

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

ЧЕРНОГОЛОВКА 2006

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА I. Структура, сверхструктура, фазовые переходы в низкоразмерных органических проводниках (литературный обзор)	12
I-1. Низкоразмерные молекулярные проводники – представители новых гибридных полифункциональных материалов	12
I-2. Структурные особенности, сверхструктура, локализация заряда в проводящем слое	19
I-3. Фазовые переходы	32
I-4. Постановка задачи	39
ГЛАВА II. Методика эксперимента	41
II-1. Синтез монокристаллов низкоразмерных органических проводников	42
II-2. Рентгеновская дифрактометрия и структурный анализ	42
II-3. Расчет электронной зонной структуры	52
II-4. Измерение температурной зависимости сопротивления монокристаллов	52
ГЛАВА III. Кристаллическая и электронная структура новых катион-радикальных солей	54
III-1. Катион-радикальные соли с изостерическими октаэдрическими металлокомплексными анионами	54
III-1.1. Катион-радикальные соли BEDT-TTF с анионом $[\text{OsNOCl}_5]^{2-}$	54
III-1.2. Катион-радикальные соли BEDT-TTF с анионом нитропрусида $[\text{FeNO}(\text{CN})_5]^{2-}$ ($\equiv [\text{NP}]^{2-}$)	71
III-1.3. Катион-радикальные соли производных EDT-TTF с анионом $[\text{NP}]^{2-}$	78

III-1.4. Катион-радикальные соли BEDO-TTF с анионами [CrNO(CN) ₅] ³⁻ и [M(CN) ₆] ³⁻ , где M = Fe, Co	85
III-2. Катион-радикальные соли BDH-TTP с ртутьсодержащими анионами	91
ГЛАВА IV. Сверхструктура и фазовые переходы	99
IV-1. Структурные модуляции и композиты	99
IV-1.1. Кристаллы с соразмерной структурной модуляцией	99
IV-1.2. Кристаллы с несоразмерной структурной модуляцией	107
IV-1.3. Композитная структура	109
IV-2. Фазовые переходы	111
IV-3. Вопросы комплементарности органических и неорганических блоков	117
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	120
ЛИТЕРАТУРА	122
ПРИЛОЖЕНИЕ (таблицы параметров и экспериментальных данных, координат атомов и длин валентных связей)	

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. 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 Газа – 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 несоразмерных 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.

Все изученные монокристаллы были получены в лаборатории синтетических металлов Института проблем химической физики РАН, Черноголовка (Э.Б. Ягубский). Теоретические расчеты электронных зонных структур выполнены Э. Канаделлом (Институт материаловедения, Барселона, Испания).

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 чтениях 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.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав и заключения; изложена на 133 страницах и включает 87 рисунков и список литературы из 162 наименований.

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации, формулируются цель работы, ее основные результаты, научная новизна и практическая значимость. Здесь отмечен личный вклад автора в проведенное исследование, приведена апробация результатов работы, а также кратко представлено содержание основных разделов диссертации.

Первая глава представляет собой обзор литературы, в котором приводится краткое описание структуры и свойств органических молекулярных проводников, обсуждается возникновение в них структурных модуляций и фазовых превращений, охарактеризовано новое направление по созданию гибридных полифункциональных материалов.

Вторая глава является методическим разделом работы. В ней описаны аппаратура и техника эксперимента, методики рентгендифракционных исследований монокристаллов. Рассмотрена последовательность действий от определения качества кристаллов до полной расшифровки структуры. Кратко дано описание измерения температурной зависимости сопротивления.

В третьей главе изложены результаты рентгеноструктурных исследований новых органических молекулярных проводников с металлокомплексными анионами, проведен детальный анализ структурных данных в сопоставлении с физическими свойствами кристаллов, а также приведены данные теоретического расчета электронной зонной структуры.

В четвертой главе приведен анализ и обобщение результатов. Особое внимание уделено специфике упаковки донорных органических молекул в проводящем слое, соразмерных и несоизмерных структурных модуляций и фазовых превращений. Рассмотрены особенности структуры и свойств

исследованных кристаллов. Детальный сравнительный анализ кристаллических и электронных структур новых проводников с фотохромными и магнитными металлокомплексными анионами позволил дать практические рекомендации для дальнейшего поиска новых полифункциональных материалов.

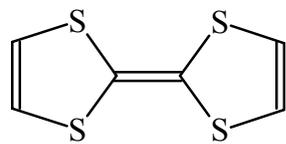
В заключение сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы.

Приложение содержит таблицы структурных и экспериментальных параметров, координат атомов и основных межатомных расстояний в структурах 13-ти новых молекулярных проводников.

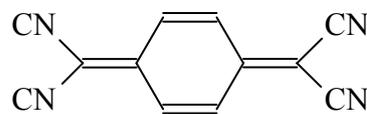
Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 02-02-17063, 03-02-04023, 05-02-16980), программы Президиума РАН “Влияние атомно-кристаллической и электронной структуры на свойства конденсированных сред”, INTAS (№ 01-2212).

Автор искренне благодарит научного руководителя Шибяеву Римму Павловну за неустанную поддержку, доброжелательное и чуткое отношение в процессе работы, сотрудников Лаборатории структурного анализа ИФТТ РАН, в которой была проделана работа, и Лаборатории синтетических металлов ИПХФ РАН за предоставленные для исследования кристаллы и плодотворное творческое сотрудничество.

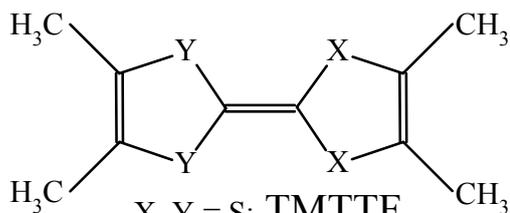
**Структурные формулы и краткие обозначения органических молекул,
часто встречающихся в работе**



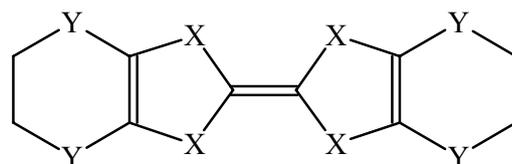
TTF



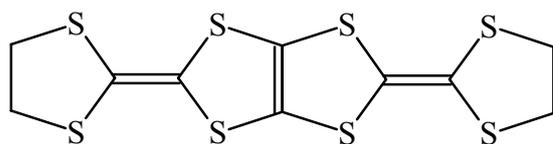
TCNQ



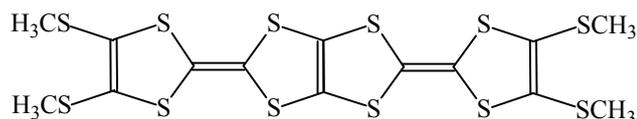
X, Y = S: TMTTF
 X, Y = Se: TMTSF
 X = S, Y = Se: TMDTDSF



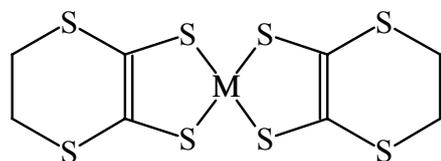
X = S, Y = S: BEDT-TTF
 X = Se, Y = S: BEDT-TSF
 X = S, Y = Se: BEDS-TTF
 X = S, Y = O: BEDO-TTF



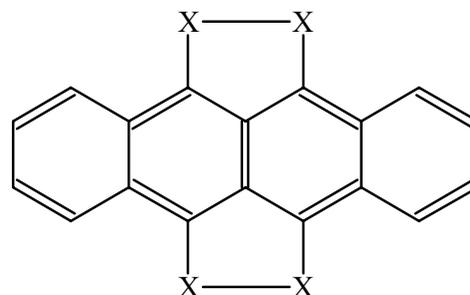
BDH-TTP



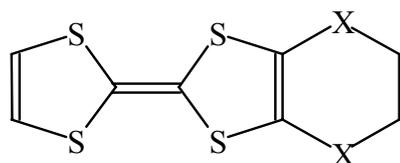
TTM-TTP



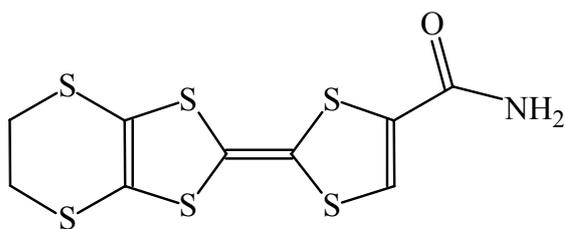
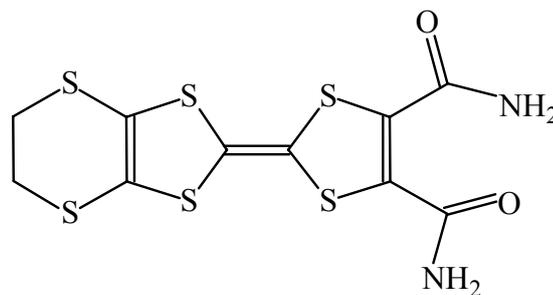
M(dddT)₂
 (M = Au, Ni, Pt, Pd, Cu...)



X = S: TTT
 X = Se: TSeT



X = S: EDT-TTF
 X = O: EDO-TTF

EDT-TTF-CONH₂EDT-TTF-(CONH₂)₂

Глава. I Структура, сверхструктура, фазовые переходы в низкоразмерных органических проводниках (литературный обзор)

I.1 Низкоразмерные молекулярные проводники – представители новых гибридных полифункциональных материалов

Получение и исследование органических ион-радикальных солей было начато в связи с поисками органических сверхпроводников. Толчком послужили теоретические работы Литтла [1] и Гинзбурга [2] 1964 года, в которых был представлен новый подход к проблеме получения высокотемпературной сверхпроводимости. В этих работах предлагалось использовать экситонный механизм для реализации сверхпроводящего состояния в квазиодномерных (Q1D) и квазидвумерных (Q2D) проводящих системах.

В 1973 году был получен первый органический проводник с металлической проводимостью TTF-TCNQ [3], что было большим прорывом и вызвало огромный интерес химиков, физиков и теоретиков, многие из которых начали работать в области синтеза и исследования органических проводников. На этом этапе было обнаружено, что такие проводники проявляют новые для твердых тел свойства, присущие низкоразмерным проводящим системам, включая большое разнообразие электронных фазовых переходов при низких температурах [4].

В 1980 году была открыта сверхпроводимость в Q1D органическом проводнике $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ под давлением 12 кбар [5], а в 1984 в Q2D металле β - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ [6, 7] при нормальном давлении. Однако открытие в 1986 году высокотемпературной сверхпроводимости в купратах [8] отодвинуло рассмотрение органических проводников в качестве ВТСП материалов на

второй план. На сегодняшний день максимальная $T_c = 14.2\text{K}$ найдена в β' - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{ICl}_2$ при давлении $P = 70$ кбар [9].

В последние годы интенсивно развивается новое направление, связанное с созданием полифункциональных материалов на основе органических низкоразмерных проводников, сочетающих проводящие свойства катион-радикальной системы с различными физическими свойствами (фотохромными, магнитными) анионной компоненты [10, 11].

Органические проводники, имея большой спектр проводящих свойств от сверхпроводников до диэлектриков, интересны для физики твердого тела как модели низкоразмерных систем, анизотропию которых можно варьировать в широком диапазоне, от Q1D до чисто трехмерных проводников.



Рис. I-1. Схема образования низкоразмерных молекулярных проводников на основе катион-радикальных солей органических π -доноров

Основным классом низкоразмерных молекулярных проводников являются катион-радикальные соли на основе органических π -доноров, схема образования которых показана на рисунке I-1. Они представляют большой интерес в связи с разнообразием их структурных типов и широкими возможностями варьирования транспортных свойств. Такие квазидвумерные системы имеют слоистую топологию с чередованием проводящих катион-радикальных и анионных слоев вдоль определенного направления в кристаллической структуре [12-14]. При образовании

плоской органической донорной молекулы типа BEDT-TTF и его аналогов, содержащей циклические углеродные мотивы, формируются sp^2 гибридные электронные орбитали в плоскости молекулы и π -орбитали, перпендикулярные этой плоскости. Особенностью π -электронов является их делокализация: энергия π -связи намного ниже, чем σ -связи, поэтому π -электроны легко возбуждаются и имеют высокую способность перемещаться от одного атома к другому. Плоская конформация органических доноров позволяет им располагаться один над другим, образуя стопку, а это в свою очередь обеспечивает сильное перекрывание электронных π -орбиталей соседних молекул и, как следствие, высокую степень электронного переноса между катион-радикалами вдоль стопки (рис. I-2). Кроме того, периферические атомы VI группы с каждой стороны доноров обеспечивают взаимодействие между соседними донорными стопками. Перекрывание молекулярных орбиталей донорных молекул в слоях приводит к образованию энергетических зон. Зону проводимости формируют наивысшие занятые молекулярные орбитали катион-радикалов. В общем случае, неполный перенос обобщенных электронов донорного слоя на анионный слой приводит к частично заполненным зонам и, тем самым, к металлическому состоянию этих солей [15].

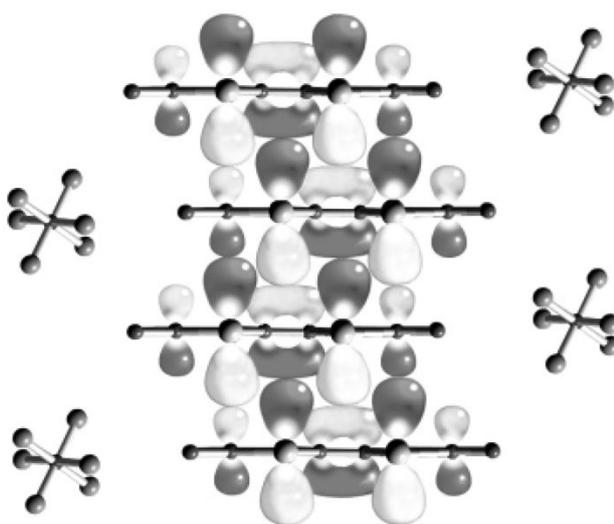


Рис. I-2. Формирование проводящей стопки за счет перекрывания π -орбиталей соседних донорных молекул

Структура проводящей системы на основе π -органических доноров имеет, как правило, либо квазиодномерный характер, если стопки доноров хорошо пространственно отделены друг от друга, либо квазидвумерный, когда стопки взаимодействуют и образуют донорные слои, которые чередуются со слоями анионов. Характерным примером Q1D проводников является семейство катион-радикальных солей $(\text{TMTYF})_2\text{X}$ [13, 16, 17], где Y – атом халькогена (S, Se, Te), X – простые неорганические анионы различной геометрии, а Q2D проводники ярко представлены системой $(\text{BEDT-TTF})_2\text{X}$ [13, 18], в соединениях которой были впервые найдены различные упаковки донорного слоя. Для систематизации большого количества слоистых органических проводников был предложен особый метод классификации, на основе характера междонорных взаимодействий [19-22]. Анализ существующих структур показывает, что большинство из них построено из блоков, в которых осуществляются способы перекрывания соседних молекул, показанные на рисунке I-3. Несколько различных путей сочетания этих блоков приводят к ряду структур с различным типом упаковки донорных молекул в слое, обозначаемых обычно греческими буквами. В кристаллах, которые представлены в диссертации, были найдены только некоторые из них, а именно α , β , β'' , κ -фазы (рис.I-4) и δ -фаза с типом

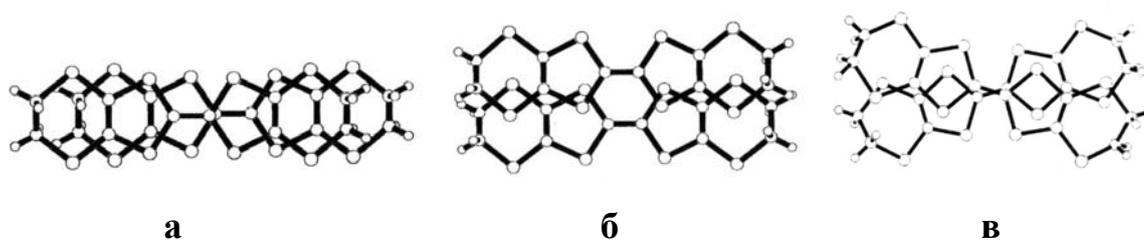


Рис. I-3. Типичные способы перекрывания доноров в стопке

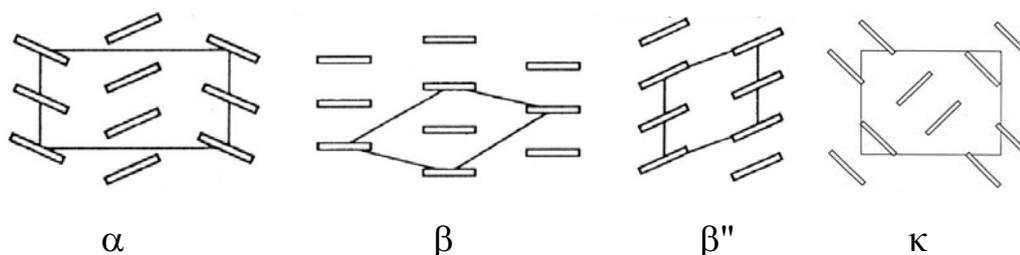


Рис. I-4. Типы упаковок органических доноров в проводящих слоях изученных кристаллов

перекрывания доноров, изображенным на рисунке I-3в.

Транспортные свойства органических проводников зависят в первую очередь от типа упаковки донорных молекул в структуре. Неорганические противоионы не принимают непосредственного участия в процессе проводимости, но, обладая собственными специфическими свойствами, магнитными, нелинейными оптическими, фотохромными и др., могут приносить соответствующие физические свойства в кристаллы. В дополнение к роли акцептора электронов, анионы выполняют функцию заполнения пространства между органическими катион-радикальными стопками или слоями, и четыре фактора – заряд, размер, состав и координация аниона - играют решающую роль в изменении силы взаимодействий между органическими молекулами. Кроме того, даже на основе одних и тех же катион-радикалов и анионов можно получить (и часто одновременно в одном синтезе) несколько фаз с разной упаковкой доноров, транспортные свойства которых будут сильно различаться [23].

От относительных размеров и формы аниона и донора зависит их совместимость в кристаллической решетке. В случае, когда анион и катион-радикальный блок проводящего слоя или стопки несоразмерны, часто наблюдается беспорядок в анионном слое. Заряд аниона (а также заселенность его позиций в случае беспорядка) определяют заряд катион-радикалов и степень заполнения верхних валентных зон, от которой зависят транспортные свойства кристалла.

В последнее время интенсивно развивается новое направление, связанное с созданием так называемых гибридных молекулярных материалов с комбинированными физическими свойствами. Сочетание свойств достигается путем включения в состав низкоразмерных органических проводников оптически активных или магнитных анионов [11, 24-26].

Новые интригующие результаты при синтезе органических проводников дало использование таких магнитных анионов, как $[MX_4]^{n-}$ ($X = Cl, Br$),

$[\text{MX}(\text{CN})_5]^{3-}$ ($\text{X} = \text{CN}, \text{NO}$), $[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, $[\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, а также комплексов кластерного типа – полиоксометаллатов. Получены парамагнитные металлы: $(\text{BEDT-TTF})_3\text{CuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [27-29], $(\text{BDH-TTP})_2\text{FeCl}_4$ [30], $(\text{BET-TTF})_2\text{FeCl}_4$ [31], $\beta''\text{-(BEDO-TTF)}_{2.42}\{\text{K}_2[\text{CrNO}(\text{CN})_5]\}$ [32] и $\beta''\text{-(BEDT-TTF)}_5[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [33]. Было продемонстрировано сосуществование сверхпроводимости и парамагнетизма в изоструктурных катион-радикальных солях $\beta''\text{-(BEDT-TTF)}_4\text{H}_3\text{O}^+[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{G}$, где $\text{M} = \text{Fe}, \text{Cr}$ и G – гостевая молекула растворителя [11, 34, 35]. Синтезированы антиферромагнитные сверхпроводники $\kappa\text{-(BEDT-TSF)}_2\text{FeX}_4$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) [25, 36] и $\beta\text{-(BDA-TTP)}_2\text{FeCl}_4$ [37]. Получены первые слоистые ферромагнитные органические металлы с биметаллическими оксалатами $(\text{D})_x[\text{M}^{\text{II}}\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{G}$ ($\text{D} = \text{BEDT-TTF}$ и BEDT-TSF ; $x \approx 3$) [11, 38]. Наконец, найдены первые катион-радикальные соли $\beta''\text{-(BEDT-TTF)}_4[\text{AM}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2[\text{A}_2(18\text{-crown-6-ether})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{H}_3\text{O}^+$ или NH_4^+), содержащие в кристалле протонные каналы и, тем самым, способные проявлять электронную и ионную проводимость [39, 40].

Большинство известных к настоящему времени магнитных проводников являются системами с локализованными магнитными моментами. π - d взаимодействия между проводящей и магнитной подрешетками в этих материалах очень слабы, и две системы – катионная и анионная – ведут себя независимо. С другой стороны, получены гибридные молекулярные материалы, в которых π - d взаимодействия сильны, и появляются уникальные эффекты, не свойственные традиционным металлическим магнетикам с s - d взаимодействиями. Примером таких систем могут служить кристаллы катион-радикальной соли $\lambda\text{-(BEDT-TSF)}_2\text{FeCl}_4$ [41, 42]. Возникающее в этих кристаллах при 8.5 К антиферромагнитное упорядочение сопровождается переходом металл-диэлектрик (М-Д). При наложении магнитного поля ~ 10 Т при низкой температуре металлическое состояние восстанавливается, а при более высоких полях 18-42 Т возникает индуцированная полем

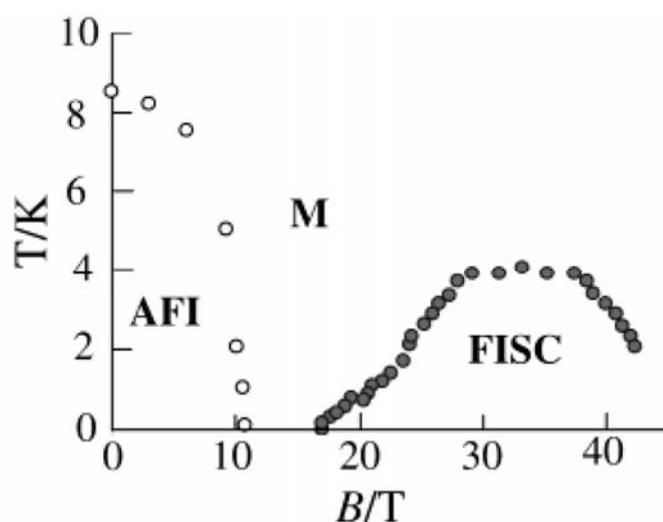


Рис. I-5. Фазовая диаграмма кристаллов λ -(BEDT-TSF) $_2$ FeCl $_4$ (AFI – антиферромагнитный изолятор, FISC – индуцированный магнитным полем сверхпроводник, М - металл) [41, 42]

сверхпроводимость (рис.I-5) [41, 42]. Другой пример магнитного сверхпроводника – катион-радикальная соль β -(BDA-TTP) $_2$ FeCl $_4$ [37]. При нормальном давлении эти кристаллы имеют М-Д переход при 113 К, в то время как для анионной подсистемы характерно присутствие антиферромагнитного перехода с $T_N = 8.5$ К. Приложение давления подавляет М-Д переход и индуцирует сверхпроводящий переход с $T_c = 3$ К при $P = 5.5$ кбар.

Большой интерес при получении проводящих катион-радикальных солей представляет использование в качестве противоиона нитропруссидного аниона $[\text{FeNO}(\text{CN})_5]^{2-}$ (или NP^{2-}). Различными экспериментальными методами (электронная, инфракрасная, рамановская и мессбауэровская спектроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия, рентгеноструктурный анализ) было установлено, что этот анион проявляет фотоиндуцированный лазерным излучением переход в долгоживущее метастабильное состояние при низких температурах [43-49]. Этот переход сопровождается изменением геометрии аниона, что в случае катион-радикальных солей может оказывать влияние на их проводящие свойства.

К настоящему времени получен ряд катион-радикальных солей на основе

органических π -доноров с фотохромными мононитрозильными металокомплексами [50-65]. Специфические структурные особенности ряда этих систем будут проиллюстрированы в работе в совокупности с транспортными свойствами кристаллов.

В перспективе представляет большой интерес также использование в качестве анионов хиральных комплексов. На этом пути уже есть первые результаты: синтезирован проводник с хиральным анионом $(BEDT-TTF)_3[Sb_3(L-tart)_2] \cdot CH_3CN$ [66].

Взаимодействие двух подрешеток с разными свойствами означает, что, меняя параметры одной подрешетки посредством внешнего воздействия на кристалл, мы можем управлять свойствами другой подрешетки. Ситуация, когда одна подрешетка кристалла является как бы ключом для запуска или же блокирования тех или иных свойств другой подрешетки, делает рассматриваемые структуры похожими на логические устройства в электронике. Катион-радикальные соли, в которых проводящие слои разделены диэлектрическими или полупроводниковыми прослойками, содержащими локализованные магнитные моменты, могут найти применение в спинтронике. При этом богатые возможности молекулярной синтетической химии позволяют вести целенаправленный поиск новых соединений с новыми физическими свойствами.

1.2 Структурные особенности, сверхструктура, локализацией заряда в проводящем слое

Проводящая система кристаллов катион-радикальных солей состоит из регулярно упакованных органических доноров. Небольшие отклонения от абсолютной периодичности могут быть причиной изменения физических свойств органического проводника. Зачастую незначительные микроскопические явления драматически изменяют макроскопические свойства кристаллов. Рентгеноструктурный анализ (РСА) служит инструментом не только для определения усредненной структуры (позиции

атомов в кристаллической ячейке), но и для исследования небольших отклонений от усредненной структуры при упорядочении атомов. Упорядочение атомов вызывает появление в дифракционной картине дополнительных (сверхструктурных) отражений [67, 68]. При полном упорядочении появляются дополнительные брэгговские отражения. Частичное короткопериодное упорядочение, возникающее из-за флуктуаций или беспорядка, предшествующих фазовому переходу, обычно приводит к появлению на дифракционной картине диффузных отражений. Впервые диффузные отражения, возникающие в связи с переходом металл-диэлектрик, были исследованы в органическом проводнике TTF-TCNQ.

В катион-радикальных солях строительными блоками являются большие молекулы, в которых часто разупорядочены только отдельные группы атомов, поэтому структурные свойства упорядоченной фазы являются близкими к средней структуре, и по определенным признакам можно выделить атомы, ответственные за упорядочение. Все это упрощает интерпретацию структурных изменений и выявление причин беспорядка, возникающего в этих системах.

Результаты исследований низкоразмерных молекулярных проводников показывают, что очень малые изменения, как состава молекул, так и внешних параметров могут приводить к драматическим изменениям в свойствах этих проводников.

Изучение влияния примесей, дефектов, беспорядка на физические свойства материалов являются важным направлением исследований в физике твердого тела. Возможность контроля степени беспорядка является уникальной особенностью органических проводников на основе катион-радикальных солей.

Локализация носителей заряда в проводящей системе

В молекулярных проводниках на основе катион-радикальных солей с неполным переносом заряда зона проводимости частично заполнена. Согласно зонной теории, проводники с частично заполненной зоной должны быть металлами, однако в органических проводниках ситуация может быть абсолютно иной,

если принять во внимание кулоновское отталкивание электронов при их движении от одной органической молекулы к другой. Локализация электронов может возникать в проводниках со средним зарядом доноров $+1$ или $+1/2$, примером которых могут служить системы DX и D_2X , где D – органический донор, а X – однозарядный анион. Поскольку на НОМО (наивысшей занятой молекулярной орбитали) донора может находиться до двух электронов, заряд $+1$ соответствует $1/2$ заполнению зоны проводимости (half-filled band), а $+1/2$ – заполнению на $3/4$ (так называемая quarter-filled band, хотя $3/4$ зоны заполнены электронами, а оставшаяся $1/4$ пустая). В первом случае (рис. I-6а,б) на каждую донорную молекулу приходится один электрон, и при движении электронов в регулярном органическом слое на какой-то из молекул в определенный момент времени должно оказаться сразу два электрона. В такой ситуации энергия должна возрасти на некоторое значение U , равное энергии кулоновского отталкивания двух электронов на одной молекуле. Решение модели с учетом кулоновского отталкивания (модели Хаббарда) для одномерного случая [69] свидетельствует о существовании энергетической щели на уровне Ферми

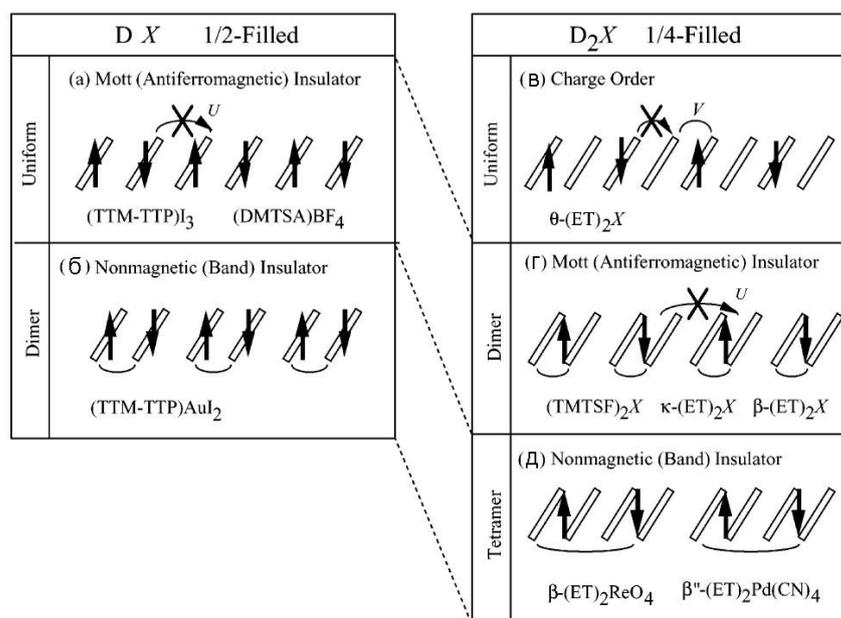


Рис. I-6. Типы зарядовой локализации для органических проводников с различным заполнением зоны проводимости: а, г – антиферромагнитный изолятор; б, д – состояние с VOW; в – зарядовое упорядочение [70]

при всех ненулевых U . Для многомерного случая было показано, что система диэлектризуется при $U > W$, где W – ширина проводящей зоны [71, 72]. Электроны в таких диэлектриках локализуются на молекулах – это так называемая Моттовская локализация носителей заряда (рис. I-6а) [73]. Молекулы, формирующие проводящую систему, могут не образовывать регулярную упаковку. В этом случае происходит альтернирование межмолекулярных взаимодействий, что приводит к локализации заряда. Такое состояние в литературе названо BOW (bond-order-wave) или волна упорядочения межмолекулярных взаимодействий. Частный случай возникновения BOW – димеризация в $1/2$ заполненной проводящей системе, при этом два электрона в димере формируют синглетный уровень, и образуется немагнитное диэлектрическое состояние (рис. I-6б). В одномерном случае такое состояние называют пайрлсовским диэлектриком. Характерными представителями систем с таким типом локализации заряда являются органические проводники на основе доноров TTM-TTP [74, 75].

