. Phys. IV France* 2004, **114**, 481-485.
2. Shevyakova, L. Buravov, V. Tkacheva, L. Zorina, S. Khasanov, S. Simonov, J. Yamada, E. Canadell, R. Shibaeva, E. Yagubskii "New organic metals based on BDH-TTP radical cation salts with the photochromic nitroprusside anion $[FeNO(CN)_5]^{2-}$ " *Adv. Funct. Mater.* 2004, **14** (7), 660-668.
3. S.V. Simonov, I.Yu. Shevyakova, L.V. Zorina, S.S. Khasanov, L.I. Buravov, V.A. Emel'yanov, E. Canadell, R.P. Shibaeva, E.B. Yagubskii "Variety of molecular conducting layers in the family of radical cation salts based on BEDT-TTF with the metal mononitrosyl complex $[OsNOCl_5]^{2-}$ " *J. Mater. Chem.* 2005, **15**, 2476-2488.
4. L.V. Zorina, S.S. Khasanov, S.V. Simonov, R.P. Shibaeva, L.A. Kushch, L.I. Buravov, E.B. Yagubskii, S. Boudron, C. Méziere, P. Batail, E. Canadell, P. Auban-Senzier "Crystalline patterns and band structure dimensionality in a series of conducting hybrids associating amide-functionalized EDT-TTF π -donors with the isosteric octahedral anions $[FeNO(CN)_5]^{2-}$ and $[M(CN)_6]^{3-}$ (M=Co, Fe)" *Synth. Metals* 2005, **155**, 527-538.
5. N.D. Kushch, A.V. Kazakova, L.I. Buravov, E.B. Yagubskii, S.V. Simonov, L.V. Zorina, S.S. Khasanov, R.P. Shibaeva, E. Canadell, Hua Song, Yun-ichi Yamada "The first BDH-TTP radical cation salts with mercuric counterions, κ -(BDH-TTP)₄[Hg(SCN)₄]C₆H₅NO₂ and α' -(BDH-TTP)₆[Hg(SCN)₃][Hg(SCN)₄]" *Synth. Metals* 2005, **155**, 588-594.
6. S.V. Simonov, L.V. Zorina, S.S. Khasanov, R.P. Shibaeva, I.Yu. Shevyakova, L.I.

Buravov, E.B. Yagubskii, E. Canadell "Molecular conductors with the common and robust building block (BEDT-TTF)₂NP but different band filling: β "-(BEDT-TTF)₂[NP], β "-(BEDT-TTF)₃[NP][EG] and β "-(BEDT-TTF)₄A[NP]₂, where A= Na⁺, K⁺, Rb⁺, ...; NP= [FeNO(CN)₅]²⁻ and EG= C₂H₄(OH)₂" *J. Mater. Chem.* 2006, **16**, 787-794.

7. A. Dubrovskii, T. Prokhorova, N.Spitsina, A.Kasakova, N.Kushch, L.Buravov, S. Simonov, L.Zorina, S.Khasanov, R.Morgunov, O.Drozdova, Y. Tanimoto, R. Shibaeva, E. Yagubskii "Hybrid molecular metals based on BEDO-TTF salts with paramagnetic [CrNO(CN)₅]³⁻ and [M(CN)₆]³⁻ anions, M=Fe, Cr" *J. Low Temp. Phys.* 2006, **142** (3/4), 000-000.

8. Р.П. Шibaева, С.С. Хасанов, Л.В. Зорина, С.В. Симонов "Структурные особенности низкоразмерных молекулярных проводников – представителей новых гибридных полифункциональных материалов" *Кристаллография* 2006 (в печати).