Похожие ситуации возможны для проводников с $1/4$ заполнением зоны (рис. I-6в-д). В проводящем слое с регулярной упаковкой молекул при сильном кулоновском взаимодействии возможна локализация носителей заряда на каждой второй молекуле (рис. I-6в) – явление упорядочения заряда (классическим примером служит θ -(BEDT-TTF)₂X) [76]. Зарядовое упорядочение со структурной точки зрения должно приводить к разрушению однородной структуры слоя, понижению симметрии кристаллов и изменению объема элементарной ячейки. Кроме того, возможна димеризация в слое, также приводящая к искажению решетки. Сверхпроводящее состояние в большинстве органических проводников наблюдается на границе между металлическим и антиферромагнитным диэлектрическим состоянием, которое соответствует схеме приведенной на рис. I-6г. Ситуация, показанная на рис. I-6д, может быть также определена как BOW. [4, 16, 70, 77, 78].

Структурная неустойчивость

Пайрлсовский переход возникает в проводящих системах Q1D характера, при котором особую роль в образовании сверхструктуры играет электрон-фононное взаимодействие. В кристаллах TTF-TCNQ, которые являются первыми органическими проводниками с металлической проводимостью и наиболее полно изучены среди данных систем, в том числе и рентгеновскими методами, было найдено три структурных перехода. Первый из них является пайрлсовским переходом металл-диэлектрик [79-81]. Известно, что для подавления перехода, необходимо свести к минимуму любой беспорядок в системе. На практике это возможно реализовать, приложив давление, что было сделано на другой Q1D системе (TMTUF)₂X. Переход металл-диэлектрик, который имеет место при нормальном давлении, полностью подавляется приложением давления до 20 кбар [5, 82-84]. Другим методом ухода от пайрлсовской неустойчивости является повышение размерности системы. Это было реализовано в системе (BEDT-TTF)₂X [18, 85]: использование донора BEDT-TTF позволило получать двумерные слоистые проводники с металлической проводимостью.

В отличие от TTF-TCNQ одномерные цепочки органических доноров в катион-радикальных солях семейства (TMTUF)₂X слегка димеризованы. Эта димеризация очень слабая (межплоскостные расстояния отличаются на 1%), но как оказалось, это приводит к возникновению щели в проводящей зоне, и формальное заполнение зоны $\frac{3}{4}$ изменяется на $\frac{1}{2}$ ($4k_F$ BOW) [86, 87]. На фазовой *T-P* диаграмме (рис. I-7) показаны области с различным состоянием электронной системы кристаллов, причем аналогичного давлению эффекта можно добиться путем замены донора и аниона в этом семействе – так называемый эффект химического сжатия.

Некоторые проводники из семейства (TMTUF)₂X проявляют типичные виды неустойчивости одномерной электронной системы. Например, $2k_F$ BOW, которые приводят к диэлектрическому состоянию системы, возникают в

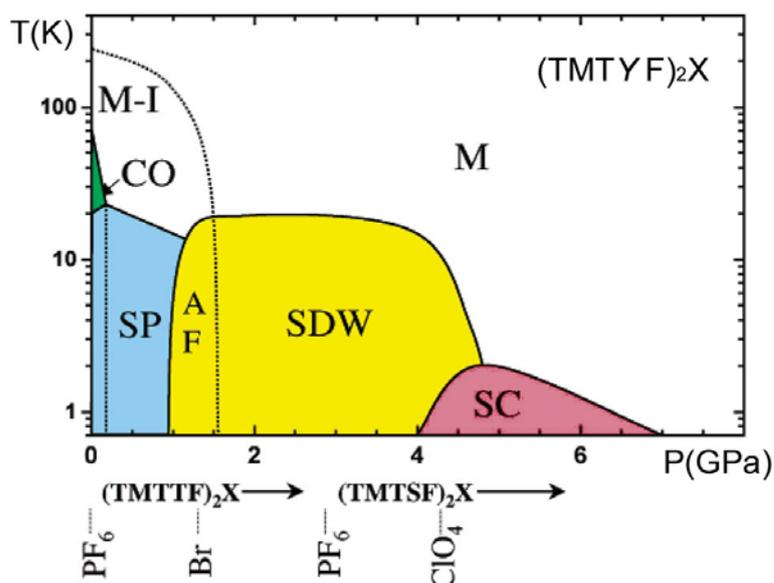


Рис. I-7. Т-Р-фазовая диаграмма для проводников семейства $(\text{TMTYF})_2\text{X}$ (M – металл, M-I – мотт-халльберговское локализованное состояние, CO – фаза с упорядочением заряда, SP – пайрлсовский диэлектрик, AF – антиферромагнитное диэлектрическое состояние, SDW – состояние с волной спиновой плотности, SC – сверхпроводник) [68]

$(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ и $(\text{TMTSF})_2\text{AsF}_6$ ниже температуры 150-175 К. Рентгеновским методом было обнаружено появление диффузных линий на $2k_F = \pi/a$ [88, 89]. Эти отражения видны в широком диапазоне векторов рассеяния из-за модуляции смещения структурных единиц – молекул, такой характер сверхструктуры является четким свидетельством появления BOW. Волны чисто зарядовой плотности дают диффузные отражения на малых углах рассеяния вследствие модуляции электронной плотности только электронов проводимости. При температуре ниже 50 К в $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ и $(\text{TMTSF})_2\text{AsF}_6$ интенсивность сверхструктурных пиков уменьшается, состояние с BOW исчезает и стабилизируется состояние с волной спиновой плотности (SDW-область на рис. I-7) [90].

Поведение другого представителя этого семейства $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$ немного отличается от предыдущего случая. При температуре ниже 200 К была найдена локализация заряда (M-I-область на рис. I-7), имеющая периодичность основной

ячейки [91]. Ниже 70 К на $2k_F = \pi/a$ наблюдаются диффузные линии, указывающие на наличие структурных флуктуаций и возникновение $2k_F$ BOW (CO-область на рис. I-7) [88, 89]. При $T=18$ К появляются сателлитные отражения $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Это состояние разрушается рентгеновским излучением, поэтому его изучение рентгеновскими методами невозможно. Однако последние эксперименты по нейтронному рассеянию показали, что возникновение сателлитных отражений сопровождается переходом в пайрлсовское состояние (SP-область на рис. I-7) [92]. Пайрлсовский переход был обнаружен и исследован в соединениях $(\text{BCPTTF})_2\text{X}$, где не происходит разрушения состояния рентгеновским излучением [93].

Переходы с зарядовым упорядочением

В органическом проводнике $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$ впервые был обнаружен переход металл-диэлектрик при $T = 154$ К, который не сопровождался структурными изменениями [94]. Измерения диэлектрической проницаемости и ЯМР показали, что возникновение сегнетоэлектричества (образование $4k_F$ волны зарядовой плотности в фазе в соседних стопках) и антисегнетоэлектричества (в противофазе в соседних стопках) связано с потерей центра инверсии [94-96]. Если в первом случае невозможно наблюдение внутренних изменений в молекулярной части, то в случае антисегнетоэлектрического упорядочения в $(\text{TMTTF})_2\text{SCN}$ было обнаружено появление сверхструктурных отражений с вектором $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, и найдено зарядовое упорядочение с $\Delta\rho = 0.15e$ ($\Delta\rho$ – полуразница заряда на двух молекулах) [97].

Короткопериодичная волна зарядовой плотности была найдена и исследована рентгеновскими методами в системе на основе акцепторов $\text{M}(\text{dmit})_2$, в которой несоразмерные с основной решеткой сателлитные отражения найдены уже при комнатной температуре [67, 68, 98]. Отметим также, что электронное состояние с волной зарядовой плотности может конкурировать со сверхпроводимостью в органических проводниках [12].

Упорядочение аниона

В органических проводниках анионы являются не только акцептором электронов, в $(\text{TMTUF})_2\text{X}$ они индуцируют потенциал вдоль проводящей цепочки. Путем подбора анионов, которые образуют укороченные контакты с донорами, можно изменять силу взаимодействия между донорами в проводящей части и тем самым стабилизировать как BOW, так и волны зарядовой плотности [86, 87]. Рентгеноструктурные исследования показали, что нецентросимметричный анион может иметь несколько ориентаций в ячейке и зачастую при комнатной температуре разупорядочен. При понижении температуры происходит упорядочение аниона, такой структурный фазовый переход сопровождается появлением сверхструктуры и оказывает сильное влияние на электронную систему и, как следствие, на проводящие свойства [67, 68]. К примеру, в Q1D проводнике $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$ анионное упорядочение при 176 К приводит к переходу металл-диэлектрик с образованием на дифракционной картине сателлитных отражений с вектором $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Электронная система при этом испытывает переход пайрлсовского типа вследствие наличия вдоль проводящей стопки волнового вектора $2k_F$ [99]. Но анионное упорядочение не является достаточным условием диэлектризации электронного спектра, как, например, в случае $(\text{TMTSF})_2\text{NO}_3$ [99]: возникают сверхструктурные отражения с вектором $(\frac{1}{2}, 0, 0)$, не имеющие компоненты вдоль направления проводящей стопки.

Несколько состояний, рассмотренных выше, могут присутствовать одновременно. Так, в $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ одновременно наблюдаются волны зарядовой и спиновой плотности, из величины интенсивностей сателлитных отражений было оценено значение амплитуды волны зарядовой плотности $0.1e$ (SDW-область на рис. I-7) [100]. Для $(\text{TMTTF})_2\text{Br}$ при низкой температуре сосуществуют BOW и волна спиновой плотности (AF-область на рис. I-7) [67, 68].

Можно различать и изучать по отдельности вклады анионов или доноров в эффекты упорядочения и фазовые переходы. Наиболее изученными системами в этом плане являются системы $(\text{TMTUF})_2\text{X}$ [67, 68]. Здесь можно специально вносить беспорядок, как в анионную часть, создавая соединения $(\text{TMTUF})_2\text{X}_x\text{Y}_{1-x}$, так и в проводящую донорную часть, получая системы $(\text{TMTTF})_a(\text{TMTSF})_{1-a}\text{X}$ или используя несимметричный донор (TMDTDSF) [101]. Вводя некую степень беспорядка, мы вводим случайный потенциал в систему и можем видеть отклик системы на этот потенциал.

Кристаллы с несоразмерной модуляцией и композитные кристаллы

Несоразмерную модуляцию рассматривают как нарушенную периодичность кристаллов, когда позиции атомов являются суммой усредненных периодических позиций в трансляционной ячейке и их отклонений. Отклонения (модуляция) в этом случае имеет периодический характер, но с периодом, несоразмерным основной ячейке (рис. I-8). Выделяют два механизма стабилизации несоразмерной модуляции [102, 103]. Первый из них связан с появлением волны зарядовой плотности, при этом период модуляции зависит от вида и заполнения проводящей зоны. Модуляция в электронной подсистеме играет роль внешнего потенциала, который действует на кристаллическую решетку и вызывает модуляцию смещения [104, 105]. Второй механизм связан с конкуренцией короткодействующих взаимодействий, которые могут возникать вследствие существования разных атомов в первой координационной сфере атома или молекулы, с которыми связана модуляция [102]. Несоразмерная композитная структура не имеет основной или средней ячейки, в первом приближении такая структура описывается комбинацией по крайней мере двух периодических структур, каждая из которых имеет свою собственную трансляционную ячейку (рис. I-9) [103].

Эффект модуляции смещения на дифракционной картине был известен еще до открытия рентгеновской дифракции [106]. В кристаллах это явление было

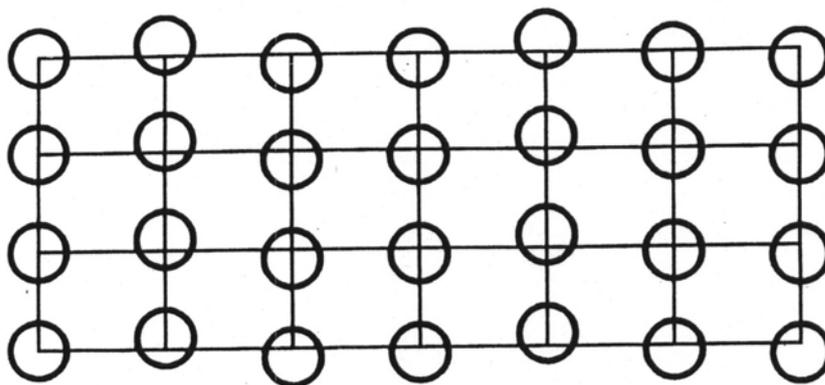


Рис. I-8. Несоразмерная с основной решеткой структурная модуляция смещения

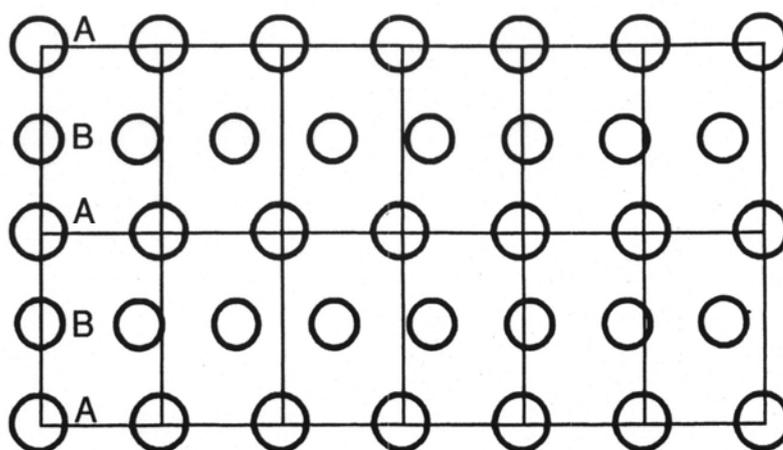


Рис. I-9. Несоразмерная композитная структура

впервые наблюдалось в 1927 году [107]. Вскоре был обнаружен другой тип модуляции – модуляция заселенности, возникающая в связи с несоизмерным основным решетке упорядочением атомов в структуре [108]. В сплавах редкоземельных и переходных металлов методом нейтронного рассеяния было показано наличие несоизмерной магнитной геликоидальной структуры [109]. В органических проводниках несоизмерная модуляция, возникающая из-за появления волны зарядовой плотности, впервые была найдена в Q1D проводнике TTF-TCNQ [79]. Для получения атомных позиций и параметров модуляции был предложен элегантный метод сверхпространства, который представляет структуру и ее дифракционную картину в многомерном пространстве [110]. По этой процедуре определяется основная функция электронной плотности в $(3+n)$ -мерном пространстве, которая полностью

характеризует апериодическую функцию электронной плотности в физическом трехмерном пространстве. Композитная структура в низкоразмерных молекулярных проводниках была впервые найдена в 1976 году в соединении $(\text{TTF})_7\text{I}_5$ [111]. Существует множество классов соединений с несоразмерными структурными модуляциями, такими как одномерная и двумерная модуляция смещения атомов, модуляция заселенности атомных позиций, а также модуляция фрагментов структуры (молекул, ионов и др.), композитные структуры слоистого типа. Кроме того, известны целые классы соединений, где одновременно найдены различные типы модуляций. Среди них в неорганических соединениях выделяют соединения класса A_2BX_4 и высокотемпературные слоистые сверхпроводники [103]. Квазиодномерные органические проводники, характерной чертой структуры которых является наличие донорных или акцепторных стопок, включают ряд примеров модулированных структур [112]. В TTF-TCNQ ниже 38 К существуют две независимые несоразмерные модуляции, которые возникают вследствие появления волны зарядовой плотности в стопках TTF и TCNQ , соответственно. Структурное исследование несоразмерной фазы показывает вклад обеих молекул в эти модуляции, хотя абсолютные значения модуляций очень малы (порядка 0.03 \AA) [113]. Большая по величине (порядка 0.8 \AA) модуляция смещения в двух направлениях, вдоль направления стопки и перпендикулярно ей, была найдена в PTZ-TCNQ [114]. В $\text{DMM}(\text{TCNQ})_2(\text{II})$ модуляция возникает вследствие несоразмерного упорядочения молекул DMM в двух конформациях [115]. Другая возможность образования модуляции, которая частично упоминалась выше, связанная с анионом, может приводить к неустойчивости электронной системы [116]. Интересно отметить, что в органических проводниках композитные структуры часто образуются с участием линейного аниона I_3^- , когда органические молекулы и анионы имеют различную периодичность вдоль направления стопки, но одинаковую периодичность в других направлениях. Так, структура $(\text{TTF})_7\text{I}_5$, имеющая две подрешетки –

катионную и анионную, была определена в соразмерной сверхячейке (где $Z = 12$) [111]. Структура β -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$, напротив, имеет трехмерную периодическую основную структуру с несоразмерной модуляцией, где смещения описывались гармонической функцией, а их амплитуда достигала 0.28 Å для атомов аниона I $_3^-$ [117]. Цепочки I $_3^-$ анионов, имея одномерный характер, могут иметь беспорядок при комнатной температуре и упорядочиваясь при низких температурах, они образуют трехмерную анионную подрешетку, что приводит к образованию композитной структуры [118, 119]. Композитная структура в органических проводниках была найдена в (BEDO-TTF) $_2$.4I $_3$ [120] и в (BEDT-TTF)Hg $_{0.776}$ (SCN) $_2$ [121].

Описание в сверхпространстве распространяется не только на несоразмерно модулированные структуры, но также и на соразмерную модуляцию, для этого вводятся специальные классы Бравэ соразмерных сверхпространственных групп [122].

В принципе структуры всех несоразмерных кристаллов можно аппроксимировать трансляционно симметричной структурой с увеличенной ячейкой, как для модулированной структуры, так и для композитной. Описание таких структур в сверхпространстве более симметричное, чем в соответствующих сверхячейках. Однако использование низкосимметричной сверхячейки может быть полезно на начальном этапе решения модулированной структуры в качестве индикатора или детектора типа модуляции в кристалле.

Физические свойства несоразмерных структур интенсивно изучаются в последнее время. Наибольшее внимание уделяется природе возникновения в кристалле нормального и модулированного состояния при фазовом переходе, а также электронным транспортным свойствам в состоянии волн зарядовой и спиновой плотности. Традиционная физика конденсированного состояния имеет хороший математический аппарат, разработанный для расчетов квантово-механических и термодинамических параметров периодических кристаллов. Аналогичные методы применяются для описания некоторых

особенностей физических свойств несоразмерно модулированных кристаллов: расчет электронной зонной структуры, метод валентных связей, анализ молекулярной механики и динамики методом атом-атомного потенциала и другие. Первые два из них имели приложение к органическим проводникам.

Метод валентных связей был впервые применен для композитной структуры в работе [123] при изучении Q1D проводника $(BEDT-TTF)Hg_{0.776}(SCN)_2$, где было показано, что валентность атома ртути в структуре сильно изменяется. Это в свою очередь говорит о том, что первая координационная сфера в анионе плохо определена. Принимая в расчет все межатомные расстояния, можно было видеть их непрерывное возрастание от минимального значения до бесконечности (рис. I-10б) и во внимание можно принимать только те связи, чьи расстояния меньше некоторого критического значения (в данном случае 3Å) (рис. I-10а).

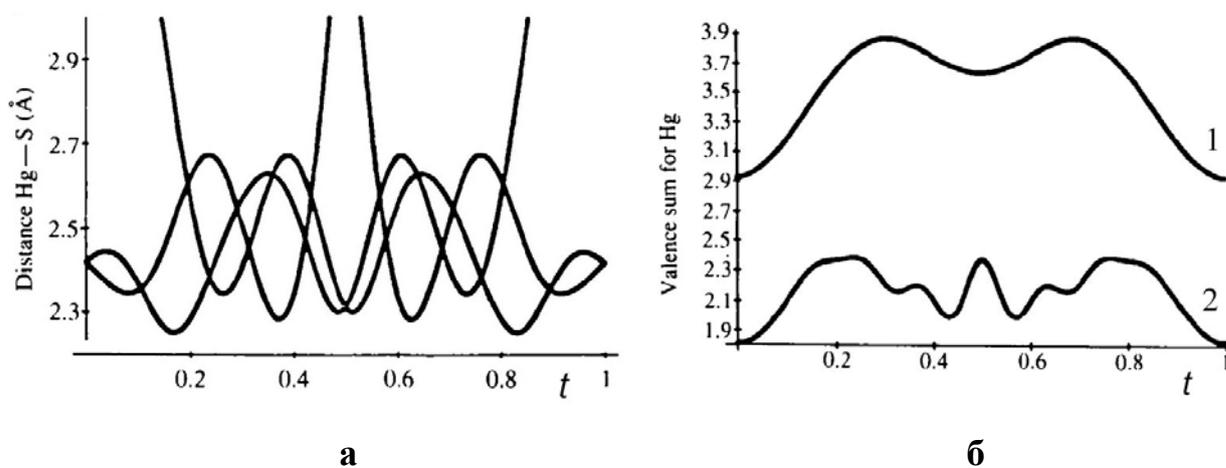


Рис. I-10. Изменение длин связи Hg-S для структуры $(BEDT-TTF)Hg_{0.776}(SCN)_2$ с учетом модуляции (а) и изменение валентности атома Hg (б) вдоль периода модуляции t (1 – усредненная структура, 2 – структура с учетом модуляции) [123]

I.3 Фазовые переходы

Исследование фазовых переходов в кристаллах органических проводников дает неоценимый вклад в изучение вопросов связи «структура – свойство». Сопоставление структуры до и после фазового перехода открывает возможность выявления деталей строения кристалла, отвечающих за наличие тех или иных физических свойств.

Напомним, что электронные свойства твердых тел и, в частности, органических низкоразмерных проводников часто зависят (порой очень сильно) от температуры и давления. Ряд электронных фазовых переходов уже упоминался выше, например, переходы металл-диэлектрик, связанные с процессами локализации заряда в системах $(\text{TMTUF})_2\text{X}$, $(\text{BEDT-TTF})_2\text{X}$ и др. Свойства молекулярных систем определяются межмолекулярным перекрыванием орбиталей, а следовательно зависят от тонких деталей упаковки доноров в кристалле [12].

Структурные переходы с упорядочением аниона

Было показано, что в одномерных проводящих системах упорядочение аниона может приводить к переходу металл-диэлектрик [4, 70], но известны случаи, где упорядочение не оказывает влияния на электронную систему (случай возникновения модуляции поперек стопок). Необходимо отметить большую работу, проводимую в лаборатории кристаллографии университета Бордо (Франция) в области рентгеноструктурного анализа кристаллов низкоразмерных проводников, в которых сверхструктура образуется при низких температурах и/или высоких давлениях. Благодаря их исследованиям установлена структурная природа фазовых переходов в ряде кристаллов органических проводников. Так, например, в Q1D проводнике $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ [124] и Q2D проводнике $(\text{BEDT-TTF})_2\text{AuBr}_2$ [125] показано, что возникновение сверхструктуры при низких температурах, приводящее к удвоению периода, связано с упорядочением аниона, но не приводит к изменению проводящих свойств кристаллов. Ряд их работ опровергал

предположения о структурной природе фазовых переходов в молекулярных проводниках $(TSeT)_2Cl$ [126] и семейства солей $(BEDT-TTF)_2X$ с октаэдрическими (и тетраэдрическим ReO_4) анионами [127, 128]. Детальное изучение структуры при низких температурах не показало значительных структурных изменений.

Для органических проводников $(BEDO-TTF)_2ReO_4 \cdot H_2O$ [129] и κ - $(BEDT-TSF)_2C(CN)_3$ [130] упорядочение аниона приводит к фазовому переходу первого рода и заметным перестройкам в структуре, однако оба этих проводника остаются металлами до низких температур, и кристаллы первого переходят в сверхпроводящее состояние с $T_c = 2.5 \div 3.5$ К.

Структурные переходы с упорядочением донорной молекулы

Упорядочение концевых этиленовых групп донора BEDT-TTF и его аналогов может также быть причиной структурного перехода. Шестичленные внешние кольца BEDT-TTF достаточно подвижны и приспосабливаются к кристаллическому окружению, поэтому характерным является наличие беспорядка, связанного со случайной ориентацией этиленовых групп. Две возможные конформации BEDT-TTF – затененная и заторможенная (рис. I-11) – в свободном состоянии одинаковы по энергии и равновероятны. В кристалле из-за взаимодействия между катион-радикалами и анионами одна из ориентаций может оказаться более предпочтительной, однако при комнатной температуре концевые этиленовые группы доноров зачастую разупорядочены, из-за присутствия обеих конформаций. С понижением температуры возможен переход типа «беспорядок – порядок», если тепловая энергия становится меньше, чем разница энергий между двумя

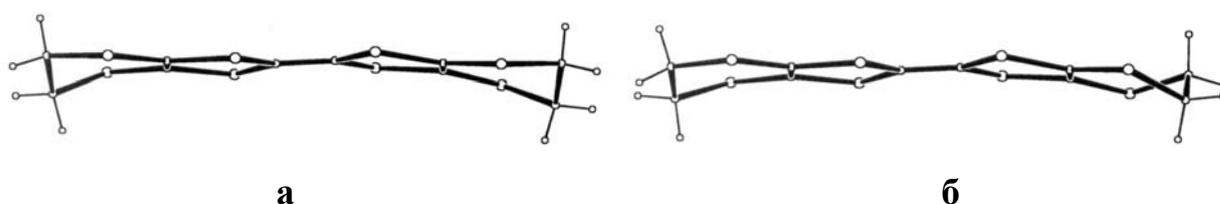


Рис. I-8. Конформации молекул BEDT-TTF: затененная (а) и заторможенная (б)

ориентациями [18]. Такой переход приводит к изменению эффективного взаимодействия между анионной и катионной подсистемами и часто играет ключевую роль в сверхпроводниках с линейными анионами $(BEDT-TTF)_2X$, где различная степень упорядочения концевых групп донора приводит к изменению температуры сверхпроводящего перехода [131, 132].

Фазовые переходы, связанные с перераспределением заряда

Известно, что длины связей в органическом доноре коррелируют с его зарядовым состоянием: длины двойных связей увеличиваются, а одинарных – уменьшаются при переходе от нейтральной молекулы к заряженному донору [15]. Переходы, связанные с перераспределением заряда на донорах в проводящем слое, найдены в кристаллах κ -фаз на основе BEDT-TTF донора κ -(BEDT-TTF)₄PtCl₆·BN [133, 134] и κ -(Et₄N)(BEDT-TTF)₄M(CN)₆, где M = Fe^{III}, Co^{III}, Cr^{III} [135, 136]. В структуре первых существует два неэквивалентных проводящих донорных слоя, причем в одном из них заряды на донорах одинаковы и составляют +0.5, а в другом уже при комнатной температуре наблюдается зарядовое упорядочение, и заряд на одном из двух доноров близок к +1, в то время как другой донор практически нейтрален. Такое разделение заряда в слое приводит к активационному характеру проводимости. При понижении температуры ниже 250 К происходит фазовый переход, сопровождающийся скачком в сопротивлении. В структуре при этом происходит полное зарядовое упорядочение: два проводящих донорных слоя становятся эквивалентными и состоят из двух типов доноров – BEDT-TTF⁺¹ и BEDT-TTF⁰. Для серии катион-радикальных солей κ -(Et₄N)(BEDT-TTF)₄M(CN)₆ характерно то, что при комнатной температуре доноры, формирующие проводящие слои такого же κ -типа, как и в предыдущем случае, имеют одинаковое зарядовое состояние BEDT-TTF^{+0.5}. При понижении температуры происходит сначала частичное зарядовое упорядочение, где из четырех кристаллографически независимых доноров два остаются с зарядовым состоянием BEDT-TTF^{+0.5}, один имеет заряд +1, а последний близок к нейтральному состоянию. Это подтверждается

появлением в рамановских спектрах соответствующих частот при температуре ниже фазового перехода, более того из температурной зависимости последних было показано, что при температуре ниже 100 К происходит полное разделение заряда, как в первом случае.

Иногда несколько типов переходов происходит одновременно. Так, в квазиодномерном проводнике $(\text{EDO-TTF})_2\text{PF}_6$ переход метал-диэлектрик сопровождается одновременно пайрлсовским переходом, зарядовым и анионным упорядочением, деформацией доноров [137-139], что было показано с помощью данных рентгеноструктурного анализа, рамановской спектроскопии, расчетов, полученных методом максимальной энтропии.

Полиморфные превращения

Катион-радикальные соли с линейными тригалоидными анионами семейства $(\text{BEDT-TTF})_2\text{X}$ характеризуются широким разнообразием различных полиморфных превращений. В таблице I-1 показаны полиморфные модификации с типом упаковки донорных молекул [18, 140-142].

Таблица I-1. Полиморфные фазы в системе $(\text{BEDT-TTF})_2\text{X}$

X	I ₃	I ₂ Br	IBr ₂	BrICl	ICl ₂
Размер аниона, Å	10.1	9.7	9.4	9.0	8.7
κ	+	-	-	-	-
θ	+	-	-	-	-
α	+	+	-	-	-
β	+	+	+	-	-
α'	-	-	+	+	-
α'''	-	-	-	+	-
β'	-	-	-	+	+
β''	-	-	-	-	+

Установлено, что при изменении размера аниона происходит изменение фаз от κ до β'' в этом семействе проводников (табл. I-1), причем каждая из фаз в зависимости от аниона имеет некоторый диапазон устойчивости [12, 13, 18, 140-142]. Из-за существования большого количества структурных типов в кристаллах $(BEDT-TTF)_2X$ с анионами схожего размера естественно ожидать полиморфных фазовых превращений, сопровождающихся перестройкой проводящего слоя, при изменении внешних термодинамических параметров: температуры, давления или др. Так например, в $(BEDT-TTF)_2I_3$ происходит фазовый переход сопровождающийся перестройкой α -типа проводящего слоя в β при повышении температуры (уменьшении эффективного размера аниона), обратный же переход возможен при приложении давления. В проводнике $(BEDT-TTF)_2IBr_2$ под давлением происходит переход из β -типа проводящего слоя в α' , а также обратный переход при повышении температуры, что в общем то является точно противоположным следствием предположения о эффекте размера аниона. Вероятно ожидать переход $\alpha' \rightarrow \beta$, при приложении давления > 17 кбар. В системе с анионом $IBrCl$ наблюдается переход $\alpha''' \rightarrow \beta''$ при увеличении температуры. Этот переход обратимый при уменьшении температуры. Также происходит переход типа $\alpha' \rightarrow \alpha'''$ с увеличением температуры. Можно рассматривать эти переходы из α''' при увеличении давления или уменьшения температуры в α' фазу в соответствии с диаграммой, однако при уменьшении температуры, в районе 180 К происходит переход $\alpha''' \rightarrow \beta''$. Следует заметить, что температурное воздействие не аналогично действию давления, поэтому такой переход можно ожидать при приложении давления. Наиболее легко реализуемые переходы $\alpha' \rightarrow \alpha''' \rightarrow \beta''$, на рисунке I-13 представлены катион-радикальные слои данных типов и возможная схема перестройки молекул в слое при полиморфном превращении из одного типа в другой [15, 140-142].



Рис. I-13. Проекция катион-радикальных слоев в семействе $(\text{BEDT-TTF})_2\text{X}$ и возможный механизм фазового перехода $\alpha' \rightarrow \alpha'''$ [18]

Переходы с изменением состава и структуры

Удивительной особенностью систем на основе BEDT-TTF с галоидными анионами оказалась возможность получать кристаллы сверхпроводящей фазы $\beta\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$ из кристаллов $\epsilon\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3(\text{I}_8)_{0.5}$, выдерживая последнюю в вакууме при повышенной температуре [143]. Несмотря на большое различие в кристаллической структуре этих фаз, при такой обработке кристаллы механически не разрушаются, и их можно исследовать обычными методами. Такое превращение происходит вследствие легкой подвижности йода в кристалле ϵ -фазы.

Переходы с образованием несоразмерной структурной модуляции

Органические проводники на основе BEDT-TTF с линейными галоидными анионами оказались богатой и наиболее изученной системой, где проявились всевозможные фазовые переходы, в том числе и с образованием несоразмерных структурных модуляций. В β -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$, при температуре ниже 195 К было замечено появление на дифракционной картине несоразмерных с основной ячейкой сателлитных отражений, которые не исчезали вплоть до 5 К. Структурная модуляция в этом соединении возникает вследствие увеличения энергии взаимодействия между донорами BEDT-TTF и анионом I $_3^-$, при этом появляются водородные контакты H \cdots I, а сама структурная модуляция связана с тем, что одна из двух этиленовых групп упорядочивается при этой температуре. Вследствие слоистой упаковки доноров появление модуляции, в отличие от Q1D систем, не сказывается на свойствах проводника и кристаллы имеют металлическую проводимость вплоть до низких температур, где при $T_c = 1.4$ К происходит сверхпроводящий переход [117]. Известны сверхпроводники β_H -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ с $T_c \sim 8$ К, где модуляция не образуется, а в системе происходит полное упорядочение этиленовых групп донора.

Интересный вид фазового перехода был найден в несоразмерной модулированной (композитной) фазе органического металла (BEDT-TTF) $_4$ Hg $_{2.89}$ Br $_8$. Его структура имеет две независимые подрешетки (катионную, включающую атомы Br анионов, и подрешетку Hg) и кристаллизуется в орторомбической и моноклинной фазе. Причем последняя испытывает переход с понижением симметрии кристалла при понижении температуры. В температурном интервале от 300 до 40 К происходит постепенное искажение моноклинной Hg-ячейки и появление двух идентичных триклинных ячеек (двойников), при этом наблюдается отклонение одного из углов от 90° до 97°, что отвечает относительному сдвигу двух соседних цепочек Hg на 1.06 Å в одном из направлений.

Структура же проводящего донорного слоя мало изменяется и при $T_c = 4.3 \text{ K}$ происходит сверхпроводящий переход [144].

Завершая рассмотрение структурных и физических особенностей низкоразмерных молекулярных проводников на основе катион-радикальных солей, можно отметить, что эти системы с четверть вековой историей стали одним из основных объектов исследования в физике низкоразмерных систем. Попытаемся сделать некоторые выводы по литературному обзору.

I.4 Постановка задачи

Органические проводники проявляют широкий спектр проводящих свойств. Сильная анизотропия проводимости обуславливает богатый набор открытых в них физических явлений и в целом позволяет использовать органические низкоразмерные проводники в качестве модельных объектов в физике низкоразмерных систем. Эти молекулярные системы являются многокомпонентными, причем различные молекулы могут отвечать за разные физические свойства, что привело к идее создания полифункциональных материалов на основе низкоразмерных молекулярных проводников. Исследование взаимного влияния компонентов, формирующих органический проводник, позволяет установить факторы, способствующие формированию кристаллов. На основе полученных данных по структуре и свойствам вырабатываются рекомендации к последующим синтезам. Структурные исследования являются неотъемлемым звеном в проблеме целенаправленного синтеза новых материалов с заданными свойствами, они не только устанавливают их строение, но и дают информацию о зарядовом состоянии молекул, степени беспорядка в подсистемах и многих других тонких деталях. Структурные данные служат базой для теоретических расчетов электронной зонной структуры, знание которой важно для более полной интерпретации электронных транспортных свойств. Кроме того, как показали последние исследования, для кристаллов молекулярных проводников часто характерно присутствие или появление с изменением

температуры модулированных фаз, что может свидетельствовать о каких-то специфических свойствах или фазовых переходах. Поэтому актуальность РСА такого типа кристаллов несомненна в связи с необходимостью понимания на атомном уровне механизмов возможных фазовых переходов в данных материалах, представляющих фундаментальный интерес для физики низкоразмерных систем. С помощью рентгеновской дифракции возникает возможность наблюдать эффекты структурного и зарядового упорядочения при фазовых переходах в кристалле.

В свете вышесказанного основной задачей данной работы было исследование рентгенодифракционными методами специфики кристаллической структуры новых органических проводников на основе катион-радикальных солей органических π -доноров с неорганическими анионами различной геометрии и электронного строения.

Целью структурных исследований явилось:

- 1) Определение структуры и состава кристаллов новых низкоразмерных органических проводников.
- 2) Детальный анализ внутримолекулярных и межмолекулярных взаимодействий в проводящем слое, установление корреляции «структура – свойство» в этих проводниках.
- 3) Изучение характера совместимости и взаимного влияния анионной и катионной подрешеток при образовании кристаллической структуры низкоразмерных проводников.
- 4) Выяснение структурной природы возникновения в ряде из них соразмерных и несоизмерных модуляций и фазовых превращений.
- 5) Систематизация полученных данных и выработка на их основе практических рекомендаций для последующих синтезов.

Глава. II МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследование кристаллов низкоразмерных гибридных проводников проводится по замкнутой схеме, которая содержит несколько взаимосвязанных этапов (схема II-1): синтез – измерение проводимости монокристаллов – рентгеноструктурный анализ – расчет электронной зонной структуры – новый синтез. Расширенная схема включает дополнительные структурные и физические исследования кристаллов с учетом их особенностей: наличия соразмерной или несоразмерной сверхструктуры или фазовых структурных превращений при изменении температуры.

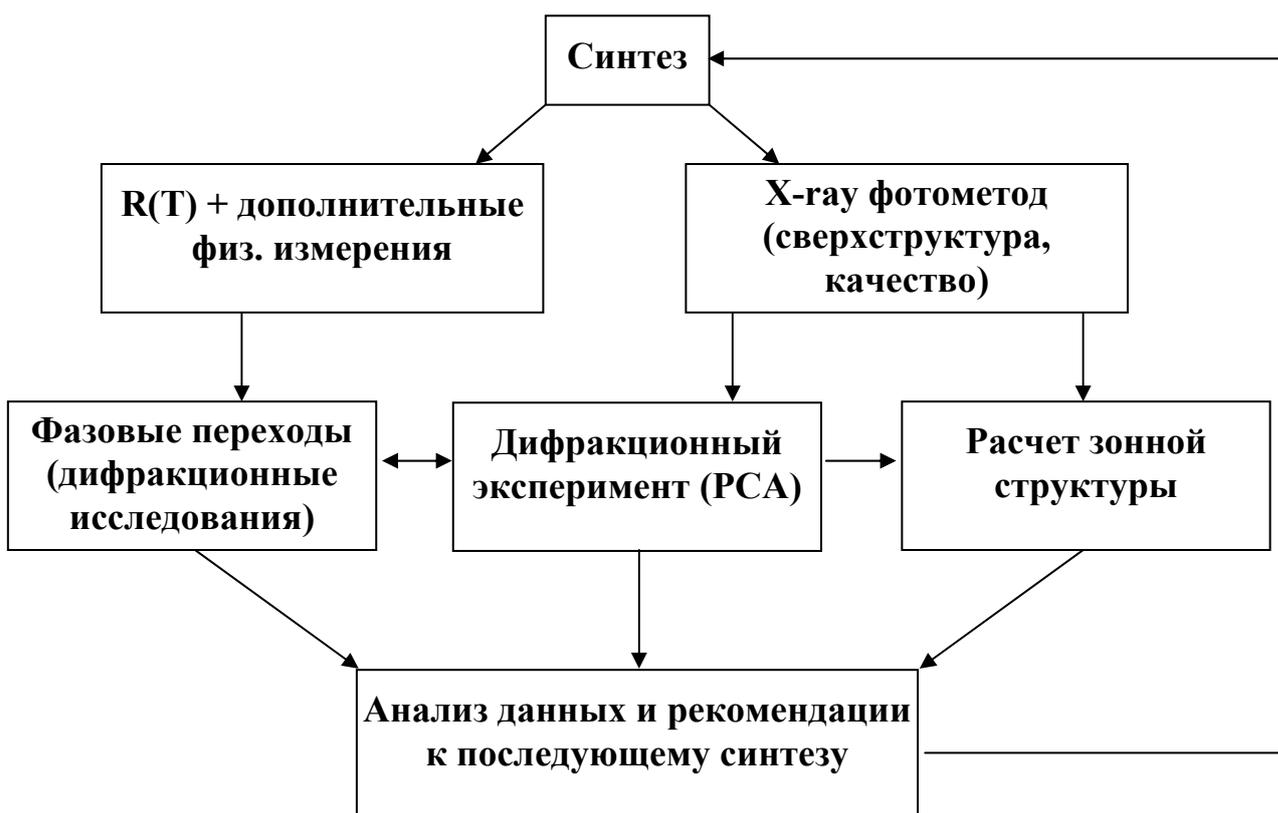


Схема. II-1 Методика исследования кристаллов низкоразмерных органических проводников

II.1 Синтез монокристаллов низкоразмерных органических проводников

Все новые катион-радикальные соли были получены в ИПХФ РАН методом электрокристаллизации из раствора. Кристаллы выросли на платиновых электродах (\varnothing 1 мм) в условиях постоянного тока (0.25-0.5 мкА/см²). Рентгеновским фотометодом были изучены кристаллы из ~ 50 синтезов.

В синтезах был использован ряд катион-радикалов: BEDT-TTF, BEDO-TTF, BDH-TTP, производные EDT-TTF (схема I-1).

Монокристаллы новых соединений получали в реакциях:



Формирование той или иной фазы в гибридных молекулярных проводниках определяется главным образом составом исходных реагентов. В синтезах с одним и тем же катион-радикалом и анионом варьировали температуру синтеза, растворитель и состав катиона A⁺.

Среди монокристаллов катион-радикальных солей рентгеновским фотометодом было обнаружено 11 фаз с октаэдрическими анионами и 2 фазы с ртутьсодержащими анионами разного состава, стехиометрии и структуры. Полное структурное исследование было проведено для всех этих соединений.

II.2 Рентгеновский дифракционный и структурный анализ

Расшифровка структуры нового кристалла предполагает цикл исследований, включающий несколько этапов:

1. Отбор и характеристика кристаллов рентгеновскими фотометодами.
2. Проведение эксперимента на монокристалльном дифрактометре.
3. Определение и уточнение структуры.

Каждому дифрактометрическому эксперименту предшествует тщательное изучение монокристаллов рентгеновским фотометодом (Лауэ, рентгенограммы вращения и Вейссенберга). Нужно отметить, что

рентгеновские фотометоды в настоящее время широко не используются и практически вышли из употребления в большинстве структурных лабораторий после появления дифрактометров с координатными детекторами. Однако, специфика объектов наших исследований – многофазность продуктов реакции, слоистость кристаллов, многообразие способов упаковки катион-радикалов в проводящем слое, наличие двойникования, псевдосимметрии, присутствие структурного беспорядка и связанных с ним диффузных сверхструктурных отражений, которые зачастую не регистрируются в процессе съемки на дифрактометрах, но очень важны для установления стехиометрии соединений и заряда проводящего катион-радикального блока – все это определяет крайнюю необходимость применения фотометодов для исследования кристаллов органических молекулярных проводников. Кроме того, систематический контроль за результатами синтезов, в большинстве из которых кристаллы оказываются по качеству не пригодными для монокристалльного дифрактометрического эксперимента на приборах с точечным детектором типа CAD4, возможно осуществлять исключительно с помощью рентгеновских фотометодов.

Характеризация кристаллов рентгеновскими фотометодами

Из полученных в результате синтеза кристаллов визуально отбираются хорошо ограненные, с ровными, зеркальными, без ступенек гранями. Рентгеноструктурное изучение монокристаллов начинали с получения лауэграммы. С помощью метода Лауэ решали следующие задачи:

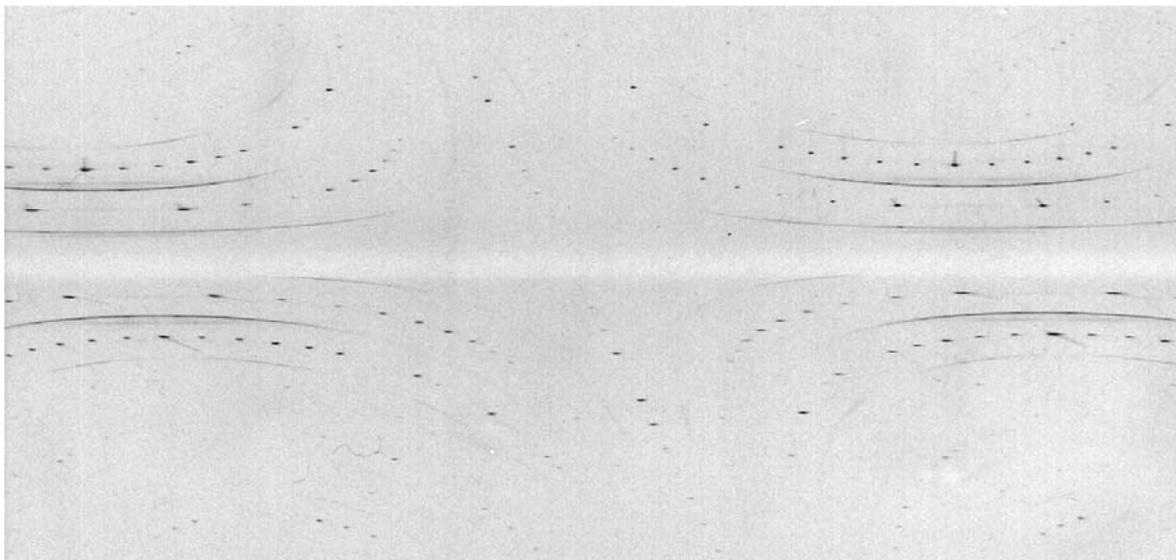
- установление монокристалличности образца (наличие развитых зон лауэвских пятен);
- определение качества монокристаллов (форма пятен);
- предварительная информация о симметрии кристалла, о двойниках роста.

Как показывает опыт, в каждом синтезе сложных многокомпонентных катион-радикальных солей благоприятные для роста условия складываются только для небольшой части образцов. В результате обычно из каждого

синтеза методом Лауэ тестируется около 30-ти кристаллов, и только 2-3 из них оказываются пригодными для дальнейших структурных исследований.

Применение фотометодов – вращения и Вейссенберга – позволяет выявить особенности структуры конкретного кристалла: характер двойникового, наличие соразмерной или несоизмерной сверхструктуры. Предварительный анализ вышеперечисленных особенностей позволял корректно определить и описать структуру. Для определения параметров и группы симметрии использовалось монохроматическое медное или железное излучение [$\lambda(\text{CuK}_\alpha) = 1.54\text{\AA}$, $\lambda(\text{FeK}_\alpha) = 1.94\text{\AA}$] и геометрия съемки, где образец вращался вдоль кристаллографической оси, перпендикулярной первичному пучку. Из рентгенограмм полученным методом вращения определялся параметр вдоль оси вращения. Рентгенограмма Вейссенберга (развертка) представляет собой искаженную проекцию сетки обратной решетки. На ней выбирались направления, отвечающие осям координат решетки, и рассчитывались значения соответствующих им параметров, а по системе погасаний определялась группа симметрии кристалла. В случае сомнений, кристалл ориентируют вдоль другой оси, лежащей в плоскости пластинки, и снимают дополнительный набор вейссенбергограмм. По совокупности данных определяют окончательные значения параметров и выясняют вопрос об истинной симметрии, выявляют присутствие двойникового, нередко вызывающего ложную (наведенную) симметрию, а также наличие сверхструктурных отражений, их характер, положение и интенсивность.

На рис. II-1 показан пример вейссенбергограммы, содержащей дополнительные сверхструктурные диффузные рефлексы. Изучение сверхструктурных отражений такого характера с помощью рентгеновских фотометодов позволяло нам не только определить периоды диффузной сверхструктуры и учитывать их при построении моделей структурного упорядочения, но и корректно задавать параметры проведения эксперимента на монокристалльном дифрактометре. В главе IV будут приведены



**Рис. П-1. Пример рентгенограммы Вейссенберга с диффузными
сверхструктурными отражениями**

рассчитанные периоды сверхструктур, а также описан характер сверхструктурных отражений.

На этом этапе завершается подготовка кристалла к монокристалльному эксперименту.

Эксперимент на монокристалльном четырехкружном дифрактометре

Экспериментальные условия получения необходимого набора рефлексов, их индексов и интегральных интенсивностей в виде полного массива данных для ряда кристаллов обеспечивались автоматическим монокристалльным четырехкружным дифрактометром Enraf Nonius CAD4 с точечным детектором и дифрактометрах с координатным детектором Bruker KappaCCD и Bruker X8APEX.

В случае дифрактометра с точечным детектором кристаллы устанавливались на гониометрическую головку таким образом, чтобы длинная ось кристалла была приблизительно параллельна φ -оси гониометра. Такая геометрия обеспечивала оптимальную с точки зрения поглощения рентгеновских лучей в кристалле ориентацию при биссекториальной схеме съемки. Съемки проводились на молибденовом излучении [$\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073\text{\AA}$] с графитовым монохроматором.

Ориентационная матрица кристалла определялась по 25 рефлексам, найденным путем автоматического сканирования некоторой области обратного пространства. Для дальнейшего уточнения параметров решетки задавались 25 сильных рефлексов с большими брэгговскими углами, выбранных таким образом, чтобы соответствующие вектора были равномерно расположены в разных октантах обратного пространства. Стандартная процедура SET4 комплекса CAD4 применялась для прецизионных измерений параметров решетки.

Для измерения экспериментального набора интенсивностей применялся метод ω -сканирования. Этот метод использовался для оптимизации процесса съемки. Кристаллы органических проводящих соединений представляют собой маленькие и обычно тонкие пластинки, размеры которых существенно меньше оптимальных для рентгеноструктурного эксперимента. Кроме того, в их составе преобладают сера, углерод, кислород, водород – легкие неметаллические атомы, имеющие низкие факторы рассеяния рентгеновских лучей. Следовательно, для того чтобы набрать достаточную интегральную интенсивность рефлексов, необходимо длительное время сканирования.

Дополнительные трудности возникают в связи с блочностью образцов. Разориентация отдельных блоков монокристалла достигает $1-2^\circ$, в результате узел ячейки в обратном пространстве вытягивается в направлении, перпендикулярном соответствующему вектору обратной решетки, и принимает форму вытянутого эллипса. Съемка такого рефлекса $\theta/2\theta$ -методом возможна только с применением детектора с широкой щелью. ω -метод, напротив, позволяет просканировать весь эллипс вдоль его длинной оси, используя узкие щели детектора, при этом область фона почти не захватывается при сканировании, а интегральная интенсивность рефлекса максимальна. Таким образом, повышается количество интенсивных рефлексов с большим отношением $I/\sigma(I)$, что увеличивает качество съемки и результативность эксперимента. Для каждого конкретного кристалла в зависимости от его характеристик тщательно подбираются параметры

эксперимента с целью найти оптимальное соотношение между временем и качеством съемки.

Дифрактометры с матричными (координатными) детекторами сделали прорыв в рентгеновском эксперименте. При использовании CCD детекторов удается на два порядка сократить время эксперимента и увеличить массив наблюдаемых интенсивностей. Программы, входящие в комплект к прибору, обеспечивают легкость в управлении прибором, наглядность результата, упрощенную обработку данных. Нет необходимости ориентировать кристаллы на гониометрической головке прибора. Для ряда кристаллов, представленных в диссертации, данные были получены на дифрактометрах с матричным полупроводниковым CCD детектором фирмы Bruker. Съемки проводились на монохроматизированном молибденовом излучении.

Для нахождения ориентационной матрицы кристалла проводились предварительная съемка от 8 до 16 фреймов в φ - χ геометрии. Ячейка определялась по найденным в результате сканирования рефлексам (обычно от 100 до 500 рефлексов). Окончательное уточнение параметров решетки производилось после проведения эксперимента по всему массиву данных.

Для получения экспериментального набора интенсивностей применялся метод комбинированного φ - и ω -сканирования с углом 0.5 - 1.0° на фрейм. Затем на полученных фреймах определялись области нахождения рефлексов, в пределах которых производилась интеграция интенсивности. Обработка данных с помощью пакета программ дифрактометра Bruker [145-147] дает возможность учета поправок в интенсивность, связанных со стандартными эффектами (Лоренца, поляризации), геометрическим размером образца, поглощением, переэкспозицией и др. В последних версиях программ существует возможность определять интенсивности для сложных структур, например, композитных (имеющих две несоразмерные подрешетки) и модулированных (обладающих несоразмерными с основной ячейкой дополнительными рефлексами) кристаллов. Особенность эксперимента на дифрактометрах с координатными детекторами заключается в том, что

каждый рефлекс сканируется в нескольких различных положениях, это дает хорошую точность в определении интенсивности и возможность корректного учета поглощения в случае неправильной формы образца.

Низкотемпературный монокристаллический дифрактометрический эксперимент

Дифрактометры дополнительно снабжены низкотемпературной приставкой, азотной (CAD4, Bruker) или гелиевой (Bruker), обеспечивающей длительное проведение экспериментов в области температур от 15 до 330 К. Образец охлаждается ламинарным потоком холодных паров азота (охлаждение до 100 К) или гелия (до 15 К), который экранируется от окружающего воздуха теплым азотным или гелиевым потоком соответственно. Последний служит для защиты от влажности и предотвращает образование кристаллов инея на образце. Температура контролируется с помощью градуированной термопары. Низкотемпературные эксперименты использовались для исследования фазовых превращений в кристаллах.

Обработка эксперимента, определение и уточнение структуры: пакеты программ WinGX, SHELX, JANA2000

Полученный массив экспериментальных значений интегральных интенсивностей используется для определения структуры кристалла. Однако предварительно данные нужно скорректировать на стандартные поправки (факторы Лоренца, поляризации, ослабление аттенюатора и др.), поглощение и другие. Данную функцию можно выполнить с помощью пакета программ WinGX, в который включены функции предварительной обработки данных, анализа массива дифракционных отражений и двойников, а также содержится ряд широко известных программ для решения, уточнения и анализа кристаллической структуры [148].

Расшифровку структур проводили прямыми методами с помощью программы SHELXS пакета SHELX'97 [149]. Возможности компьютера позволяют осуществить прямой перебор всех допустимых вариантов фаз опорной группы рефлексов, построить для 20-30 лучших вариантов

распределение электронной плотности, расставить атомы согласно составу и вычислить факторы расходимости (R -факторы – отношение совокупности разности экспериментальных и вычисленных структурных амплитуд к совокупности их экспериментальных значений). Критериями достоверности определения модели структуры являются не только R -факторы, которые не должны превышать 20-25% в случае правильной модели, но и анализ межатомных расстояний в структуре, геометрии органических молекул (достоверность структуры), а также возможность уточнения выбранной модели.

Уточнение структур проводили по программе SHELXL [149]. Степень уточнения структуры напрямую связана с качеством эксперимента, точностью определения интенсивностей рефлексов. Процесс уточнения – нахождение минимума функции R методом наименьших квадратов. Степень сложности задачи зависит от числа уточняемых параметров (x , y , z , U), их количество для наших структур составляет обычно около 500 (50-60 независимых неводородных атомов в ячейке, уточняемых в анизотропном приближении), а иногда превышает 2000. В основном неводородные атомы уточнялись в анизотропном приближении, за исключением разупорядоченных атомов: в этиленовых группах катион-радикалов, NO-группы или SCN-группы анионов, молекул растворителя (детали указаны в главе III при описании каждой структуры и в приложении). Кроме того, в усредненной структуре **9** были разупорядочены N и O атомы функциональных групп доноров. На последних этапах уточнения для выявления деталей распределения электронной плотности использовались разностные синтезы Фурье. Их анализ помогает разделить позиции разупорядоченных атомов в структуре и найти положения атомов водорода. Во многих структурах позиции атомов водорода задавались идеализированно, исходя из геометрии молекул, и не уточнялись. Кристаллографические данные и параметры решения и уточнения всех

структур даны в таблице П-1, полное описание структур приведено в приложении.

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

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

BEDT-TTF – бис(этилендитио)тетратиафульвален;
 BEDO-TTF – бис(этилендиоксо)тетратиафульвален;
 EDT-TTF-(CONH₂)₂ – диамидоэтилендитиотетратиафульвален;
 EDT-TTF-CONH₂ – амидоэтилендитиотетратиафульвален;
 BDH-TTP – бис(дитиоланилиден)тетратиапентален;
 NP – [FeNO(CN)₅]²⁻, нитропруссид; NB – C₆H₅NO₂, нитробензол;
 BN – C₆H₅CN, бензонитрил; EG – C₂H₆O₂, этиленгликоль.

	1			2	3	
Т, К	292(2)	130(2)	30(2)	295(2)	295(2)	293(2)
Дифрактометр	CAD4	Bruker КappaCCD		CAD4	CAD4	X8APEX
Симметрия	Триклинная			Моноклин.	Триклинная	
<i>a</i> , Å	9.6275(6)	9.5722(9)	9.5518(1)	15.034(3)	8.7410(4)	8.7540(2)
<i>b</i> , Å	11.1599(6)	10.9641(5)	10.9230(2)	6.728(2)	11.9042(6)	11.9199(3)
<i>c</i> , 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)	92.6464(9)
γ , °	110.894(5)	110.921(6)	110.991(1)	90	95.136(4)	95.1342(9)
<i>V</i> , Å ³	1765.3(2)	1717.3(3)	1705.00(4)	3556(1)	1770.6(1)	3556.7(2)
Пр. группа, <i>Z</i>	<i>P</i> $\bar{1}$, 1			<i>I</i> 2/ <i>a</i> , 2	<i>P</i> $\bar{1}$, 1	<i>P</i> $\bar{1}$, 2
$\rho_{\text{calc.}}$, g/cm ³	1.937	1.991	2.005	2.008	1.912	1.904
μ , см ⁻¹	29.85	30.69	30.91	36.20	29.74	29.61
<i>F</i> (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
<i>N</i> ₁	10582	61823	13467	6222	8607	42521
<i>N</i> ₂	10278	11839	7280	3100	8066	17822
<i>R</i> _{int}	0.016	0.0251	0.0145	0.114	0.018	0.0234
<i>N</i> ₃	399	451	443	210	434	902
Goof по <i>F</i> ²	1.085	1.035	1.106	1.097	1.015	1.093
<i>R</i> [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0329	0.0186	0.0205	0.0493	0.0363	0.0374

*N*₁ – количество измеренных рефлексов, *N*₂ – количество независимых рефлексов с *I* > 2 σ (*I*), *N*₃ – число уточняемых параметров

**Таблица II-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	Триклон.	Триклон.	Триклон.	Триклон.	Моноклин.	Триклон.
<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, <i>Z</i>	<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
$\rho_{\text{calc.}}$, g/cm ³	2.199	1.945	1.829	1.774	1.732	1.595
μ , см ⁻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	X8APEX	
Симметрия	Триклонная	Моноклин.	Триклон.	Триклонная	Триклонная	
<i>a</i> , Å	3.9938(3)	4.519(1)	4.075(6)	8.0626(2)	11.760(2)	11.6116(6)
<i>b</i> , Å	5.3544(5)	4.336(1)	10.32(1)	11.0506(3)	12.579(2)	22.884(1)
<i>c</i> , Å	19.303(1)	19.218(3)	37.73(5)	41.787(1)	38.149(1)	38.985(2)
α , °	95.291(8)	91.43(2)	90	94.527(1)	91.16(2)	76.743(3)
β , °	94.407(7)	93.96(2)	90	97.964(1)	95.25(3)	85.327(3)
γ , °	98.741(7)	119.14(2)	99.19(2)	90.143(1)	113.47(2)	85.722(3)
<i>V</i> , Å ³	404.51(6)	327.0(1)	1566(3)	3675.3(4)	5145(2)	10032.8(9)
Пр. группа, <i>Z</i>	<i>P</i> $\bar{1}$, 1	<i>P</i> $\bar{1}$, 1	<i>Pb</i> , 2	<i>P</i> 1, 2	<i>P</i> $\bar{1}$, 2	<i>P</i> $\bar{1}$, 4
$\rho_{\text{calc.}}$, g/cm ³	1.315	1.274	1.509	1.893	2.049	2.063
μ , см ⁻¹	5.88	11.72	7.73	31.62	41.66	42.50
<i>F</i> (000)	164	123	725	2088	3136	6156
Диапазон θ , °	3.87÷24.95	5.35÷19.97	1.62÷27.14	0.49÷28.99	0.54÷27.25	1.61÷36.73
<i>N</i> ₁	1424	591	8848	24681	50143	409813
<i>N</i> ₂	1222	506	4510	21850	19566	98647
<i>R</i> _{int}	0.2021	0.1149	0.0798	0.0299	0.033	0.0709
<i>N</i> ₃	84	67	271	1470	1084	2329
Goof по <i>F</i> ²	1.058	2.016	1.586	1.071	1.092	1.130
<i>R</i> [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0641	0.0931	0.1225	0.0631	0.069	0.0676

Для сложных случаев, таких как уточнение структуры с несоразмерной модуляцией использовалась специализированная программа JANA2000 [150]. Это комплекс программ для решения и уточнения обычных, модулированных и композитных структур по данным монокристалльного и порошкового дифракционных экспериментов. Для решения усредненной структуры (без учета сателлитных рефлексов в случае несоразмерной модуляции, либо отдельно для двух подрешеток в случае композитной структуры) использовалась программа SHELXS, и после преобразования данных в формат программы JANA2000 уточнение проводилось с учетом полного массива дифракционных отражений. Особенность этой программы заключается в том, что она использует математический аппарат многомерного пространства для уточнения структуры, в котором в качестве дополнительных элементов $(n+3)$ -порядков задают параметры модуляции смещения, заселенности, анизотропии тепловых колебаний атомов и др. В целом уточнение идет, как ранее описывалось.

II.3 *Расчет электронной зонной структуры*

С целью более детального понимания электронных свойств соединений, на основе полученных структурных данных рассчитывалась электронная зонная структура (Э. Канаделл, Испания). Расчеты зонной структуры проводятся для двумерных проводящих катион-радикальных слоев в приближении сильной связи [151], когда интегралы переноса оцениваются исходя из перекрывания наивысших занятых молекулярных орбиталей (НОМО). Результаты таких вычислений хорошо согласуются с экспериментальными измерениями квантовых осцилляций магнитосопротивления и их угловой зависимости.

II.4 *Измерение температурной зависимости сопротивления монокристаллов*

Измерения температурной зависимости сопротивления ряда кристаллов низкоразмерных проводников проводились автором с

использованием четырехконтактного метода (рис. II-2). К образцу длиной 0.5-1 мм с помощью графитовой пасты приклеивались четыре тонкие платиновые проволочки, причем осуществлялась схема измерения как поперечного (ток перпендикулярно донорным и анионным слоям), так и продольного (ток параллельно слоям) сопротивления. Кристалл на специальном держателе монтировали в низкотемпературной вставке и опускали в гелиевый криостат контролируя температуру с помощью прецизионного детектора Cernox данные с которого поступали на измеритель и регулятор температуры LakeShore. Внутри криостата находился сверхпроводящий магнит (максимальное поле 15Т), таким образом, осуществлялась возможность исследования электронных транспортных свойств в магнитных полях. Дополнительно была возможность использовать в качестве держателя образца камеру давления (максимальное давление 1.2 ГПа). Давление контролировали по сопротивлению манганиновой катушки, которую монтировали в камере вместе с образцом.

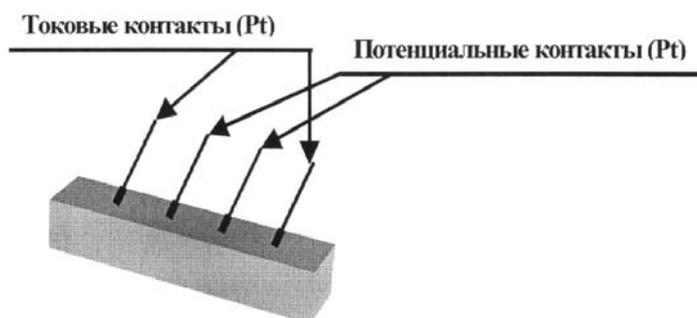


Рис. II-2 Схема измерения продольного сопротивления (ток параллельно слоям) четырехконтактным методом

Глава. III Кристаллическая и электронная структура новых катион-радикальных солей

В данной главе описывается кристаллическая структура одиннадцати органических проводников. Сначала для каждой структуры дан общий вид – проекция вдоль определенного направления. Затем следует описание анионной части: анион и молекула растворителя (если растворитель входит в структуру), структура анионного слоя и характеристика возможного беспорядка. Далее идет описание катион-радикальной части: молекула, тип упаковки, некоторые особенности упаковки, беспорядок, межмолекулярные взаимодействия. Координаты всех атомов и схема нумерации для них дана в приложении. После анализа кристаллической структуры следует краткое описание электронной структуры, рассчитанной по кристаллографическим данным, в сопоставлении с транспортными свойствами кристаллов.

III.1 Катион-радикальные соли с изостерическими октаэдрическими металлокомплексными анионами

III.1.1 Катион-радикальные соли BEDT-TTF с анионом $[\text{OsNOCl}_5]^{2-}$

В семействе гибридных проводников на основе BEDT-TTF с октаэдрическим анионом $[\text{OsNOCl}_5]^{2-}$ были найдены пять новых кристаллических соединений:

- (1) α' -(BEDT-TTF)₄[OsNOCl₅]·NB,
- (2) δ -(BEDT-TTF)₄[OsNOCl₅]_{1.33}·NB_{0.67},
- (3) κ -(BEDT-TTF)₄[OsNOCl₅]·BN,
- (4) β -(BEDT-TTF)₂[OsNOCl₅],
- (5) β'' -(BEDT-TTF)₃[OsNOCl₅].

Три из них (α' , δ , β - фазы) получены в одном синтезе, а последняя (β'') образуется путем фазового превращения из δ -фазы. Полный рентгеноструктурный анализ проведен для кристаллов всех фаз.

α' -(BEDT-TTF)₄[OsNOCl₅] \cdot NB (**1**) [63]

На рис. III-1 представлена проекция кристаллической структуры **1** вдоль направления *a*. Структура построена из катион-радикальных слоев BEDT-TTF, разделенных комплексными анионными слоями, которые включают анионы [OsNOCl₅]²⁻ и молекулы растворителя NB. Независимая часть ячейки содержит две молекулы BEDT-TTF I и II и 1/2 аниона и 1/2 молекулы растворителя. Установлено, что катион-радикальная соль **1** изоструктурна солям с другими октаэдрическими анионами, которые имеют такой же α' -тип упаковки: α' -(BEDT-TTF)₄[PtBr₆] [152] и α' -(BEDT-TTF)₄[ReCl₆] \cdot BN [153].

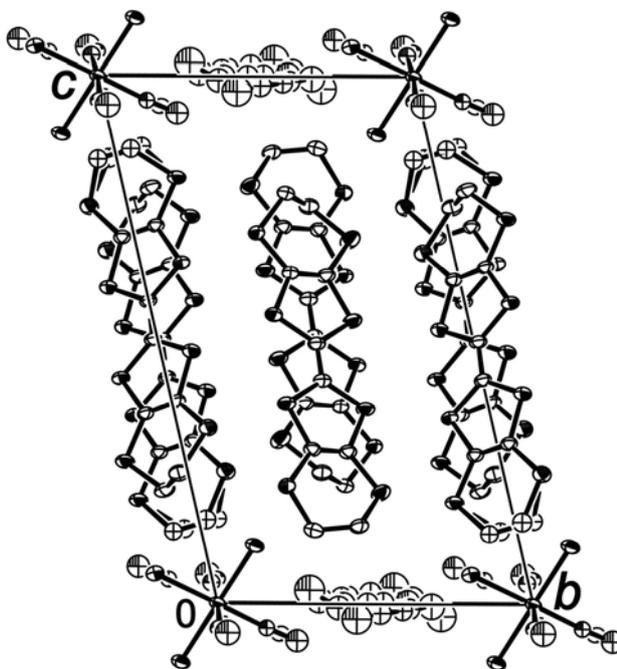


Рис. III-1. Проекция кристаллической структуры **1** вдоль направления *a*

Анион [OsNOCl₅]²⁻ находится в центре симметрии, а его NO-группа равновероятно разупорядочена по четырем позициям координационной сферы Os. Среднее значение Os-Cl связи составляет 2.379(2) Å, что очень близко к длинам связи Os-Cl в K₂[OsNOCl₅] [154]. Молекула растворителя NB, занимает две равновероятных позиции относительно другого центра симметрии (рис. III-2).

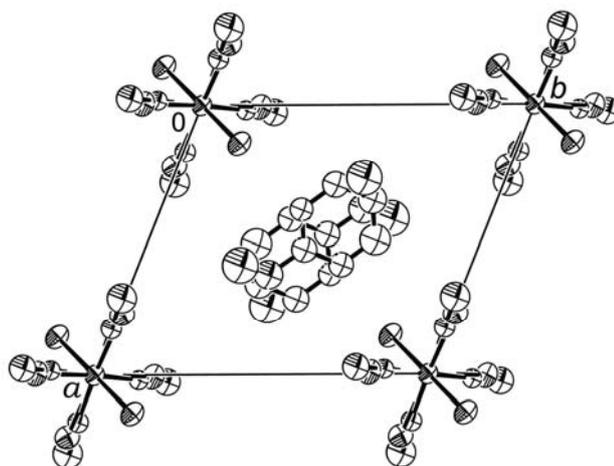


Рис. III-2. Проекция анионного слоя кристаллов 1

Проекция катион-радикального слоя вдоль длинной молекулярной оси BEDT-TTF показана на рис. III-3а. Катион-радикалы I и II формируют две неэквивалентные стопки, идущие вдоль *a*-направления. Молекулы в соседних стопках не параллельны друг другу, двугранный угол между их центральными плоскостями составляет 63.4° . Характер перекрытия молекул в стопках показан на рис. III-3б. Межплоскостные расстояния А, В и С, D, рассчитанные по центральным плоскостям молекул, составляют 3.62(3), 3.90 Å для стопки 1 и 3.608(4), 4.041(4) Å для стопки 2 (рис. III-3а). Анализ длин связей С=С в донорах I и II показывает более сильную ионизацию донора I по сравнению с II. Так, к примеру, длина центральной С=С связи в

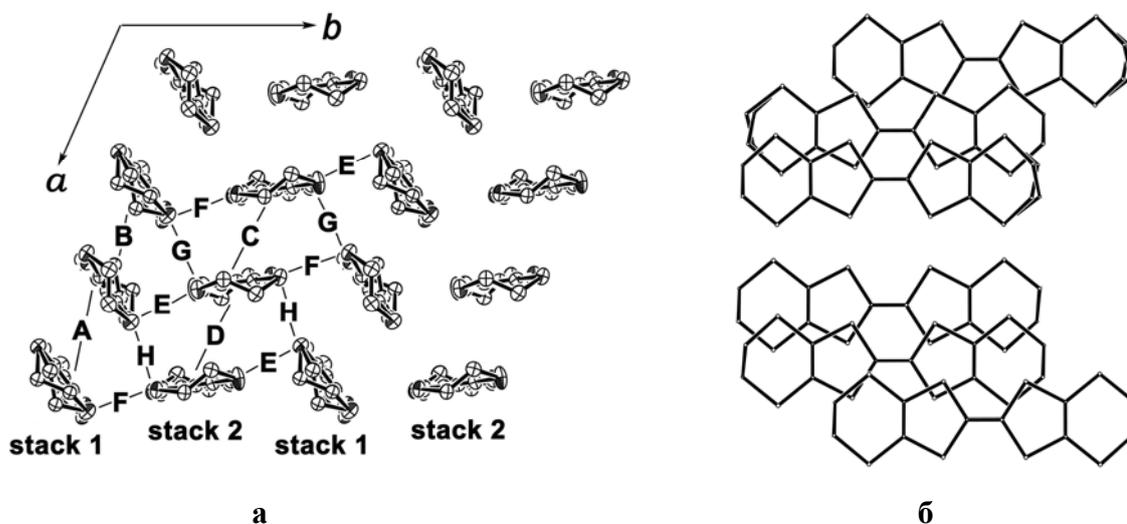


Рис. III-3. Проекция донорного слоя кристаллов 1 (а) и перекрытие доноров в стопке 1 и 2 (б)

молекулах I и II составляет 1.379(4) и 1.356(4) Å, соответственно. Такое зарядовое упорядочение в целом характерно для семейства солей с октаэдрическими анионами α' -(BEDT-TTF)₄[MX₆]·Solv. Причина этого явления, по всей видимости, заключается в следующем. Обратим внимание, что заряд, близкий к +1, имеют катион-радикалы из стопки, лежащей между

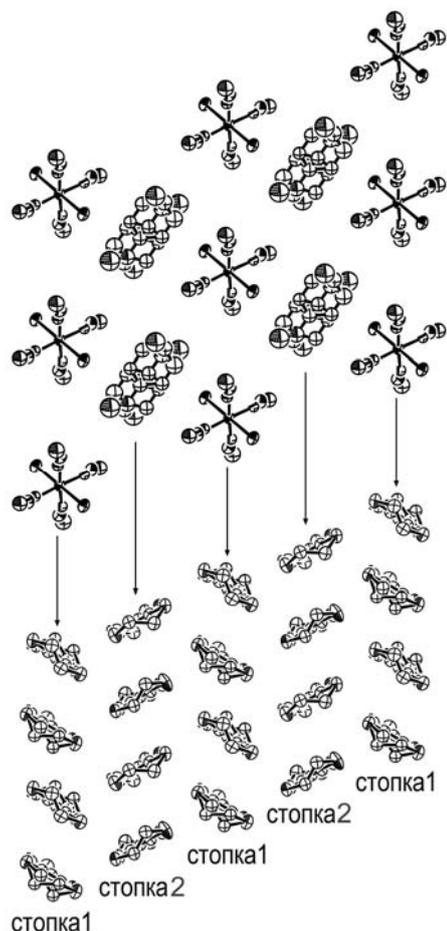
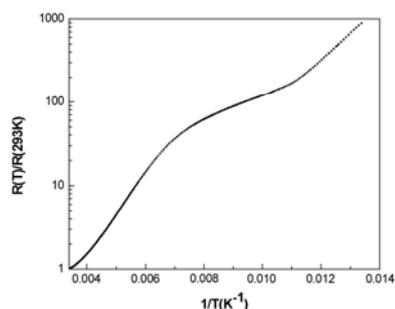


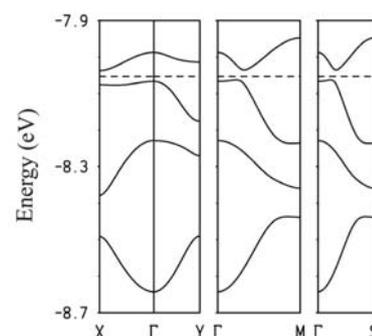
Рис. III-4. Корреляция донорного и анионного слоев в кристалле 1

анионными цепочками (стопка 1, рис. III-4), а молекулы BEDT-TTF, которые расположены между цепочками молекул растворителя (стопка 2, рис. III-4), практически нейтральны. При этом количество укороченных контактов с анионом у катион-радикалов из стопки 1 больше, чем у незаряженных молекул из стопки 2. Можно предположить, что неэквивалентное электростатическое взаимодействие двух BEDT-TTF стопок с анионным слоем приводит к зарядовой локализации и, как следствие, к диэлектрическому ходу проводимости (рис. III-5).

В донорном слое наблюдается множество укороченных S...S контактов, значения которых приведены в таблице III-1 наряду с энергиями межмолекулярных взаимодействий внутри слоя. Анализ электронных взаимодействий между наивысшими занятыми молекулярными орбиталями (НОМО) соседних BEDT-TTF, показывает что взаимодействия в проводящем слое практически однородны. Два независимых донора BEDT-TTF I и II участвуют в восьми различных взаимодействиях А-Н (рис. III-3а). Самыми



а



б

Рис. III-5. Температурная зависимость сопротивления кристаллов **1** (а) и рассчитанная электронная зонная диаграмма (б)

Таблица III-1. Значения энергий межмолекулярных взаимодействий $\beta_{\text{НОМО-НОМО}}$ (эВ) и S...S контакты ($\leq 3.9 \text{ \AA}$) в донорном слое кристалла **1**

Взаимодействие	S...S (Å)	$ \beta_{\text{НОМО-НОМО}} $
A	3.753 (×2)	0.0889
B	3.831, 3.833 (×2)	0.0067
C	3.691 (×2)	0.0912
D	—	0.0333
E	3.414, 3.458, 3.570, 3.770, 3.822, 3.871	0.2112
F	3.392, 3.471, 3.553, 3.656, 3.711, 3.783, 3.820	0.0871
G	3.593, 3.612, 3.737	0.0978
H	3.493, 3.515, 3.522, 3.531, 3.719, 3.781, 3.877	0.1573

сильными являются взаимодействия вдоль «ступенек» в направлении $[\bar{1}10]$ (D и E в табл. III-1).

Доноры I и II различаются по величине энергий наивысших заполненных молекулярных орбиталей (НОМО), которые равны -8.41 и -8.56 эВ, соответственно, поэтому две верхние энергетические зоны построены на НОМО I, а следующие две на НОМО II. Из стехиометрии следует, что эти четыре зоны должны быть заполнены электронами на $3/4$. Уровень Ферми лежит в узкой запрещенной зоне между двумя верхними зонами.

Рассчитанная по кристаллографическим данным электронная зонная структура катион-радикального слоя показана на рис. III-5б.

Проводимость кристаллов **1** при комнатной температуре составляет $0.5-1.0$ $(\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$ и имеет сложную активационную температурную зависимость (рис. III-5а). Были основания полагать, что существует фазовый переход при температуре около 200 К, ниже которой увеличивается энергия активации, а также еще один переход в районе $100 - 135$ К, ниже которого энергия активации постоянна и равна 0.06 эВ.



На рис. III-6 представлена проекция кристаллической структуры **2** вдоль направления a . Моноклинная ячейка включает два катион радикальных слоя, чередующихся с анионными слоями вдоль направления a .

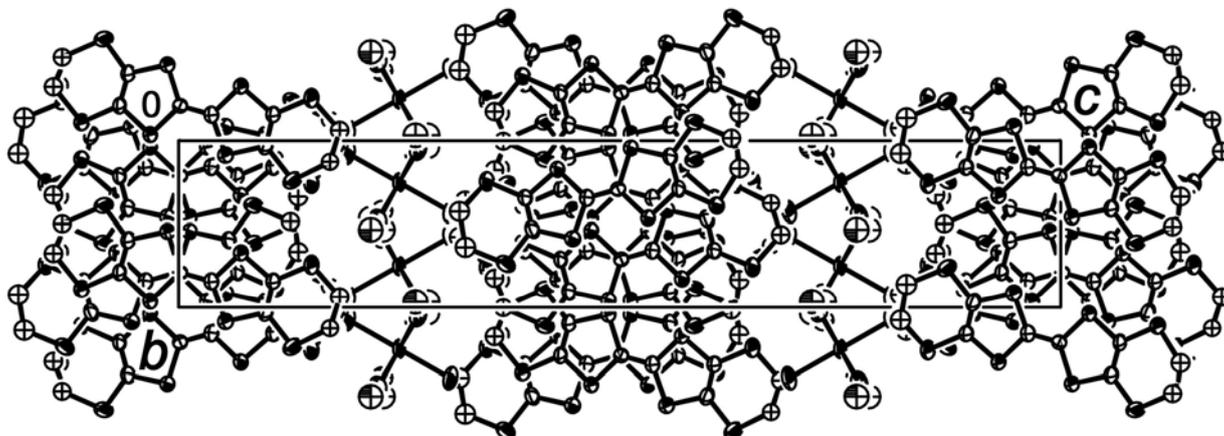


Рис. III-6. Проекция кристаллической структуры **2** вдоль направления a

Комплексный анионный слой содержит двухзарядный октаэдрический анион $[\text{OsNOCl}_5]^{2-}$ и нейтральную молекулу растворителя NB, перемешанные в одной позиции в соотношении 2:1 (на рис. III-7 разупорядоченная молекула растворителя не показана). Октаэдрический анион находится в центре инверсии и его нитрозильная группа (NO) равновероятно разупорядочена по четырем позициям. Молекула растворителя расположена в плоскости, где лежат NO-группы аниона.

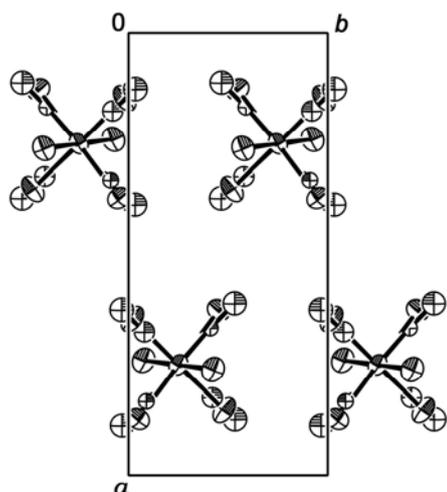


Рис. III-7. Проекция анионного слоя кристаллов 2

Проекция катион-радикального слоя δ -типа показана на рис. III-8а. Независимая часть содержит одну молекулу BEDT-TTF, которая находится в общей позиции. Стопки BEDT-TTF идут вдоль a -направления, а молекулы в стопках развернуты друг относительно друга вокруг нормали к их плоскости. Перекрывание соседних молекул в стопке показано на рис. III-8б, межплоскостные расстояния в стопках составляют 3.7(2) и 3.65(6) Å. В соответствии со стехиометрией заряд на катион-радикале должен равняться +0.67. Анализ длин связей в доноре показывает, что двойные связи C=C, которые наиболее чувствительны к зарядовому состоянию катион-радикалов, близки по значению к наблюдаемым в доноре BEDT-TTF^{0.67+} стабильного металла (BEDT-TTF)₃[CuCl₄]·H₂O [155]. В катион-радикальном слое наблюдается множество укороченных S...S контактов в стопках и между стопками, в таблице III-2

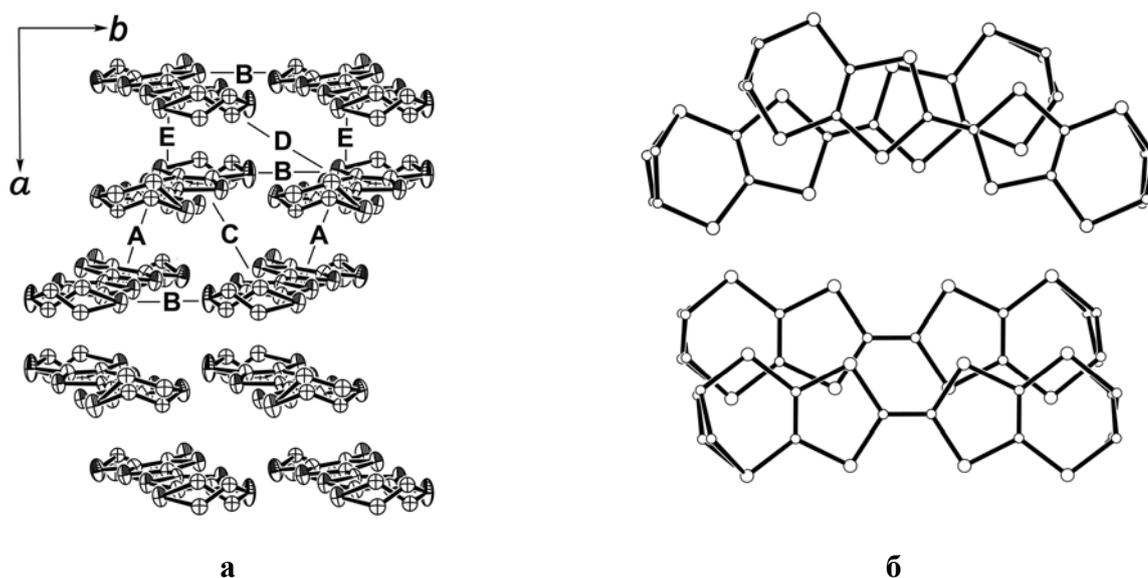


Рис. III-8. Проекция донорного слоя кристаллов 2 (а) и перекрывание доноров в стопке (б)

Таблица III-2. Значения энергий межмолекулярных взаимодействий $\beta_{\text{НОМО-НОМО}}$ (эВ) и S...S контакты (менее 3.9 Å) в катион-радикальном слое кристалла **2**

Взаимодействие	S...S (Å)	$ \beta_{\text{НОМО-НОМО}} $
A	3.746 (×2)	0.0821
B	3.473, 3.489, 3.560, 3.576, 3.880	0.1158
C	3.685 (×2), 3.769 (×2), 3.884 (×2)	0.2722
D	–	0.0475
E	3.762 (×2), 3.802, 3.859	0.2329

указаны их значения и энергии взаимодействия доноров внутри слоя. В структуре существует множество укороченных водородных контактов типа C-H...Cl и C-H...O между катионной и анионной частью.

Трансляционно повторяющийся фрагмент проводящего слоя содержит четыре донора BEDT-TTF и, соответственно, вблизи уровня Ферми находятся четыре зоны, построенных на их НОМО орбиталях. Средний заряд донора, как уже говорилось, равен $+2/3$, поэтому четыре НОМО зоны должны содержать 2.66 дырок, что должно привести к частичному заполнению двух верхних зон. Рассчитанная для катион-радикального слоя электронная зонная структура и поверхность Ферми показаны на рис. III-9а и 9б, соответственно. Катион-радикальная соль **2** по своей кристаллической

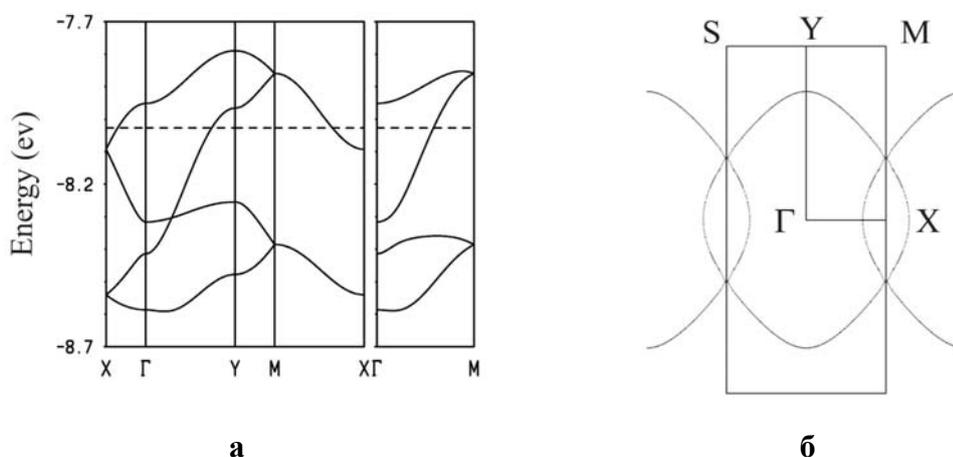


Рис. III-9. Рассчитанная электронная зонная диаграмма (а) и Ферми поверхность (б) кристаллов **2**

и электронной структуре близка к изученной ранее соли δ -(BEDT-TTF)₄[RuNOCl₅]_{1.33}·BN_{0.67} [59], оба кристалла являются Q2D проводниками.

Проводимость соли **2** при комнатной температуре равна $1.0 \text{ (Ом} \cdot \text{см)}^{-1}$ и растет с понижением температуры от комнатной до 160 К, при которой наблюдается минимум сопротивления. При дальнейшем понижении температуры проводимость имеет активационный ход (рис. III-10) с энергией активации 0.06 эВ.

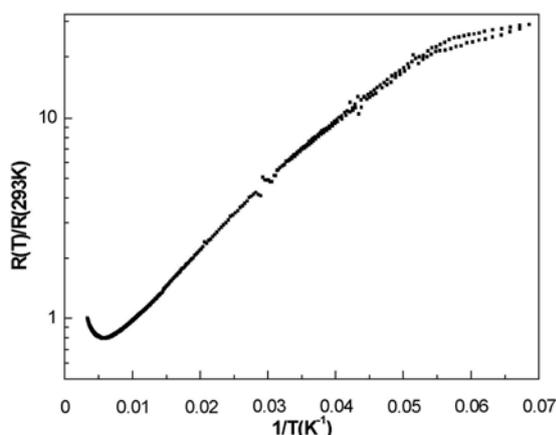


Рис. III-10. Температурная зависимость сопротивления кристаллов **2**

κ -(BEDT-TTF)₄[OsNOCl₅]₁·BN (**3**) [63]

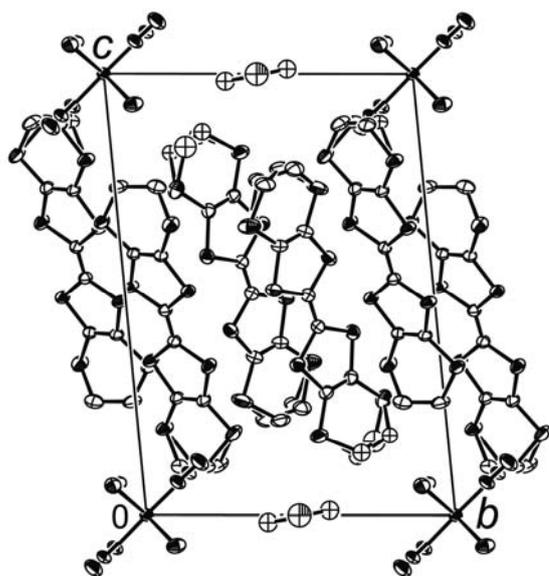


Рис. III-11. Проекция кристаллической структуры **3** вдоль направления *a*

На рис. III-11 представлена проекция кристаллической структуры **3** вдоль направления *a*. Структура состоит из катион-радикальных слоев, которые параллельны *ab* и разделены анионными слоями.

Комплексный анионный слой содержит анион $[\text{OsNOCl}_5]^{2-}$ и нейтральную молекулу растворителя BN (рис. III-12). Первый находится в центре инверсии, и его NO-группа

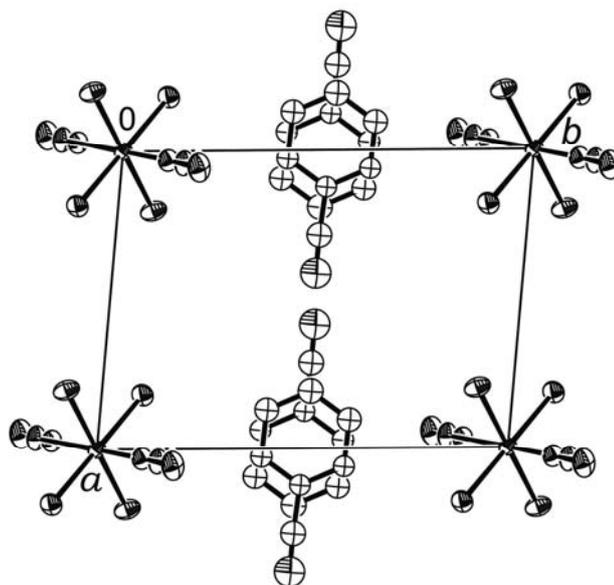


Рис. III-12. Проекция анионного слоя кристаллов 3

равновероятно разупорядочена по двум центросимметричным позициям. Бензольное кольцо растворителя находится в центре инверсии, вследствие чего CN-группа также разупорядочена относительно центра инверсии. Среднее значение Os-Cl связи составляет 2.381(1) Å.

Проекция катион-радикального слоя вдоль длинной оси молекулы BEDT-TTF показана на рис. III-13а. Структура органического слоя к-фазы образована димерами доноров BEDT-TTF, которые ориентированы приблизительно перпендикулярно по отношению друг к другу (угол между средними плоскостями доноров из соседних димеров составляет 80.7°). Независимая часть ячейки содержит две молекулы BEDT-TTF в общей позиции. Этиленовые группы обеих молекул BEDT-TTF разупорядочены. Слой формируется из димеров двух типов I-I_i и II-II_i с межплоскостными расстояниями внутри димеров 3.70 Å (I-I_i) и 3.43 Å (II-II_i) и с различными типами перекрытия (рис. III-13б). Соответственно, энергии взаимодействия доноров в димерах отличаются (табл. III-3). Наиболее короткие S...S контакты образуются между димерами. Укороченные контакты наблюдаются как внутри катион-радикального слоя (табл. III-3), так и между катионной и анионной частью (с участием и аниона, и молекулы растворителя).

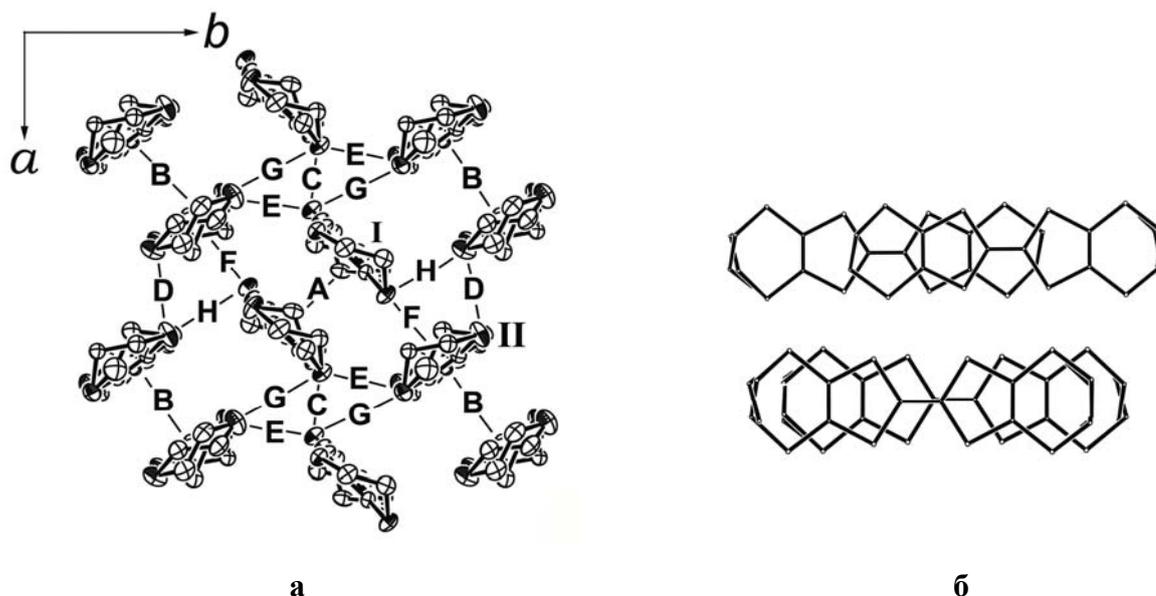


Рис. III-13. Проекция донорного слоя кристаллов 3 (а) и перекрытие доноров в димерах (б)

Таблица III-3. Значение энергий межмолекулярных взаимодействий $\beta_{\text{НОМО-НОМО}}$ (эВ) и S...S контакты ($\leq 3.9 \text{ \AA}$) в катион-радикальном слое кристалла 3

Взаимодействие	S...S (Å)	$ \beta_{\text{НОМО-НОМО}} $
A	3.801 (×2), 3.862 (×2), 3.889 (×2)	0.2818
B	3.635 (×2), 3.636 (×2)	0.5641
C	3.487 (×2), 3.759 (×2), 3.780 (×2)	0.1544
D	3.705 (×2), 3.884	0.1979
E	3.553, 3.646, 3.805, 3.873	0.1237
F	3.730, 3.850	0.0065
G	3.673, 3.876	0.1048
H	3.511, 3.561, 3.641, 3.705, 3.827, 3.856	0.0226

На ячейку приходится четыре донора BEDT-TTF и, соответственно, зонная структура формируется четырьмя высшими занятыми орбиталями BEDT-TTF. Слой κ -типа образован двумя различными димерами из независимых доноров I-I_i и II-II_i, вследствие чего две верхние зоны отличаются по энергии (рис. III-14), а из стехиометрии следует, что на них должны находиться две дырки. Рассчитанная электронная зонная структура катион-радикального

слоя показана на рис. III-14. Обе зоны частично заполнены (электронная орбита около M, дырочная около Y), однако области электронных и дырочных карманов очень маленькие, а это означает что число носителей заряда мало. Кроме того, наблюдаемый в кристалле структурный беспорядок разного рода может привести к локализации заряда в катион-радикальном слое и, следовательно, активационной проводимости. Катион-радикальная соль **3** изоструктурна солям κ -(BEDT-TTF)₄[RuNOBr₅]·BN [6] и κ -(BEDT-TTF)₄PtCl₆·BN, последняя испытывает фазовый переход первого рода при 250 К [133, 134, 156].

Проводимость кристаллов **3** при комнатной температуре равна 1-2 (Ом·см)⁻¹ и имеет полупроводниковую температурную зависимость (рис. III-15) с энергией активации 0.1 эВ.

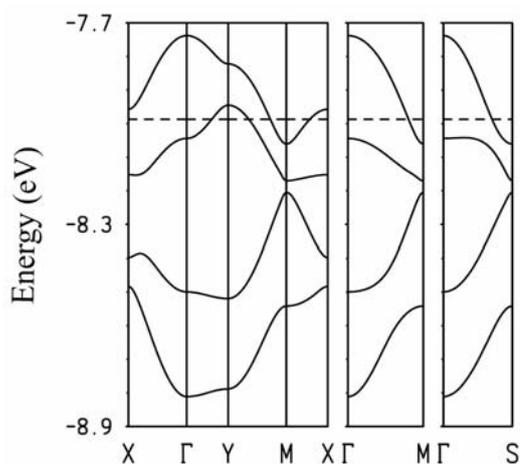


Рис. III-14. Рассчитанная электронная зонная диаграмма (а) и Ферми поверхность (б) кристаллов 3

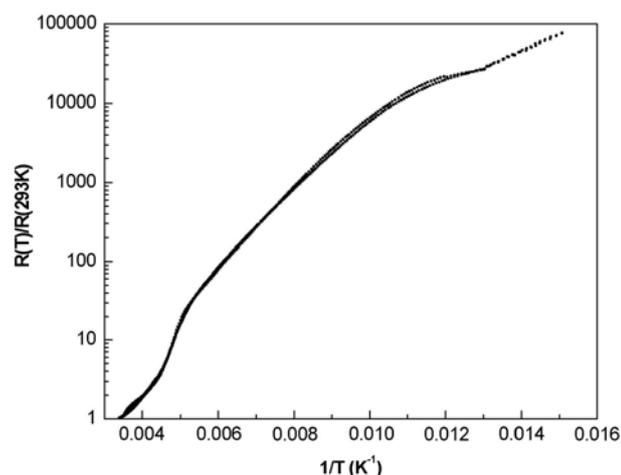


Рис. III-15. Температурная зависимость сопротивления кристаллов 3

β -(BEDT-TTF)₂[OsNOCl₅] (**4**) [63]

Кристаллы β -(BEDT-TTF)₂[OsNOCl₅] (**4**) отличаются от описанных ранее прежде всего тем, что они являются катион-радикальными солями с полным переносом заряда. На рис. III-16 показана проекция структуры вдоль направления *a*. Структура состоит из стопок катион-радикалов, идущих вдоль *a*.

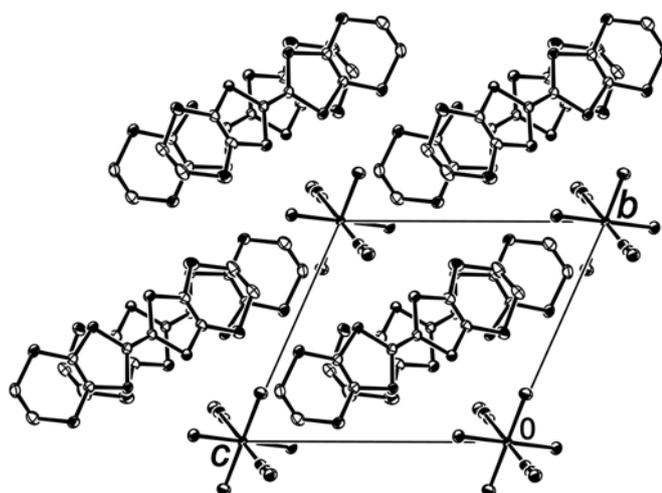


Рис. III-16. Проекция кристаллической структуры 4 вдоль направления *a*

Анионы $[\text{OsNOCl}_5]^{2-}$ в центрах инверсии расположены в каналах между четырьмя соседними катион-радикальными стопками, которые связаны укороченными контактами. В анионах наблюдается разупорядочение NO-группы, обусловленное тем, что нецентросимметричные анионы расположены в центре симметрии. При решении структуры в нецентросимметричной группе P1, распределение электронной плотности указывает на преимущественное направление NO-группы в анионе (рис. III-17). Однако при этом точность в определении атомных параметров катион-радикала резко падает.

Независимый катион-радикал BEDT-TTF, находящийся в общей позиции, полностью упорядочен и длины связей соответствуют заряду +1. В структуре

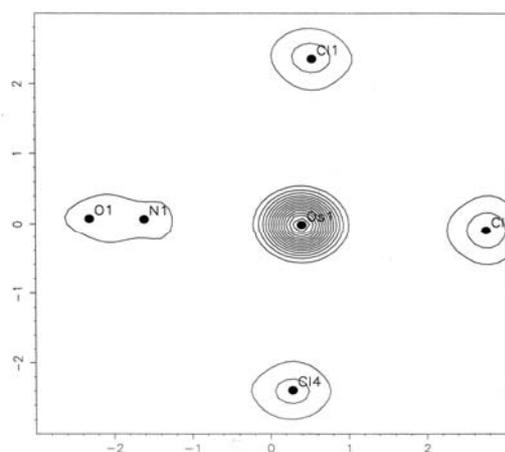


Рис. III-17. Карта электронной плотности аниона для структуры решенной в группе P1

можно выделить катион-радикальный слой, параллельный плоскости *ac*. На рис. III-18а приведена проекция катион-радикального слоя вдоль длинной оси молекулы BEDT-TTF. Слой имеет упаковку β -типа и состоит из параллельных донорных стопок. В стопке можно выделить димеры BEDT-TTF I-I_i с практически прямым перекрытием соседних молекул внутри димеров (рис. III-18б). Расстояние между средними плоскостями BEDT-TTF молекул в димере составляет 3.40(2) Å, а между димерами 4.00(2) Å. Молекулы в димере сильно связаны, о чем свидетельствует большое число укороченных контактов (табл. III-4). В стопке соседние димеры сильно сдвинуты друг относительно друга вдоль длинной оси молекулы (рис. III-18б), между ними укороченных контактов не наблюдается. В таблице III-4 указаны укороченные S...S контакты и НОМО...НОМО взаимодействия внутри слоя. Следует отметить, что существует слабое взаимодействие между катион-радикальными слоями, что необычно для органических проводников (табл. III-4, взаимодействие E). Анионы и молекулы катион-радикального слоя связаны множеством укороченных контактов.

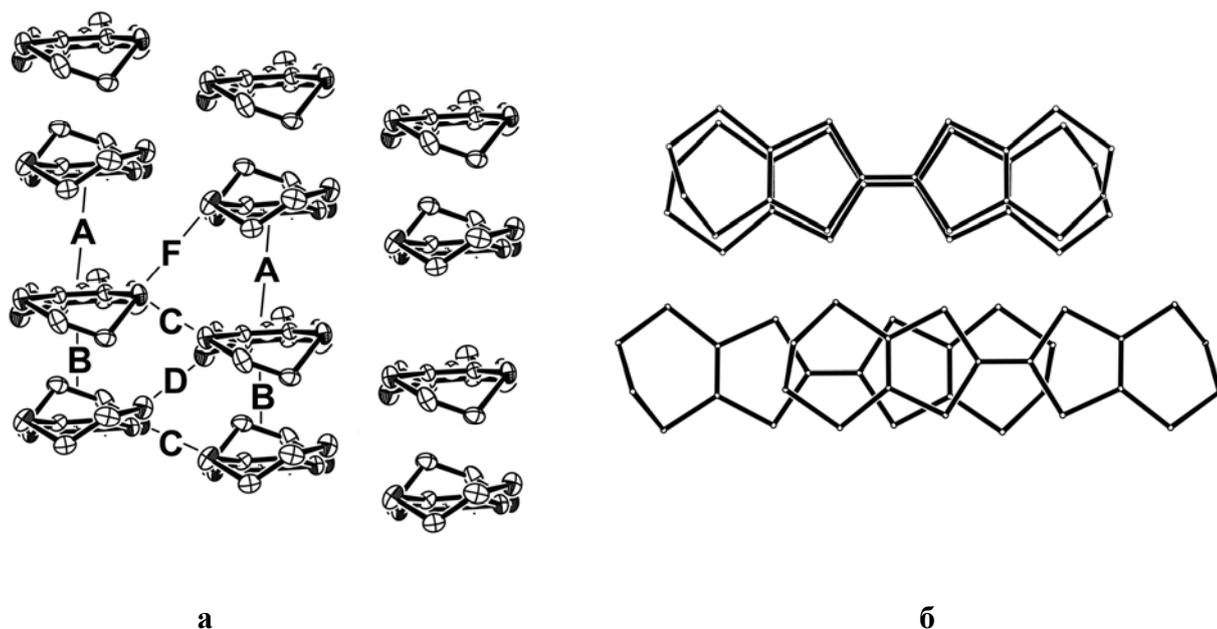


Рис. III-18. Проекция донорного слоя кристаллов 4 (а) и перекрытие доноров в стопке (б)

Таблица III-4. Значения энергий межмолекулярных взаимодействий $\beta_{\text{НОМО-НОМО}}$ (эВ) и S...S контакты ($\leq 3.9 \text{ \AA}$) в катион-радикальном слое кристалла **4**

Взаимодействие	S...S (Å)	$ \beta_{\text{НОМО-НОМО}} $
A	3.369 (×2), 3.468 (×2)	1.0479
B	3.753 (×2), 3.860 (×2)	0.1991
C	3.519	0.0014
D	3.591, 3.630 (×2)	0.0515
E	3.413, 3.729 (×2)	0.0067
F	3.895	0.0242

Рассчитанная зонная структура представляет собой две НОМО зоны, разделенные большой энергетической щелью. Щель появляется вследствие внутрислопочной димеризации (табл. III-4, взаимодействие А). Проводимость кристаллов **4** при комнатной температуре равна $0.1 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ и имеет полупроводниковую температурную зависимость с энергией активации 0.1 эВ (рис. III-19). Достаточно большая проводимость для катион-радикальной соли с полным переносом заряда может быть связана с существованием значительных межслопочных взаимодействий в слое (табл. III-4, взаимодействия D и F).

Катион-радикальная соль **4** изоструктурна солям $(\text{BEDT-TTF})_2[\text{IrCl}_6]$ [153] и $(\text{BDH-TTP})_2[\text{NP}]$ [61].

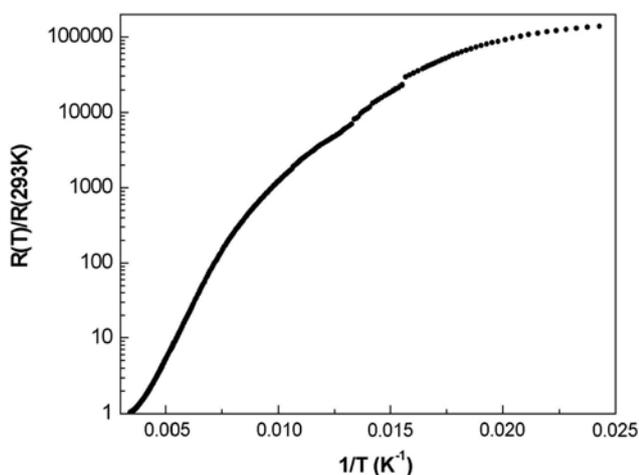


Рис. III-19. Температурная зависимость сопротивления кристаллов **4**

β'' -(BEDT-TTF)₃[OsNOCl₅] (**5**)

На рис. III-20 показана проекция структуры **5** вдоль направления *b*. Структура построена из катион-радикальных слоев BEDT-TTF, чередующихся с анионными слоями вдоль *c*-направления.

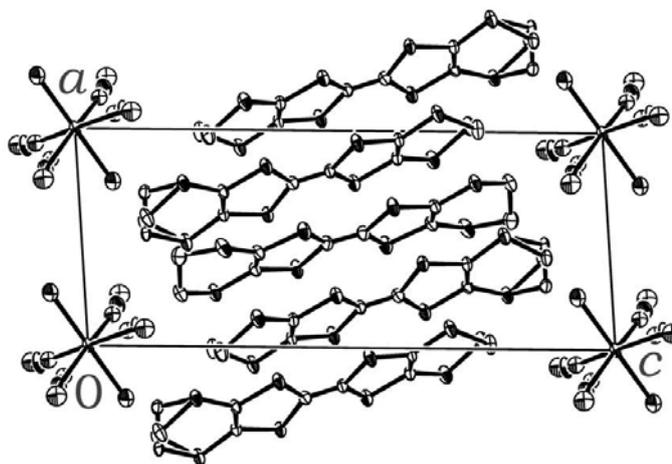


Рис. III-20. Проекция кристаллической структуры **5** вдоль направления *b*

Нецентросимметричный анион [OsNOCl₅]²⁻ находится в центре инверсии, и его NO-группа равновероятно разупорядочена по четырем позициям, как и в случае структуры **2** (рис. III-21). В отличие от **2**, молекула растворителя в состав соли не входит. Отметим, что в анионном слое около центра инверсии есть пустое пространство объемом 84 Å³, которое могло бы содержать небольшие молекулы, однако максимальная остаточная электронная плотность в этом объеме не превышает 1.8 e/Å³.

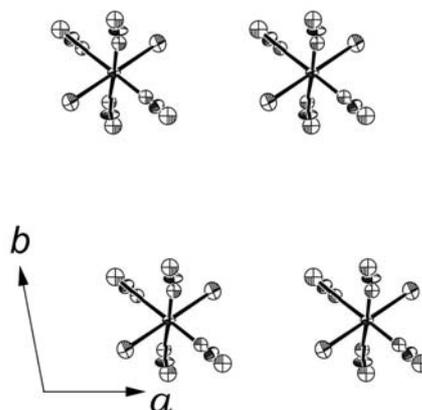


Рис. III-21. Проекция анионного слоя кристаллов **5**

Два независимых катион-радикала BEDT-TTF, один из которых I находится в общей позиции и имеет разупорядочение одной этиленовой группы, а другой II в центре инверсии и полностью упорядочен, формируют слой β'' -типа. Катион-радикальный слой состоит из стопок доноров, идущих вдоль направления $[1\bar{1}0]$ и чередующихся в последовательности $-I-II-I_i-$. На рис. III-22а приведена проекция катион-радикального слоя вдоль длинной оси молекулы BEDT-TTF. В стопке существует два типа перекрытия соседних молекул (рис. III-22б). Расстояние $I-I_i$ и $I-II$ между средними плоскостями BEDT-TTF составляет $4.03(8) \text{ \AA}$ и $3.9(2) \text{ \AA}$, соответственно. Молекулы в слое сильно связаны, о чем свидетельствует большое число укороченных контактов $S \cdots S$. Кроме того, существует ряд укороченных контактов типа катион-анион.

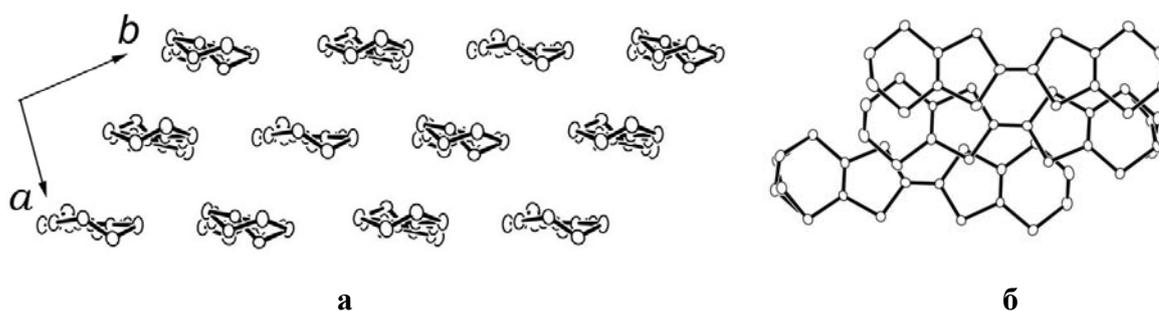


Рис. III-22. Проекция донорного слоя кристаллов **5** (а) и перекрытие доноров в стопке (б)

β'' -(BEDT-TTF)₃[OsNOCl₅] имеет стехиометрический состав 3:2⁻, что соответствует среднему заряду доноров +0.66. Данная соль получена в процессе фазового превращения из соли **2** и по составу отличается от последней только отсутствием растворителя.

Мы не имели возможности измерить электронные транспортные свойства кристаллов **5** из-за двухфазности кристалла.

III.1.2 Катион-радикальные соли BEDT-TTF с анионом нитропрусида $[\text{FeNO}(\text{CN})_5]^{2-}$

В семействе гибридных проводников на основе молекулы BEDT-TTF с октаэдрическим анионом $[\text{FeNO}(\text{CN})_5]^{2-} = [\text{NP}]$ были синтезированы и изучены два новых молекулярных проводника:



Это исследование является развитием и логическим продолжением работ [50, 51, 54] в области создания полифункциональных проводников на основе молекулы BEDT-TTF с фотохромным анионом NP.



На рис. III-23 приведена проекция структуры **6** вдоль направления *a*. Структура характеризуется чередованием катион-радикальных и анионных слоев вдоль направления *c*. Анионный слой состоит из нецентросимметричных молекул нитропрусида $[\text{FeNO}(\text{CN})_5]^{2-}$, находящихся в центре инверсии, вследствие чего NO-группа не выделена и занимает смешанные позиции с CN-группой по двум центросимметричным направлениям.

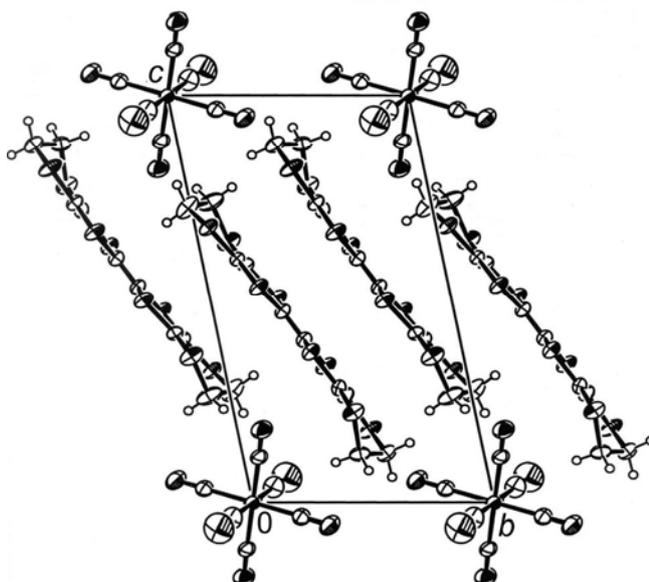


Рис. III-23. Проекция кристаллической структуры **6** вдоль направления *a*

Молекулы BEDT-TTF, занимающие общие позиции, формируют катион-радикальный слой. Концевые этиленовые группы катион-радикала BEDT-TTF упорядочены. Характер распределения длин связей в BEDT-TTF соответствует заряду донора +1. Катион-радикальный слой β'' -типа (рис. III-24а) состоит из стопок параллельных катион-радикалов, идущих вдоль направления [110]. Эти стопки имеют нерегулярное строение, т.к. в них присутствуют, во-первых, два типа перекрывания (рис. III-24б), а во-вторых, соседние доноры расположены на разных расстояниях. Расстояния между центральными плоскостями BEDT-TTF доноров в стопке составляют 3.37(3) и 3.83(3) Å. В стопке нет контактов S...S меньше суммы ван-дер Ваальсовых радиусов (3.6 Å), поэтому значения энергий взаимодействия доноров в стопке невелики (рассчитанные энергии взаимодействия в слое приведены в таблице III-5). Наиболее короткие S...S контакты образуются вдоль направления [100] (взаимодействие E в табл. III-5), в то время как максимальное взаимодействие наблюдается вдоль $[1\bar{1}0]$.

Таблица III-5. Интегралы переноса $t_{\text{НОМО-НОМО}}$ (эВ) и S...S контакты (≤ 3.9 Å) для разных межмолекулярных взаимодействий в катион-радикальном слое кристалла **6**

Interaction	S...S (Å)	$t_{\text{НОМО-НОМО}}$
A	3.865(x2)	-0.054
B	3.741(x2), 3.897(x2)	-0.085
C	3.764(x2), 3.787(x2)	0.202
D	3.601(x2), 3.665, 3.853(x2)	0.145
E	3.432, 3.441, 3.454, 3.463, 3.840	-0.090

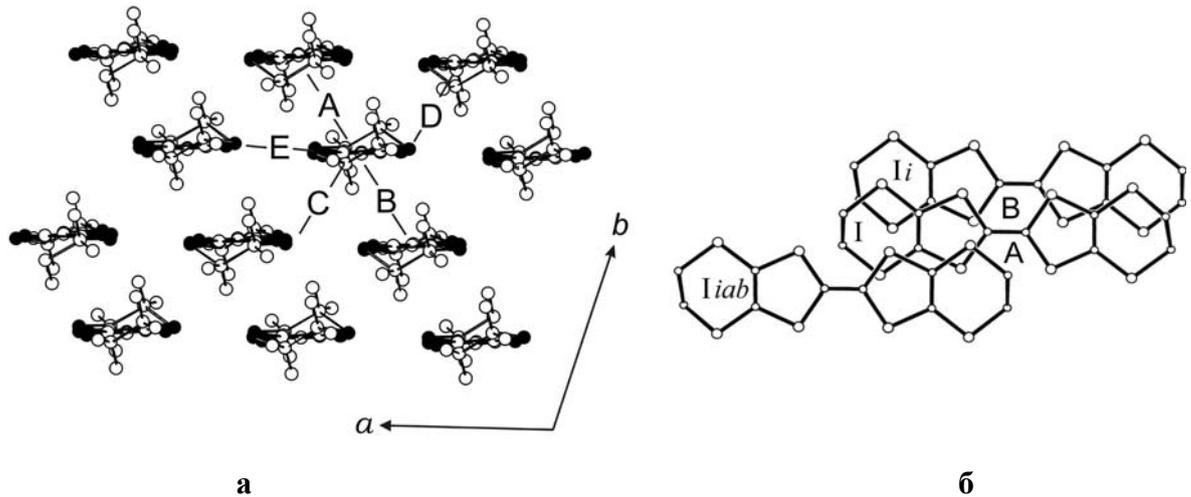


Рис. III-24. Проекция донорного слоя кристаллов **6** (а) и перекрытие доноров в стопке (б)

Рассчитанная зонная структура показана на рис. III-25а. Из стехиометрии следует, что на двух верхних перекрывающихся НОМО зонах находятся две дырки, и обе зоны являются частично заполненными. На поверхности Ферми кристалла **6** (рис. III-25б) видны электронные (область около Υ) и дырочные (область около X) карманы, площадь которых составляет 6.1% от общей площади зоны Бриллюэна.

Температурная зависимость проводимости кристаллов **6**, представленная на рис. III-26, имеет активационный ход ($E_a = 0.06$ эВ). При комнатной температуре проводимость составляет $0.5-3.0$ (Ом·см)⁻¹.

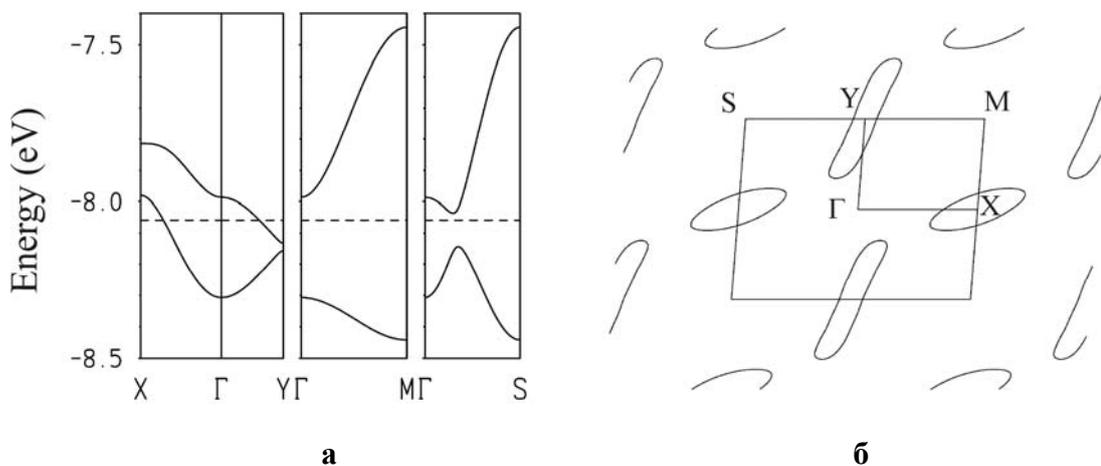


Рис. III-25. Рассчитанная электронная зонная диаграмма (а) и Ферми поверхность (б) кристаллов **6**

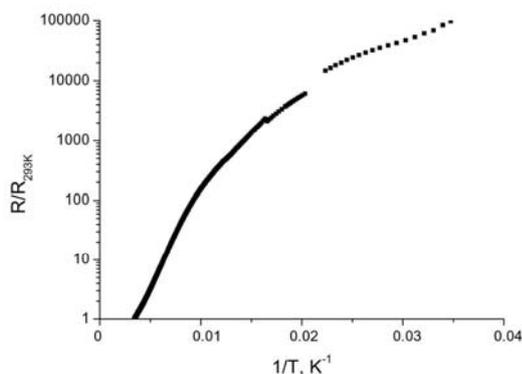


Рис. III-26. Температурная зависимость сопротивления кристаллов 6

β'' -(BEDT-TTF)₃[NP]·EG (7) [64]

На рис. III-27 показана проекция кристаллической структуры β'' -(BEDT-TTF)₃[NP]·EG (7) вдоль *b*-направления. Структура состоит из слоев донорных молекул BEDT-TTF, чередующихся с анионными слоями, содержащими анион $[\text{FeNO}(\text{CN})_5]^{2-}$ и молекулу растворителя EG = C₂H₄(OH)₂.

Проекция катион-радикального слоя вдоль длинной оси молекулы показана на рис. III-28а. Независимая часть донорного слоя формируется тремя катион-радикалами BEDT-TTF (I, II, III), находящимися в общих позициях. Из стехиометрии следует, что средний заряд на катион-радикале должен быть равен +2/3. Однако длины центральных двойных связей C=C, наиболее чувствительных к зарядовому состоянию донора, различны и составляют 1.383(3), 1.377(3), 1.364(3) Å для молекул I, II, III. Из этих

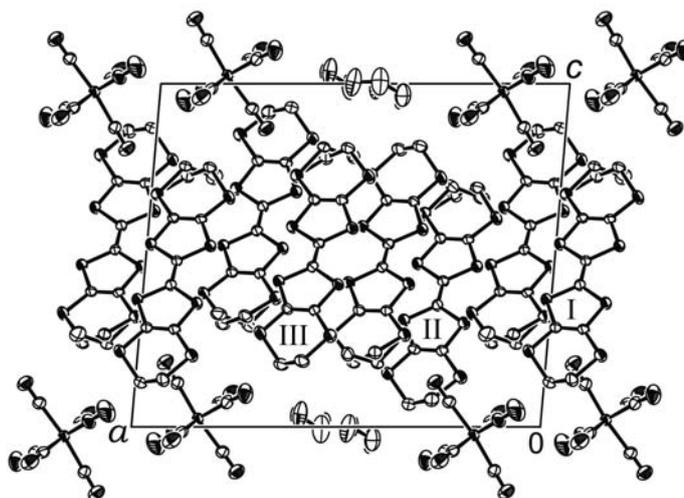


Рис. III-27. Проекция кристаллической структуры 7 вдоль направления *b*

значений видно, что III имеет меньший заряд по сравнению с I и II. Таким образом, вероятно внутри слоя существует неравномерное распределение заряда. Кроме того, наблюдается беспорядок в позициях концевых этиленовых групп. Слой β'' -типа (рис. III-28а) построен из стопок BEDT-TTF, идущих вдоль направления [301], доноры I, II и III практически

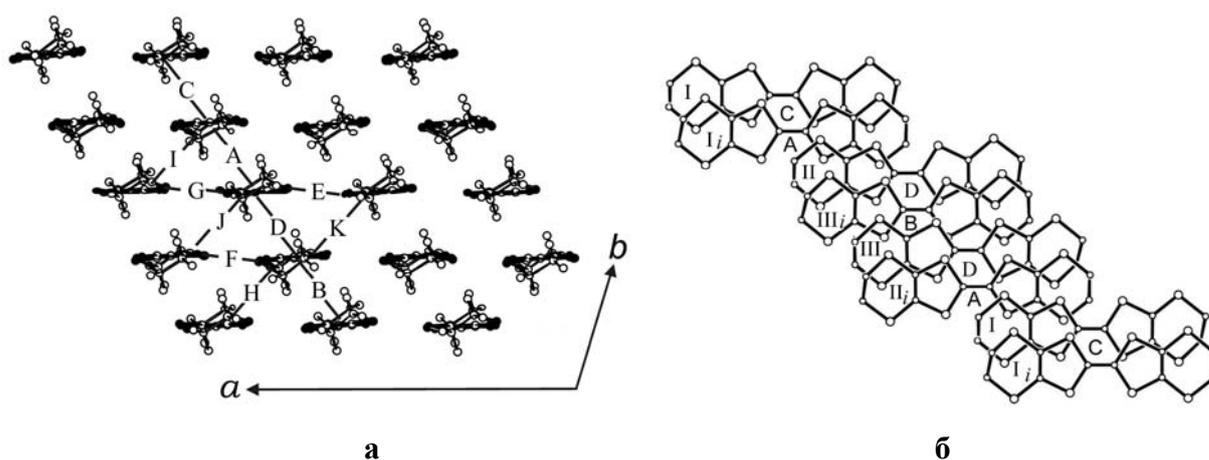


Рис. III-28. Проекция донорного слоя кристаллов 7 (а) и перекрытие доноров в стопке (б)

Таблица III-6. Интегралы переноса $t_{\text{НОМО-НОМО}}$ (эВ) и $S \cdots S$ контакты (≤ 3.9 Å) для разных межмолекулярных взаимодействий в катион-радикальном слое кристалла 7

Interaction	$S \cdots S$ (Å)	$t_{\text{НОМО-НОМО}}$
A	3.893	-0.0567
B	3.813	-0.0900
C	3.735(x2)	-0.0724
D	3.742, 3.763	-0.0496
E	3.431, 3.466, 3.512, 3.601, 3.837, 3.849	-0.1054
F	3.362, 3.419, 3.455, 3.503, 3.868	-0.1037
G	3.385, 3.441, 3.442, 3.490, 3.854	-0.0933
H	3.634, 3.697, 3.725, 3.880	+0.1488
I	3.634(x2), 3.697	+0.1943
J	3.751, 3.756, 3.770, 3.840, 3.849, 3.866	+0.2075
K	3.613(x2), 3.745, 3.875(x2)	+0.1908

параллельны друг другу (углы между их средними плоскостями не превышают 2°). Способы перекрытия доноров в слое показаны на рис. III-28б, межплоскостные расстояния 3.87, 3.67, 3.53 и 3.57 Å соответствуют взаимодействиям А, В, С и D в таблице III-6. В слое существует множество межстопочных контактов короче суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов (взаимодействия Е-Г, табл. III-6). Сравнение данных таблиц III-5 и III-6 показывает, что взаимодействия в проводящем слое кристаллов 6 и 7 очень похожи.

Анион $[\text{FeNO}(\text{CN})_5]^{2-}$ находится в общей позиции и полностью упорядочен. Его геометрия очень близка к той, которая была ранее найдена в другой катион-радикальной соли на основе BEDT-TTF с анионом NP: β'' -(BEDT-TTF) $_4$ K[NP] $_2$ [54]. На рис. III-29 представлен анионный слой структуры 7, где показано, что анион и молекула растворителя связаны рядом укороченных водородных контактов. Также наблюдаются укороченные контакты между анионным и катион-радикальным слоем, среди них ярко выражены взаимодействия концевых этиленовых групп доноров с N атомами аниона нитропруссиды.

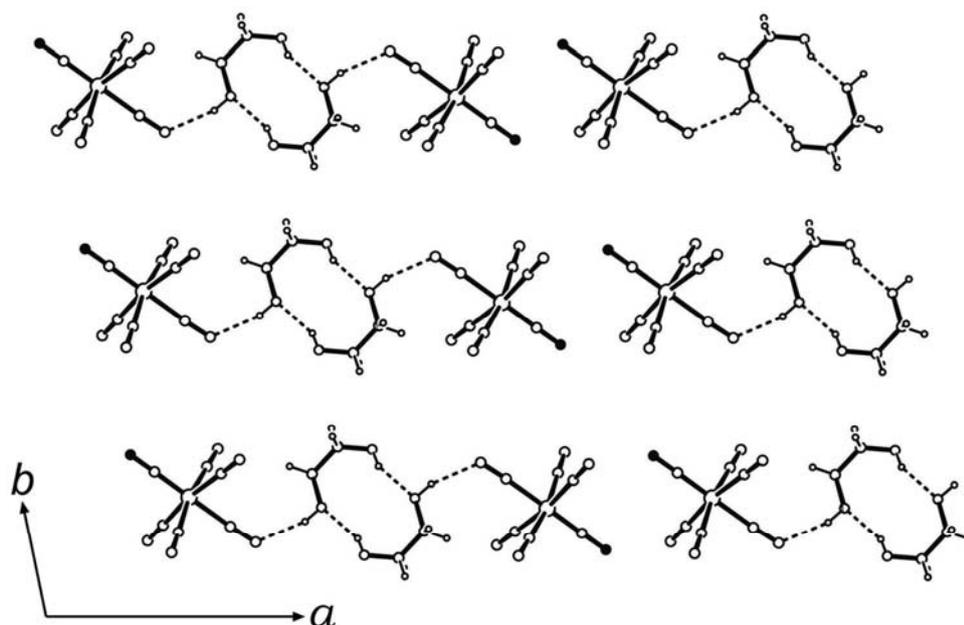


Рис. III-29. Проекция анионного слоя кристаллов 7

Роль нейтральной гостевой молекулы очень важна в структурах органических проводников, т.к. вхождение молекулы растворителя может радикальным образом повлиять на ориентацию донорных молекул в органическом слое и на проводящие свойства последнего, как это было продемонстрировано выше на примере кристаллов катион-радикальных солей на основе органического донора BEDT-TTF с анионом $[\text{OsNOCl}_5]^{2-}$. Однако в случае кристаллов **7** структура органической части сильно не изменяется по сравнению со структурами кристаллов **6** и β'' -(BEDT-TTF) $_4$ K[NP] $_2$, не содержащими растворителя. Следовательно, можно утверждать, что в семействе катион-радикальных солей на основе органического донора BEDT-TTF с анионом NP β'' -упаковка проводящего слоя является стабильной и молекула растворителя не оказывает существенного влияния на электронные транспортные свойства соединений. Проводимость **7** при комнатной температуре составляет $10 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$, а температурная зависимость сопротивления имеет металлический ход вплоть до гелиевых температур (рис. III-30).

Зонная структура **7** строится шестью НОМО BEDT-TTF доноров, средний заряд которых равен $+2/3$, и, соответственно, на шести зонах должны размещаться четыре дырки. Возможны две ситуации: в случае существования достаточно широкой энергетической щели между второй и третьей зонами может наблюдаться проводимость активационного типа. В

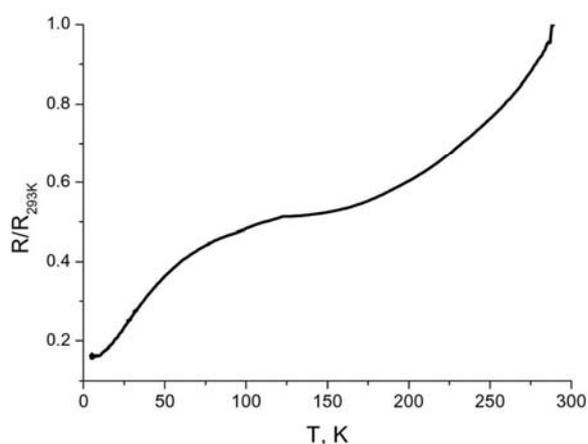


Рис. III-30. Температурная зависимость сопротивления кристаллов **7**

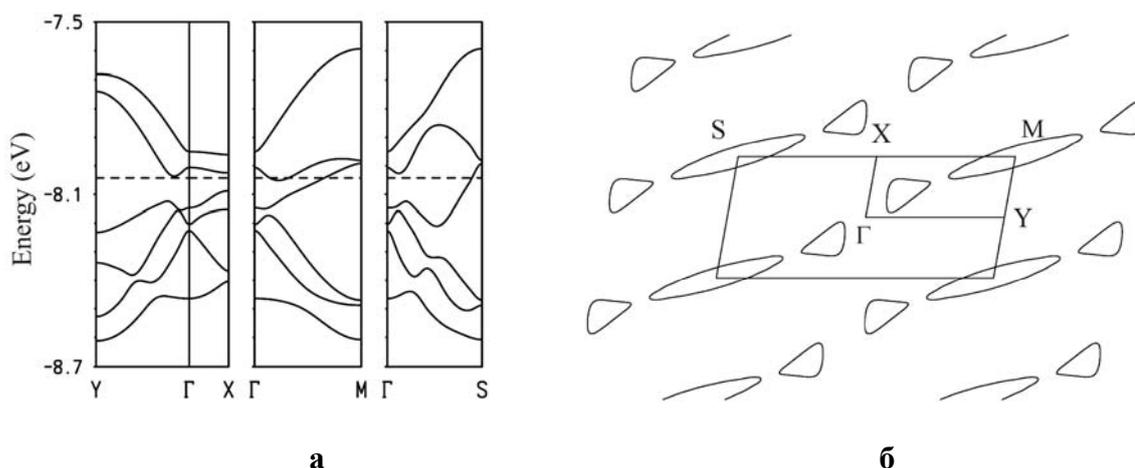


Рис. III-31. Рассчитанная электронная зонная диаграмма (а) и Ферми поверхность (б) кристаллов 7

нашем случае эти две зоны перекрываются (рассчитанная энергетическая диаграмма показана на рис. III-31а), поэтому Ферми поверхность (рис. III-31б) содержит области с различными типами носителей заряда (площадью 5.9% зоны Бриллюэна), и в кристаллах 7 наблюдается металлическая проводимость.

III.1.3 Катион-радикальные соли производных EDT-TTF с анионом $[\text{NP}]^{2-}$

Одним из способов модификации органических донорных молекул является присоединение к уже известным донорам атомных групп, которые могут выполнять специальные функции в структуре. Два новых донора на основе EDT-TTF фрагмента содержат функциональные группы CONH_2 , благодаря которым повышается их способность к образованию водородных связей, т.к. $-\text{NH}_2$ является донором водорода, а $-\text{CO}$ – акцептором, что вносит специфические черты в строение проводящей системы. На основе функционализированных EDT-TTF доноров были получены две новые катион-радикальные соли с октаэдрическим анионом нитропруссиды $[\text{NP}]^{2-}$:



α' -(EDT-TTF-CONH₂)₄[NP] (**8**) [62, 65]

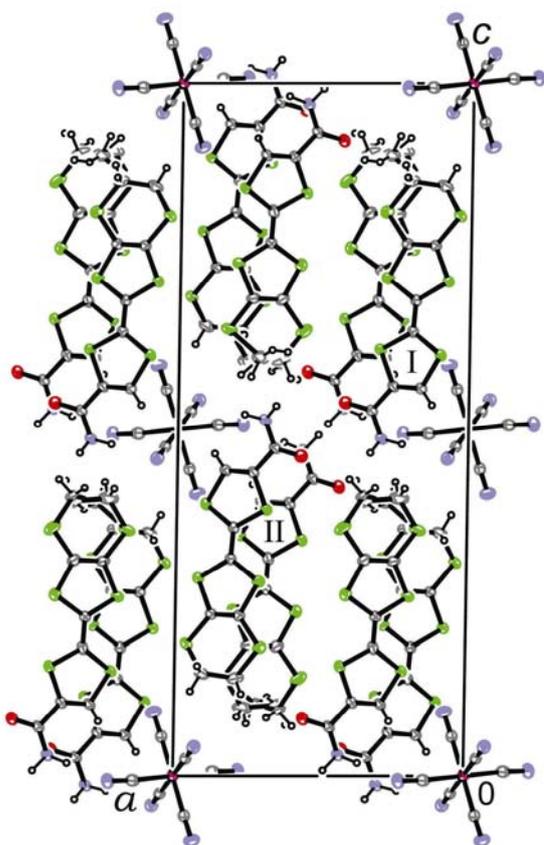


Рис. III-32. Проекция кристаллической структуры **8** вдоль направления *b*

Проекция кристаллической структуры **8** вдоль оси *b* приведена на рис. III-32. Моноклинная ячейка содержит два неэквивалентных донора I и II, находящихся в общей позиции. Внешние этиленовые группы II разупорядочены.

Анион NP в структуре разупорядочен и занимает две равновероятные позиции около центра инверсии.

Катион-радикалы I и II формируют слой α' -типа, параллельный *ab*-плоскости (рис. III-33а). Слой состоит из стопок, идущих вдоль направления *b*. Угол между

центрными плоскостями EDT-TTF фрагментов в соседних стопках составляет 50°. На рис. III-33б приведены два типа перекрытия доноров в стопке (взаимодействие А и В), межплоскостные расстояния 3.48(7)Å и 3.60(7)Å, соответственно, в табл. III-7. Рассчитанные энергии взаимодействия в донорном слое (рис. III-33а) указаны в таблице III-7. Следует заметить, что наряду с S...S контактами существенную роль в образовании структуры играют водородные контакты. Доноры из соседних слоев, связанные сильными N-H...O водородными связями, образуют межслоевой «димер», также формируются водородные контакты с анионом [NP]²⁻ (рис. III-34).

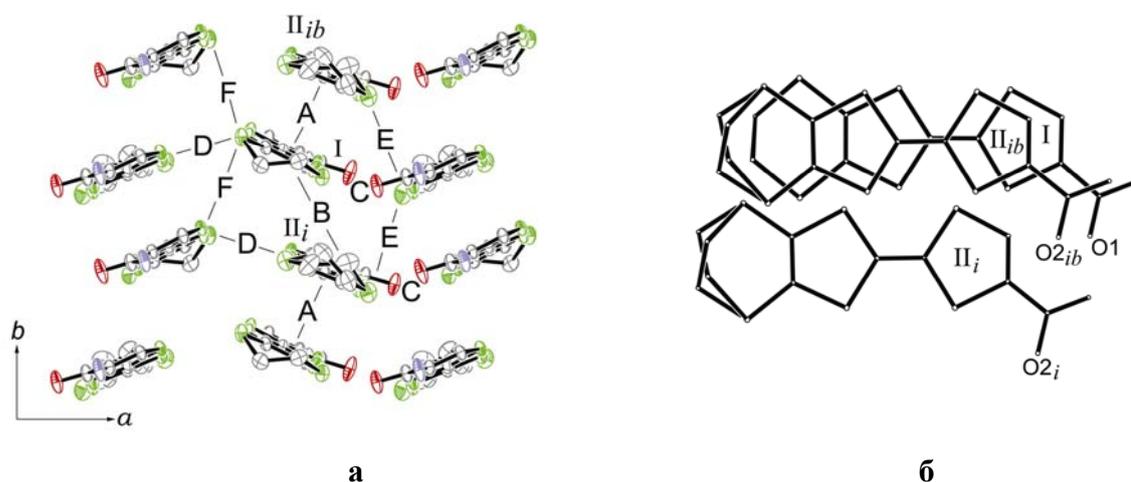


Рис. III-33. Проекция донорного слоя кристаллов 8 (а) и перекрытие доноров в стопке (б)

Таблица III-7. Значения энергий межмолекулярных взаимодействий $\beta_{\text{НОМО-НОМО}}$ (эВ) и укороченные контакты в структуре 8

Взаимодействие	Тип	Расстояние, Å	$ \beta_{\text{НОМО-НОМО}} $, эВ
A	S...S	3.6480(9), 3.5965(8), 3.6738(9), 3.6855(9)	0.5260
	S...C	3.525(2)	
	C...C	3.493(3)	
B	S...C	3.635(2)	0.0039
C	S...S	3.6004(8), 3.6121(9)	0.1298
	(C)H...O	2.43 [3.34Å, 156°]	
	(C)H...O	2.50 [3.39Å, 153°]	
D	S...S	3.5933(7)	0.0759
E	(C)H...O	2.50 [3.15Å, 125°]	0.1019
	(C)H...O	2.62 [3.41Å, 139°]	
F	—	—	0.0550

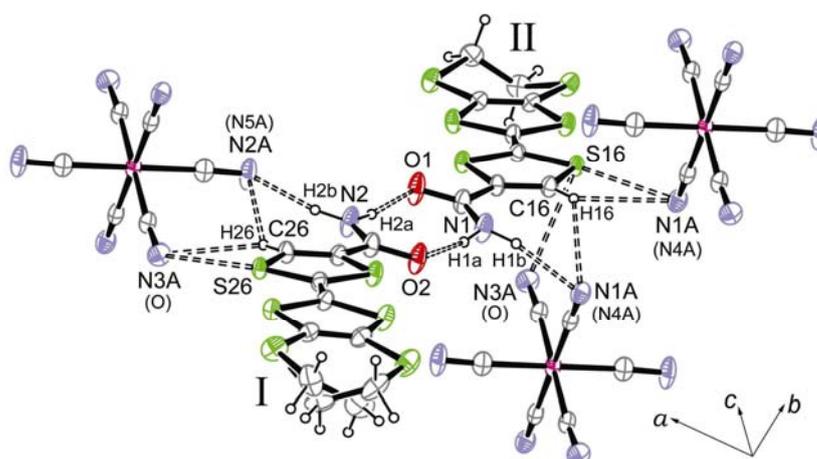


Рис. III-34. Образование межслоевого димера в структуре 8

Молекулярный проводник **8** изоструктурен проводнику α' -(EDT-TTF-CONH₂)₄[Co(CN)₆] [65], однако есть существенное отличие в заряде анионов: [Co(CN)₆]³⁻ и [NP]²⁻. Анализ длин связи доноров I и II показывает, что средний заряд на донорных молекулах EDT-TTF-CONH₂ равен +0.5 в **8** и +0.75 в α' -(EDT-TTF-CONH₂)₄[Co(CN)₆], что в обоих случаях соответствует стехиометрическому составу.

С точки зрения электронных взаимодействий доноры I и II практически одинаковы по величине НОМО энергии ($\Delta = 0.02$ эВ). В слое можно рассмотреть 6 типов межмолекулярных взаимодействий: 2 в стопке и 4 межстопочных (табл. III-7). Рассчитанная зонная структура показана на рис. III-35. Две пары зон разделены по энергии, что обусловлено сильной димеризацией в стопках. Дисперсия энергии для верхних зон не велика, кроме того, присутствие оси 2_1 , параллельной b -направлению, вызывает вырождение зон вдоль $Y \rightarrow M$. Проводимость **8** при комнатной температуре составляет $0.015 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ и имеет температурную зависимость с активационным ходом, $E_a = 0.2$ эВ, несмотря на то, что две верхние зоны частично заполнены (рис. III-35). Активационная проводимость (рис. III-36) связана с сильной локализацией заряда на димерах.

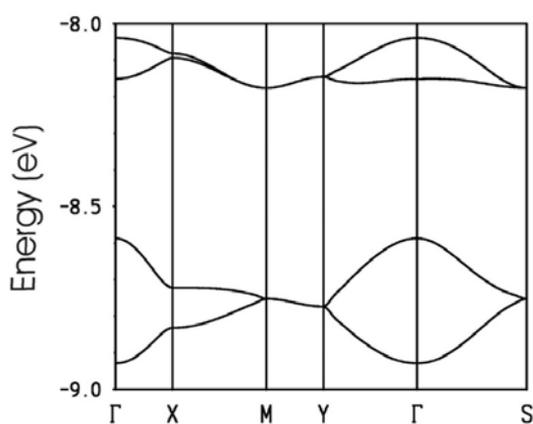


Рис. III-35. Рассчитанная электронная зонная диаграмма кристаллов **8**

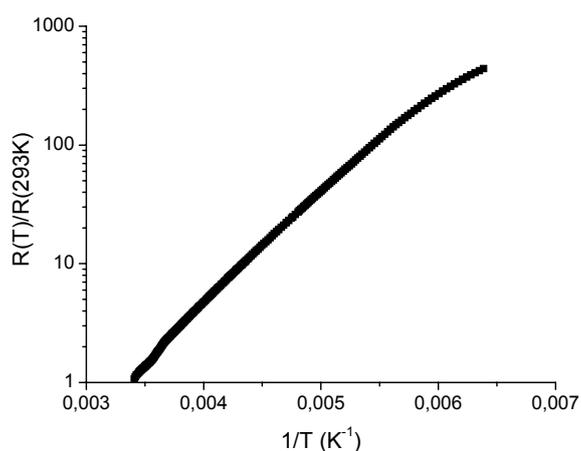


Рис. III-36. Температурная зависимость сопротивления кристаллов **8**

β -(EDT-TTF-(CONH₂)₂)₄[NP]·NB (**9**) [62, 65]

Проекция кристаллической структуры **9** вдоль *a*-направления показана на рис. III-37. Независимый блок содержит одну донорную молекулу EDT-TTF-(CONH₂)₂, находящуюся в общей позиции. Атомы терминальной этиленовой группы и одной из двух (CONH₂)-групп донора разупорядочены. Длины связей в катион-радикале соответствуют заряду +0.5. Структура **9** построена из стопок органических катион-радикалов EDT-TTF-(CONH₂)₂, идущих вдоль направления [100]. Межплоскостные расстояния в стопке одинаковы и составляют 3.48(1) и 3.49(1) Å для взаимодействий А и В, соответственно, также однородна картина внутрислопчных межмолекулярных контактов (рис. III-38а). В стопке наблюдается два типа перекрытия доноров (рис. III-38б).

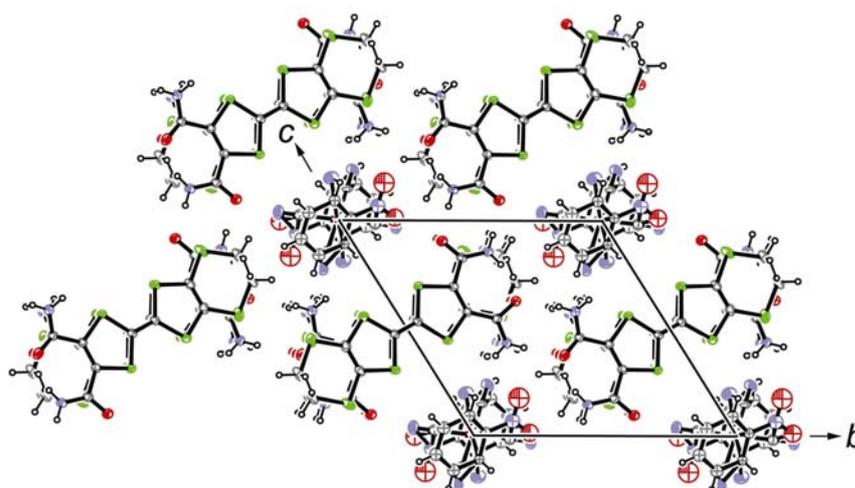


Рис. III-37. Проекция кристаллической структуры **9** вдоль направления *a*

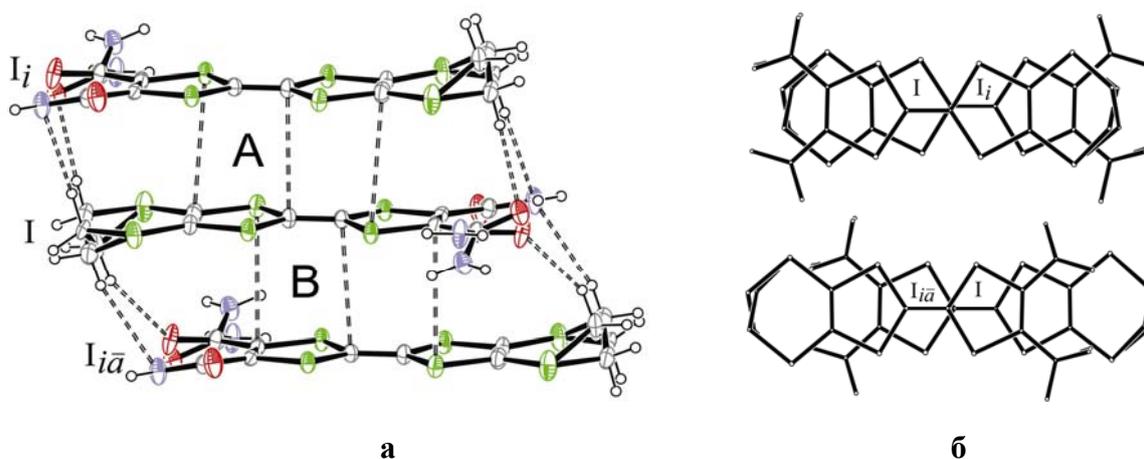


Рис. III-38. Проекция донорной стопки в структуре **9** (а) и перекрытие доноров в стопке (б)

Таблица III-8. Значения энергий межмолекулярных взаимодействий $\beta_{\text{НОМО-НОМО}}$ (эВ) и укороченные контакты в структуре **9**

Взаимодействие	Тип	Расстояние, Å	$ \beta_{\text{НОМО-НОМО}} $, эВ
A	S...C	3.623(4) × 2	0.3817
	C...C	3.451(8)	
	(C)H...O	2.39 [3.21Å, 143°] × 2	
	(C)H...N	2.76 [3.62Å, 148°] × 2	
B	S...C	3.633(4) × 2	0.3250
	C...C	3.531(8)	
	(C)H...O	2.44 [3.25Å, 141°] × 2	
	(C)H...N	2.68 [3.52Å, 145°] × 2	
C	S...S	3.553(2)	0.0031
D	S...S	3.549(2)	0.0010
E	(N)H...O	2.14 [2.96Å, 158°] × 2	0.0004
		2.05 [2.91Å, 173°] × 2	
F	(N)H...O	2.07 [2.91Å, 164°] × 2	0.0008

Соседние стопки связаны друг с другом рядом водородных контактов вдоль двух пространственных диагоналей ячейки $[\bar{1}11]$ и $[1\bar{1}1]$ (взаимодействия С и F в табл. III-8, соответственно), образуя каналы вдоль a -направления (рис. III-39). В каналах находятся анионы и молекулы растворителя, которые перемешаны в одной позиции в соотношении 1:1. Кроме того, молекула растворителя и NO-группа аниона разупорядочены относительно центра инверсии и занимают два равновероятных положения. Существует ряд укороченных контактов между катионными стопками и анионными цепочками. В таблице III-8 приведены энергии междонорных взаимодействий в кристалле **9**.

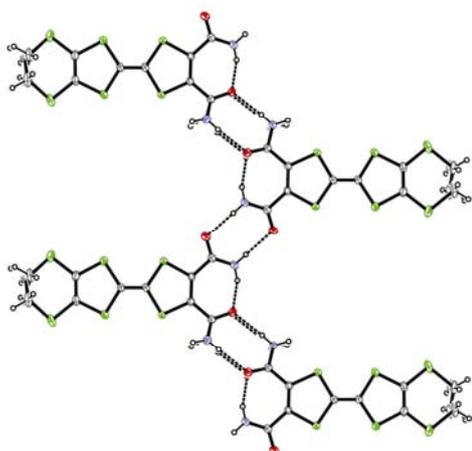


Рис. III-39. Образование цепочки доноров в структуре **9**

Видно, что взаимодействия максимальны в стопке, в то время как между стопками они пренебрежимо малы, таким образом, данный проводник можно считать квазиодномерным. Рассчитанная для **9** зонная структура (рис. III-40) содержит две НОМО зоны, на

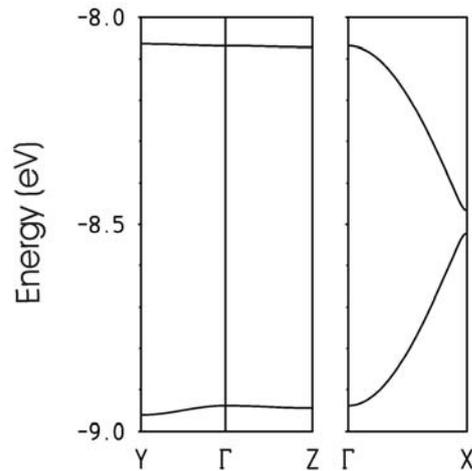


Рис. III-40. Рассчитанная электронная зонная диаграмма кристаллов 9

которые приходится одна дырка.

Согласно электронной структуре, эти кристаллы должны проявлять металлические свойства. Проводимость при комнатной температуре $\sigma_{RT} = 0.1-1.2 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$, а ее температурная зависимость имеет активационный ход с $E_a = 0.09 \text{ эВ}$ (рис. III-41). Причина возникновения активационной проводимости заключается, по всей видимости, в сильном беспорядке структуры. Более того, наличие несоразмерной модуляции в кристаллах 9 с компонентой вектора модуляции $q_x = 1/2$ вдоль направления стопок может приводить к возникновению энергетической щели на уровне Ферми.

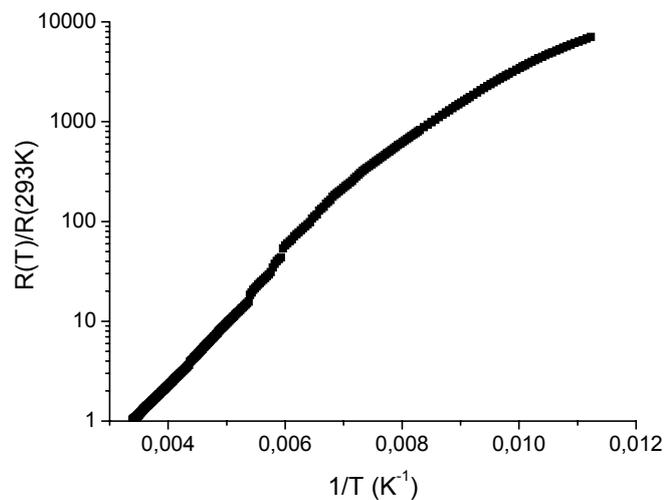


Рис. III-41. Температурная зависимость сопротивления кристаллов 9

III.1.4 Катион-радикальные соли BEDO-TTF с анионами $[\text{CrNO}(\text{CN})_5]^{3-}$ и $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$, где $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$

Молекула BEDO-TTF является аналогом молекулы BEDT-TTF, в которой атомы серы в периферийных гетероциклах заменены на кислород. Известно, что в кристаллах солей на основе BEDO-TTF как правило формируются слои β'' -типа вне зависимости от аниона. Направляющей силой в этом случае является образование водородных связей между этиленовыми группами и кислородными атомами соседних BEDO-TTF доноров. Жесткость этих связей и определяет стабильный β'' -тип упаковки молекул в слоях.

Другая сторона наблюдаемой стабильности внутренней структуры катион-радикального слоя – плохое сопряжение катионной и анионной подрешеток. Если в случае солей BEDT-TTF структура кристаллов есть результат взаимосогласованного расположения катионов и анионов, то в солях BEDO-TTF доминирует внутренний порядок в катионном слое, приводя к несогласованности со структурой анионного слоя. Как следствие, монокристаллы этих солей удается получить весьма редко.

Небольшие тетраэдрические анионы типа BF_4^- , ReO_4^- или сферические анионы Cl^- и Br^- в сочетании с молекулами воды или гидрооксония могут образовывать слои, комплементарные двумерной периодической структуре катионных слоев [13]. В случае же больших октаэдрических анионов, таких как $[\text{Cr}^{\text{I}}\text{NO}(\text{CN})_5]^{3-}$, $[\text{M}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ или даже линейных анионов таких как I_3^- , когда эффективный размер аниона нерационально соотносится с периодами трансляций в катионном слое, образуется плохо организованный анионный слой. Иногда это полностью двумерно разупорядоченная структура, иногда достигается относительная упорядоченность анионного слоя, с малой длиной когерентности и большой плотностью дефектов.

Из многочисленных синтезов катион-радикальных солей на основе BEDO-TTF с октаэдрическими анионами $[\text{CrNO}(\text{CN})_5]^{3-}$ и $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$ удалось отобрать монокристаллы двух фаз для рентгеновского дифракционного эксперимента:



Монокристаллы низкоразмерных проводников на основе BEDO-TTF с октаэдрическими анионами $[\text{Cr}^{\text{I}}\text{NO}(\text{CN})_5]^{3-}$ и $[\text{M}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ были получены впервые. Рентгеноструктурный анализ был проведен для кристаллов обеих фаз. В обоих случаях удалось определить только модель полной структуры.



Кристаллы **10** имеют композитную структуру, которая описывается двумя несоизмеримыми подрешетками: анионной ($a_1 = 4.519$, $b_1 = 4.336$, $c_1 = 19.218$ Å, $\alpha_1 = 91.43^\circ$, $\beta_1 = 93.96^\circ$, $\gamma_1 = 119.14^\circ$, $V_1 = 327.1$ Å³) и катионной ($a_2 = 3.995$, $b_2 = 5.353$, $c_2 = 19.289$ Å, $\alpha_2 = 95.26^\circ$, $\beta_2 = 94.36^\circ$, $\gamma_2 = 98.75^\circ$, $V_2 = 404.3$ Å³). Проекция кристаллической структуры **10** вдоль b -направления (направление коллинеарных осей b_1 и b_2) представлена на рис. III-42. Кристалл формируется из чередующихся вдоль c -направления проводящих слоев, состоящих из органических π -доноров BEDO-TTF, и комплексных анионных слоев, в состав которых кроме аниона $[\text{CrNO}(\text{CN})_5]^{3-}$ входит катион K^+ .

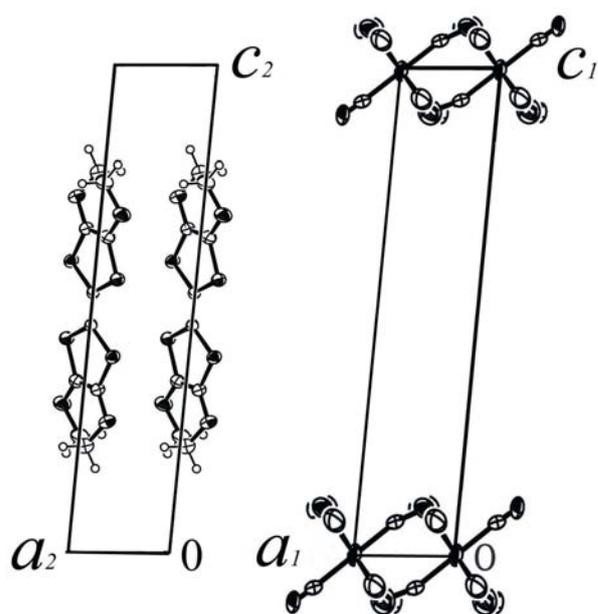


Рис. III-42. Проекция кристаллической структуры **10** вдоль b -направления (направление коллинеарных осей b_1 и b_2)

Органическая часть полностью упорядочена, в то время как для анионной части характерно присутствие позиционного беспорядка: в приведенной выше подрешетке $[\text{CrNO}(\text{CN})_5]^{3-}$ и K^+ заселяют одну centrosymmetricкую позицию в соотношении 1:2, соответственно. Нитрозильная группа аниона равновероятно разупорядочена по двум положениям. Упаковка молекул в слое соответствует β'' -типу (рис. III-

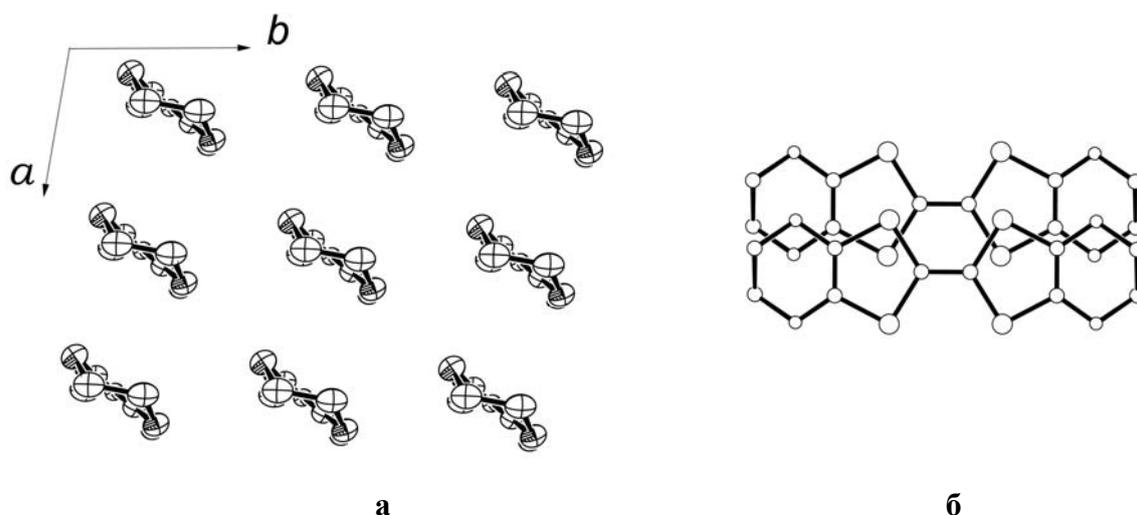


Рис. III-43. Проекция донорного слоя кристаллов **10** (а) и перекрытие доноров в стопке (б)

43), а сам слой состоит из регулярных стопок параллельных катион-радикалов, идущих вдоль направления $[100]$. Расстояние между центральными плоскостями BEDO-TTF молекул в стопке составляет $3.37(3)$ Å. В слое присутствует множество укороченных контактов.

Важной характеристикой катион-радикальных солей является степень переноса заряда, которая определяет электронные свойства проводников. Стехиометрия соединения **10** определяется соотношением параметров катионной и анионной подрешеток и соответствует формуле $\beta''\text{-(BEDO-TTF)}_{2.43}\{\text{K}_2[\text{CrNO}(\text{CN})_5]\}$. Следовательно, заряд катион-радикала равен $(\text{BEDO})^{+0.41}$. Это значение, рассчитанное из структурных данных, хорошо согласуется с данными рамановской спектроскопии. Известно, что частоты колебания двойных $\text{C}=\text{C}$ связей в молекуле BEDO-TTF линейно зависят от заряда на молекуле [157]. Наблюдаемые в кристаллах **10** частоты $\nu_2 = 1632.4$ cm^{-1} и $\nu_3 = 1477.3$ cm^{-1} соответствуют заряду $+0.41$ [32].

Проводимость кристаллов **10** при комнатной температуре $\sigma_{\text{RT}} = 2\text{-}15$ $(\text{Om}\cdot\text{cm})^{-1}$, а температурная зависимость сопротивления имеет металлический ход вплоть до гелиевых температур (рис. III-44).

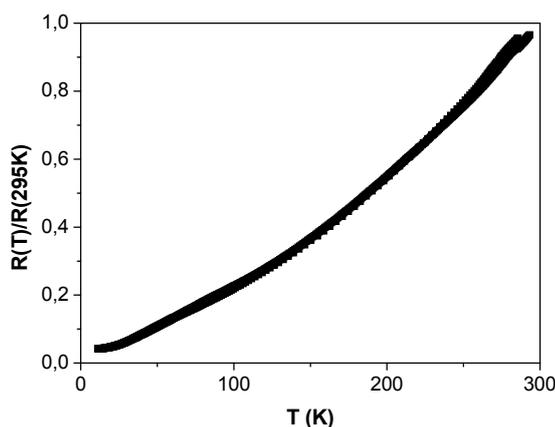


Рис. III-44. Температурная зависимость сопротивления кристаллов 10

β'' -(BEDO-TTF)₂[M(CN)₆]_{0.33}Solv_x (11) [32]

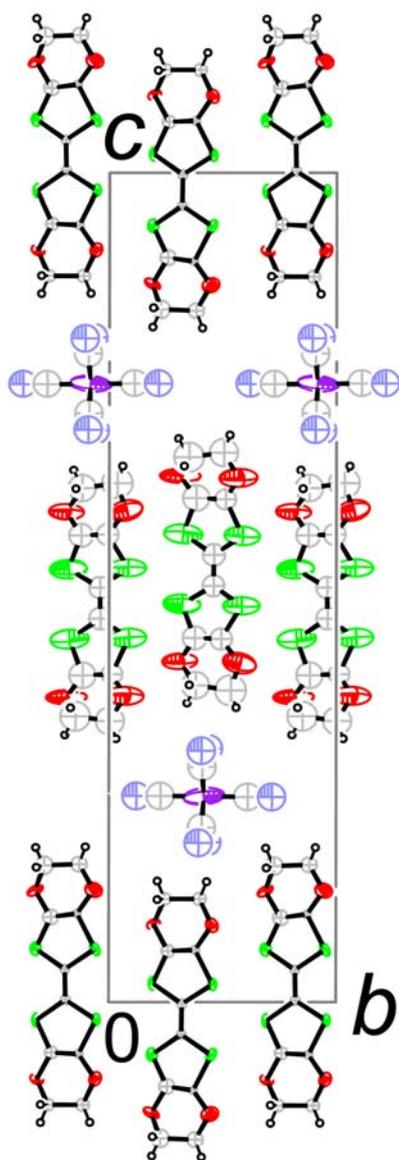


Рис. III-45. Проекция кристаллической структуры 11 вдоль *a*-направления

На основе рентгеноструктурного анализа и данных рентгеновского спектрального элементного анализа все соединения данного семейства катион-радикальных солей можно охарактеризовать обобщенной формулой (BEDO-TTF)₆Y, где Y – комплексный анион. Последний помимо аниона [M(CN)₆]³⁻ может включать A⁺ катион (K⁺ или H₃O⁺) и/или молекулу растворителя. Модель структуры была найдена для случая β'' -(BEDO-TTF)₂[M(CN)₆]_{0.33}Solv_x (M = Fe_{0.5}Co_{0.5}), ее проекция вдоль *a*-направления приведена на рис. III-45. Кристаллы этого семейства имеют донорный слой, аналогичный найденному ранее в органическом сверхпроводнике β'' -(BEDO-TTF)₂ReO₄·H₂O [158].

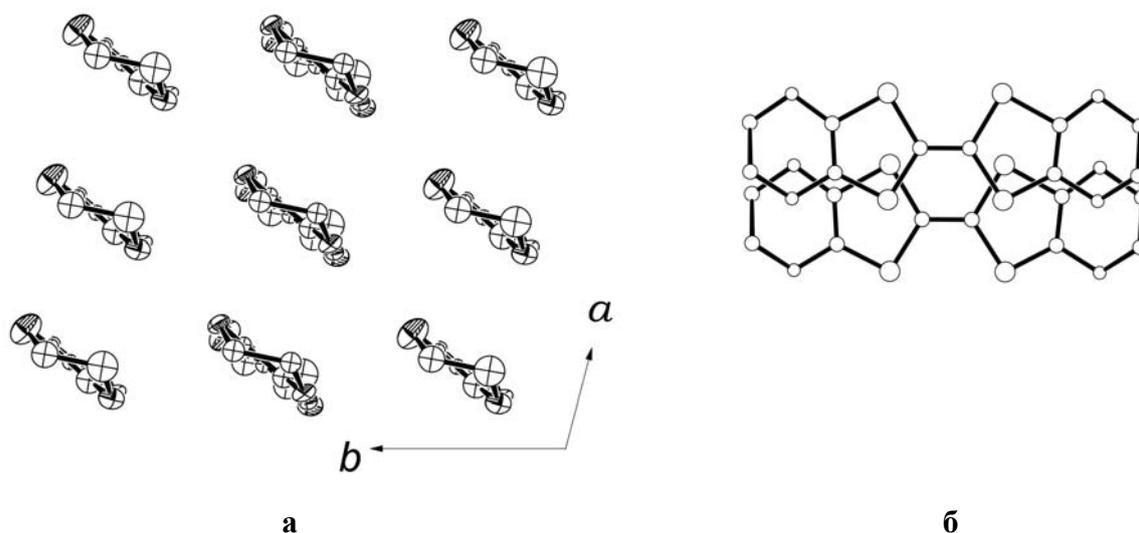


Рис. III-46. Проекция донорного слоя кристаллов 11 (а) и перекрытие доноров в стопке (б)

Проводящая органическая часть представлена двумя неэквивалентными донорными слоями, сформированными молекулами BEDO I и II. Молекулы I формирующие первый слой упорядочены, в отличие от молекул II, чьи тепловые параметры говорят о беспорядке в другом слое. Упаковка молекул в слоях соответствует β'' -типу (рис. III-46), а сами слои состоят из регулярных стопок параллельных катион-радикалов, идущих вдоль a -направления.

Анионы располагаются в каналах, созданных слоями BEDO-TTF молекул, идущих вдоль a -направления. Величина аниона превосходит параметр a и в анионной одномерной цепочке присутствует беспорядок. В структуре **10** это приводило к образованию двух различных подрешеток. В случае β'' -(BEDO-TTF)₂[M(CN)₆]_{0.33}Solv_x некоторые кристаллы имели соразмерные сверхструктурные отражения, отвечающие утроению параметра a . Учитывая утроение периода a и принимая во внимание стехиометрический состав катион-радикальной соли, можно схематично представить картину упорядочения аниона в структуре (рис. III-47). Из рисунка видно, что в канале, где находится анион, остается большая полость, в которой может находиться как нейтральная, так и заряженная молекула.

Проводимость кристаллов семейства $(\text{BEDO-TTF})_6\text{Y}$ **11** при комнатной температуре составляла $20 - 100 (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$ и имеет металлический характер вплоть до гелиевой температуры, отношение $R_{300}/R_{4.2} \sim 20$ (рис. III-48).

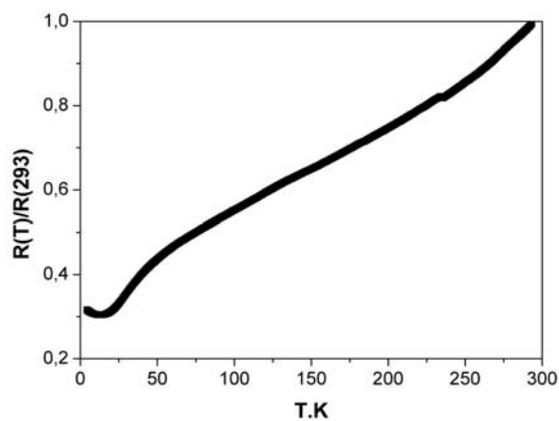
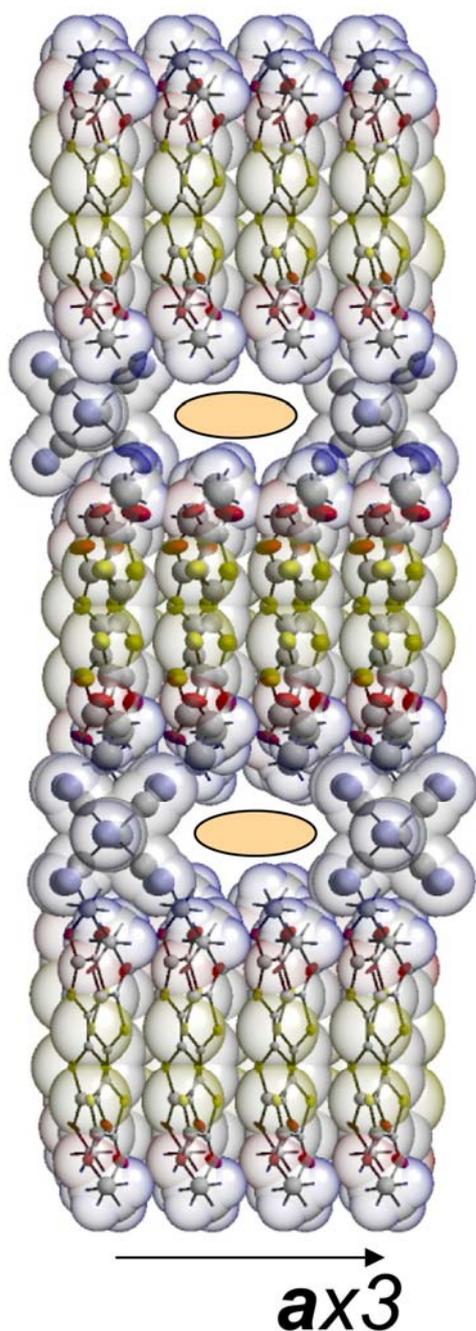


Рис. III-48. Температурная зависимость сопротивления кристаллов **11**

Рис. III-47. Схема возможного упорядочения аниона в структуре **11**

III.2 Катион-радикальные соли BDH-TTP с ртутьсодержащими анионами

В этом разделе описываются кристаллическая и электронная структура органических проводников, синтезированных на основе нового органического донора BDH-TTP с ртутьсодержащими анионами различной геометрии. Молекула BDH-TTP является структурным изомером молекулы BEDT-TTF. Ожидалось, что на основе этого донора с полимерным металлокомплексными анионами ртути можно получить катион-радикальные соли, кристаллы которых будут изоструктурны кристаллам семейства α -(BEDT-TTF)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, как показало рентгеноструктурное исследование, донор BDH-TTP образует с тиоцианатомеркуратными анионами катион-радикальные соли совсем другого состава и структуры.

В одном синтезе были получены кристаллы двух новых фаз, которые различались по внешнему виду:



На рис. III-49 представлена проекция кристаллической структуры **12** вдоль направления *a*. Структура построена из катион-радикальных слоев BDH-TTP параллельных плоскости *ab* и разделенных комплексными анионными слоями, которые включают анион $[\text{Hg(SCN)}_4]^{2-}$ и молекулу растворителя NB.

Анион $[\text{Hg(SCN)}_4]^{2-}$ и молекула растворителя BN в структуре разупорядочены относительно центра симметрии, в результате в анионном

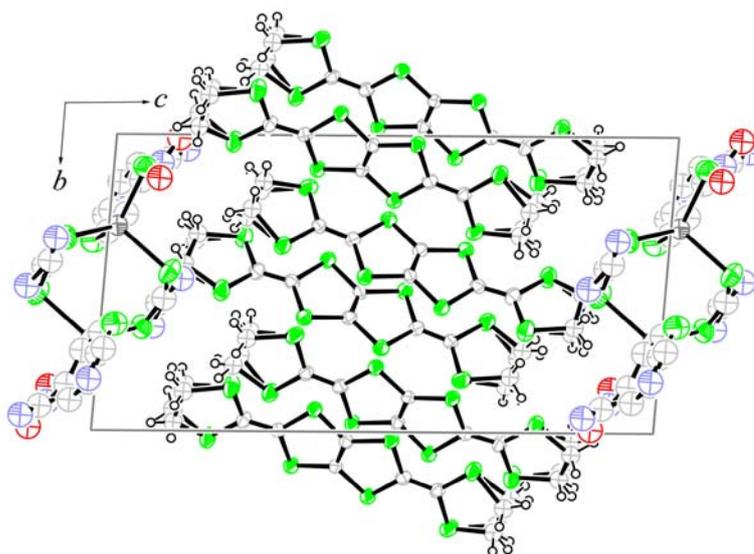


Рис. III-49. Проекция кристаллической структуры **12** вдоль *a*-направления

слое образуются смешанные позиции анион-растворитель в соотношении 0.5:0.5. Среднее расстояние Hg–S в анионе составляет 2.54 Å, а углы S–Hg–S лежат в диапазоне 102.9(2)° и 128.0(2)°.

Проекция катион-радикального слоя вдоль длинной оси молекулы BDH-TTP показана на рис. III-50а. Структура **12** содержит проводящие слои к-типа, аналогично катион-радикальным солям BDH-TTP с анионом нитропруссиды, κ -(BDH-TTP)₄[NP] и κ -(BDH-TTP)₄[NP]·BN [61]. Донорный слой образован димерами BDH-TTP, которые ориентированы приблизительно перпендикулярно друг к другу (угол между средними плоскостями молекул из соседних димеров составляет 81°). Структура содержит две кристаллографически независимые молекулы BDH-TTP I и II. Слой формируется из димеров двух типов I-I_i и II-II_i с межплоскостными расстояниями внутри димеров 3.52(3) и 3.50(2) Å, соответственно, и одинаковым типом перекрытия (рис. III-50б). Этиленовые группы обеих молекул BDH-TTP разупорядочены. В катион-радикальном слое наблюдается множество укороченных S···S контактов между димерами список которых приведен в таблице III-9. Кроме того, существует множество укороченных контактов типа катион···анион и катион···растворитель.

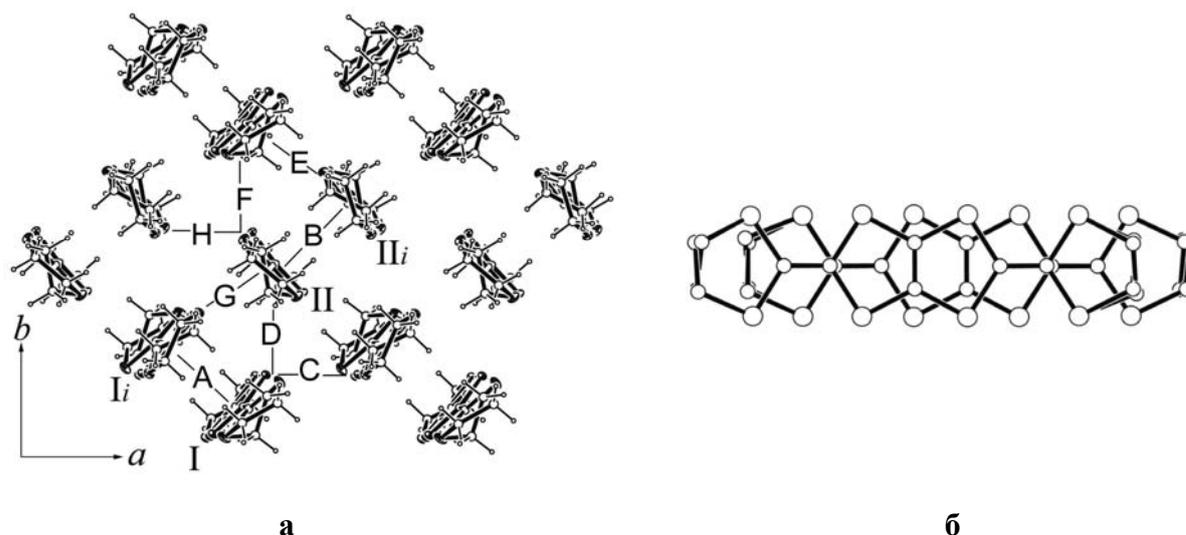


Рис. III-50. Проекция донорного слоя кристаллов 12 (а) и перекрытие доноров в димере (б)

Таблица III-9. Укороченные S...S контакты ($\leq 3.9 \text{ \AA}$) в катион-радикальном слое кристаллов 12

Взаимодействие	S...S (Å)
A	3.726 (×2), 3.788 (×2), 3.796 (×2), 3.814 (×2), 3.837 (×2)
B	3.732 (×2), 3.791 (×2), 3.795 (×2), 3.796 (×2), 3.816 (×2)
C	3.534 (×2), 3.771 (×2), 3.829
D	3.624, 3.652, 3.704, 3.716, 3.726, 3.783, 3.829
E	3.629, 3.669, 3.859
F	3.594, 3.632, 3.685, 3.690, 3.705, 3.779, 3.834
G	3.643, 3.663, 3.852
H	3.579 (×2), 3.777 (×2), 3.834

Рассчитанная электронная зонная структура катион-радикального слоя показана на рис. III-51а. На двух верхних зонах должны размещаться две дырки, следовательно, зоны заполнены частично. Поверхность Ферми (рис. III-51б) представляет собой суперпозицию цилиндров с площадью сечения, равной площади зоны Бриллюэна. С точки зрения электронных взаимодействий между наивысшими занятыми молекулярными орбиталями (НОМО) BDH-ТТР, доноры I и II практически одинаковы. Взаимодействия внутри димеров I-I_i и II-II_i $|\beta_{\text{НОМО-НОМО}}|$ также равны и составляют 0.347 и

0.346 эВ, соответственно (взаимодействия А и В, табл. III-9). Таким образом, структура проводящего слоя близка к более симметричным к-фазам с одним независимым донором. Действительно, энергетическая диаграмма и поверхность Ферми **12** практически идентичны к-(BDH-ТТР)₄[NP] [61], к-(BDH-ТТР)₄PF₆ [61, 159], к-(BDH-ТТР)₄FeCl₄ [61, 30], где существует только один тип димера.

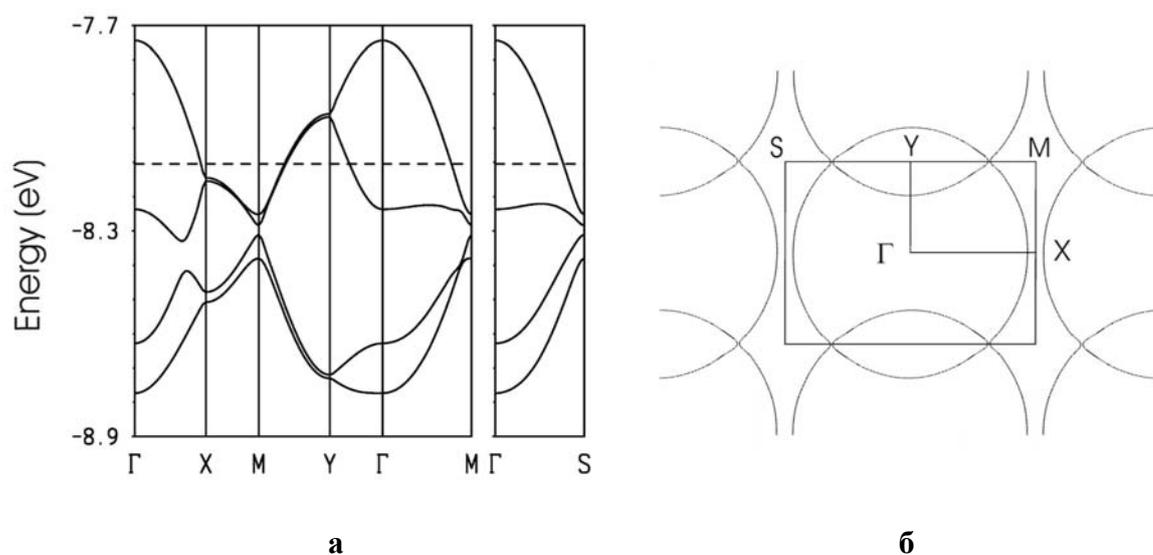
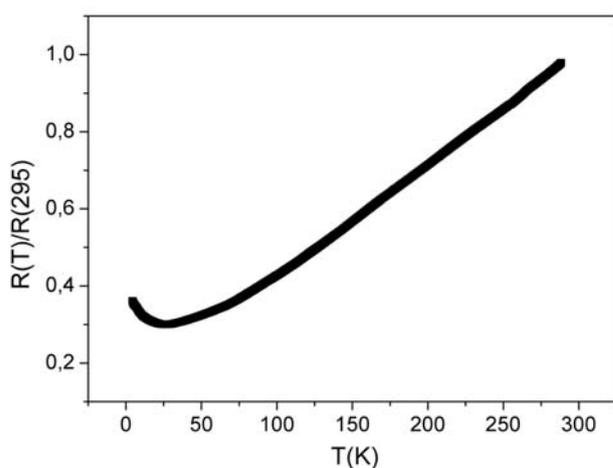


Рис. III-51. Рассчитанная электронная зонная диаграмма (а) и поверхность Ферми (б) кристаллов **12**



Проводимость кристаллов **12** при комнатной температуре равна 20 (Ом·см)⁻¹ и падает с понижением температуры в 3-3.5 раза до 25 К, после чего следует небольшой рост сопротивления (рис. III-52).

Рис. III-52. Температурная зависимость сопротивления кристаллов **12**

α' -(BDH-TTP)₆[Hg(SCN)₄][Hg(SCN)₃] (**13**) [159]

На рис. III-53 представлена проекция кристаллической структуры **13** вдоль *b*-направления. Структура содержит два неэквивалентных катион-радикальных слоя BDH-TTP, чередующихся вдоль *c*-направления с комплексными анионными слоями, которые включают анионы [Hg(SCN)₄]²⁻ и [Hg(SCN)₃]⁻. Независимая часть ячейки содержит восемь молекул BDH-TTP – четыре в общей позиции, и четыре в центре инверсии, и два аниона – [Hg(SCN)₄]²⁻ и [Hg(SCN)₃]⁻.

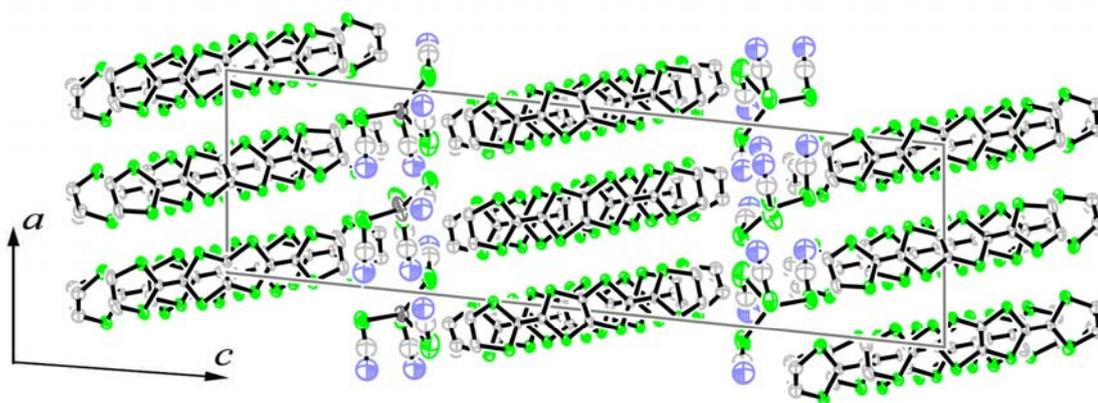


Рис. III-53. Проекция кристаллической структуры **12** вдоль *a*-направления

Анионы [Hg(SCN)₄]²⁻ и [Hg(SCN)₃]⁻ формируют полимерную цепочку вдоль *a*-направления. Проекция анионного слоя приведена на рис. III-54. Атом Hg1 тетраэдрически координируется четырьмя атомами S со средним расстоянием Hg-S – 2.55 Å и углами S-Hg-S, лежащими в интервале 89-119°.

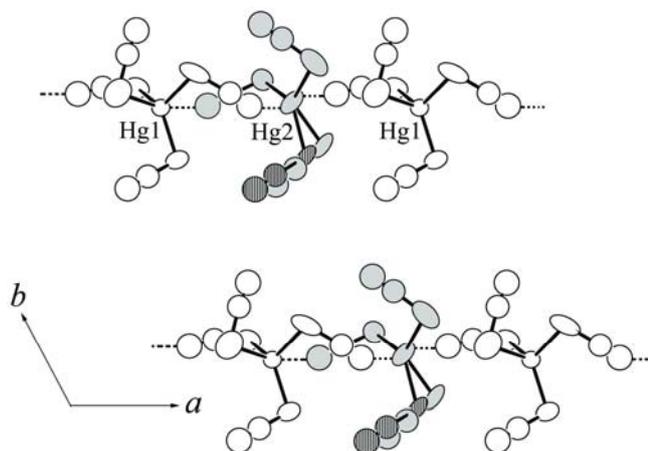


Рис. III-54. Проекция анионного слоя структуры **13**

Атомы S и Hg2 другого аниона, $[\text{Hg}(\text{SCN})_3]^-$, лежат практически в одной плоскости, а одна из SCN-групп равновероятно разупорядочена по двум позициям. Координация Hg2 повышается до тригональной бипирамиды за счет связи с двумя атомами N двухзарядного аниона $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$ (межатомные расстояния $\text{Hg}2 \cdots \text{N}$ равны 2.58 и 2.87 Å, рис. III-54).

Проекция двух катион-радикальных слоев вдоль длинной молекулярной оси BDH-ТТР показаны на рис. III-55а,б. Оба слоя (AB и CD) имеют α' -тип упаковки и каждый образован двумя неэквивалентными стопками (A, B и C, D), идущими вдоль *b*-направления. Катион-радикалы I и V формируют стопку A, II и VI – стопку B, III и VII – стопку C, IV и VIII – стопку D. В каждом слое молекулы из соседних стопок не параллельны друг другу и двугранный угол между их центральными плоскостями составляет в среднем 50°. Несмотря на то, что слои имеют одинаковый тип упаковки, они имеют разное перекрытие молекул в стопках (рис. III-55в,г). Средние межплоскостные расстояния, рассчитанные по центральным плоскостям молекул, составляют в стопке 3.65, 3.70, 3.70 и 3.65 Å для стопок A, B, C и D, соответственно (рис. III-55).

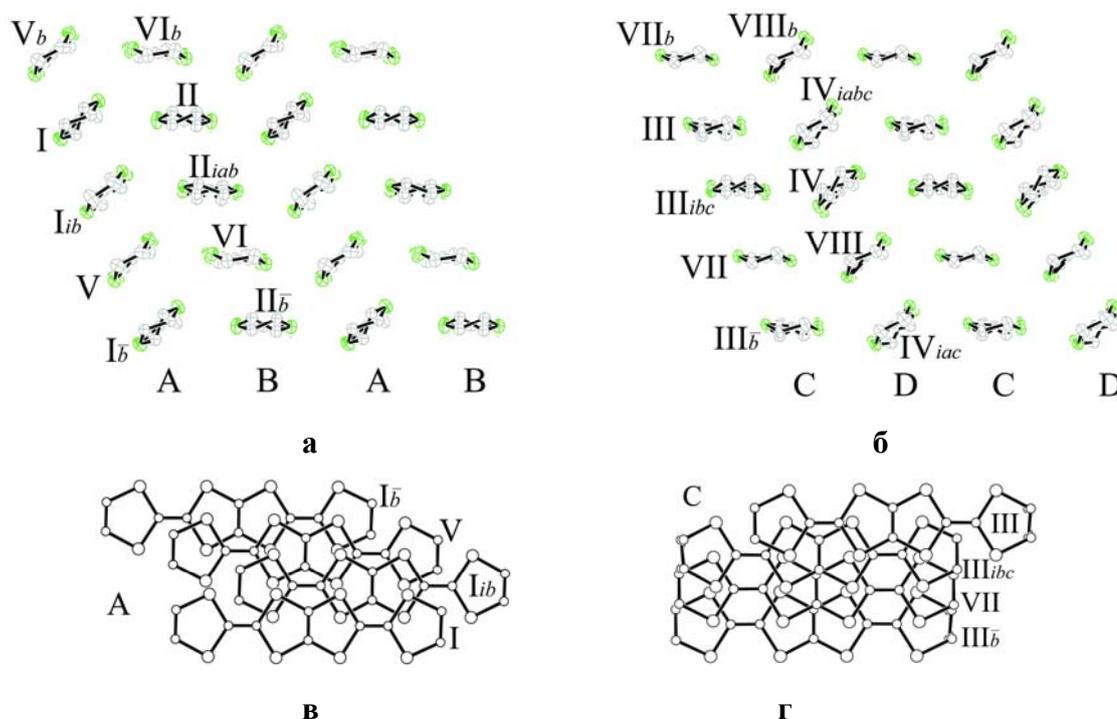


Рис. III-55. Проекция донорных слоев кристаллов 13 (а, б) и перекрытие доноров в стопках соответствующих слоев (в, г)

В катион-радикальных слоях наблюдается множество укороченных контактов между донорами, список которых приведен в таблице III-10. Существуют также укороченные межмолекулярные контакты доноров BDH-TTP с анионным слоем.

Таблица III-10. Укороченные S...S контакты ($\leq 3.9 \text{ \AA}$) в катион-радикальном слое кристаллов **13**

Взаимодействие	S...S (\AA) в стопке AB	S...S (\AA) в стопке CD
A	3.706 ($\times 2$), 3.766 ($\times 2$)	–
B	3.769, 3.851, 3.881, 3.833	3.834, 3.849
C	3.794 ($\times 2$), 3.862 ($\times 2$), 3.868	3.770, 3.872 ($\times 2$)
D	3.821, 3.851, 3.863	3.862, 3.866, 3.875
E	3.632, 3.676, 3.696, 3.723, 3.770, 3.780 ($\times 2$)	3.521, 3.543, 3.623, 3.722, 3.740, 3.782, 3.815
F	3.619, 3.669, 3.687, 3.696, 3.708	3.583, 3.632, 3.691, 3.700, 3.712, 3.745, 3.785
G	3.546, 3.624, 3.630, 3.633, 3.640, 3.716, 3.739	3.467, 3.553, 3.617, 3.652, 3.659, 3.742, 3.781
H	3.517, 3.533, 3.649, 3.682, 3.726, 3.769, 3.807	3.532, 3.546, 3.558, 3.583, 3.618, 3.744, 3.764
I	3.480, 3.561, 3.596, 3.615, 3.708, 3.792, 3.817	3.547, 3.584, 3.635, 3.655, 3.664, 3.666, 3.812
J	3.490, 3.584, 3.623, 3.634, 3.706, 3.828	3.522, 3.547, 3.616, 3.714, 3.736, 3.773, 3.792

Рассчитанные электронные зонные структуры и поверхности Ферми для двух катион-радикальных слоев (AB и CD) показаны на рис. III-56. Неудивительно, что, несмотря на одинаковый тип слоя, они отличаются друг от друга: ввиду различного способа перекрытия молекул донора в слоях (рис. III-55 в и г).

Проводимость кристаллов **13** при комнатной температуре лежит в интервале 50-90 $(\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$. На кривой температурной зависимости сопротивления наблюдается минимум при 210 К, ниже которого температурная зависимость сопротивления имеет активационный характер с $E_a \sim 0.02 \text{ эВ}$ (рис. III-57),

причем минимум сопротивления под давлением до 12 кбар смещается в область более низких температур.

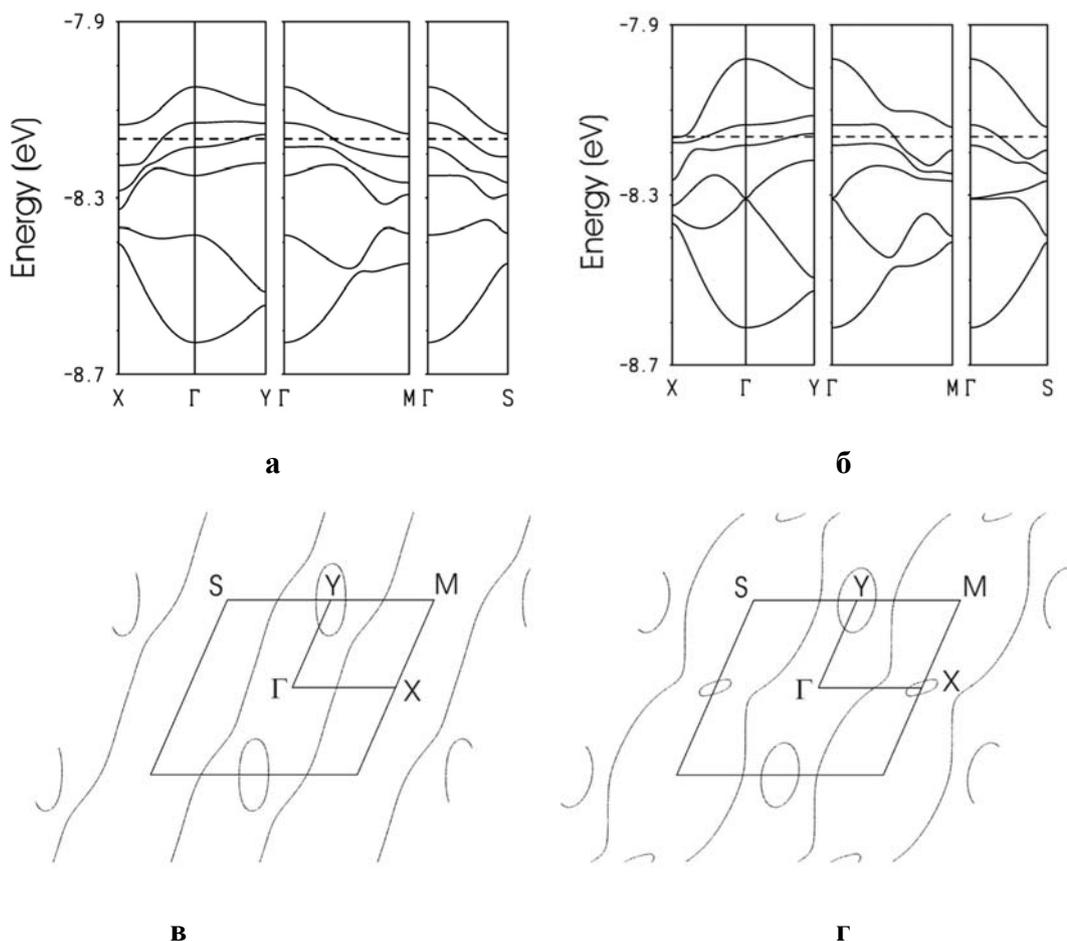


Рис. III-56. Рассчитанные электронные зонные диаграммы для двух проводящих слоев (а и б) и поверхности Ферми (в и г) кристаллов 13

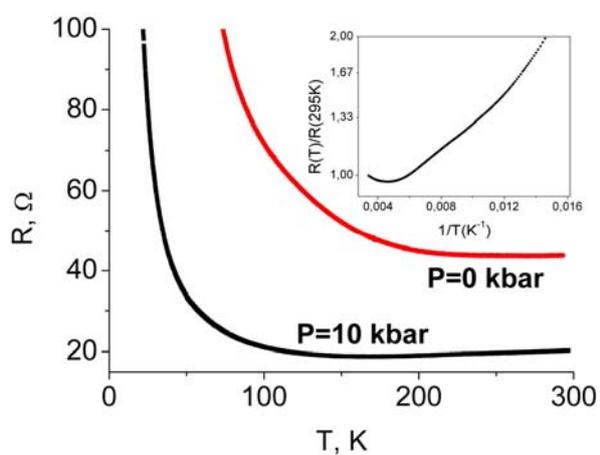


Рис. III-57. Температурная зависимость сопротивления кристаллов 13 (на вставке показан минимум сопротивления при нормальном давлении)

Глава. IV Сверхструктура и фазовые переходы

В этой главе приводится анализ и обобщение результатов, разобраны вопросы, касающиеся специфики упаковки донорных молекул в исследованных кристаллах. Здесь рассмотрены причины возникновения соразмерных и несоразмерных модуляций структуры, приводящие к появлению на дифракционной картине слабых сверхструктурных отражений. В изученных кристаллах органических проводников наблюдалась сверхструктура разного рода. Если дополнительные слабые рефлексы были точечными, их учитывали в процессе сбора экспериментальных данных, при решении и уточнении структуры, получая реальную картину структурного упорядочения. Однако, зачастую сверхструктурные рефлексы имели диффузный характер вследствие короткопериодного и/или неполного упорядочения. В этих случаях оказалось возможным, зная усредненную структуру, на качественном уровне охарактеризовать те структурные изменения, которые приводят к появлению сверхструктурных отражений. В этой же главе рассмотрены структурные фазовые переходы, сопровождающиеся как частичным упорядочением в катионной и/или анионной подрешетке, так и значительными структурными перестройками со сменой типа упаковки доноров в проводящем слое. В таблице IV-1 систематизированы данные по структурным и физическим свойствам изученных кристаллов.

IV.1 Структурные модуляции и композиты

IV.1.1 Кристаллы с соразмерной структурной модуляцией

κ -(BEDT-TTF)₄[OsNOCl₅] \cdot C₆H₅CN (3)

С помощью рентгеновского фотометода удалось обнаружить слабые сверхструктурные рефлексы, соответствующие удвоению периода c (рис.IV-1). Интенсивность сверхструктурных отражений была на порядок меньше

Таблица IV-1. Свойства новых низкоразмерных проводников 1 – 13

№	Состав	Тип слоя	Свойства*
1	$(\text{ET})_4[\text{OsNOCl}_5] \cdot \text{NB}$	α'	П/п, СО
2	$(\text{ET})_4[\text{OsNOCl}_5]_{1.33} \cdot (\text{NB})_{0.67}$	δ	М-Д = 160 К, $(b \times 3)$, ф.п. в β'' -фазу
3	$(\text{ET})_4[\text{OsNOCl}_5] \cdot \text{BN}$	κ	П/п, $(c \times 2)$
4	$(\text{ET})_2[\text{OsNOCl}_5]$	β	П/п
5	$(\text{ET})_3[\text{OsNOCl}_5]$	β''	не измерены
6	$(\text{ET})_2[\text{NP}]$	β''	П/п
7	$(\text{ET})_3[\text{NP}] \cdot \text{EG}$	β''	$M > 0.3$ К
8	$(\text{EDT-CONH}_2)_4[\text{NP}]$	α	П/п
9	$(\text{EDT-(CONH}_2)_2)_4[\text{NP}] \cdot \text{NB}$	β	П/п (Q1D), $\mathbf{q} = \pm(0.5, 0.3, 0.2)$
10	$(\text{BEDO})_4\{\text{K}_2[\text{CrNO}(\text{CN})_5]\}_{0.412}$	β''	$M > 4.2$ К, композит
11	$(\text{BEDO})[\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}(\text{CN})_6]_{1/3}$	β''	$M > 4.2$ К, $(a \times 3)$
12	$(\text{BDH})_4[\text{Hg}(\text{SCN})_4] \cdot (\text{NB})$	κ	$M > 4.2$ К
13	$(\text{BDH})_6[\text{Hg}(\text{SCN})_4][\text{Hg}(\text{SCN})_3]$	α'	П/п, ф.п. ($T \sim 250$ К) $(b \times 2)$

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

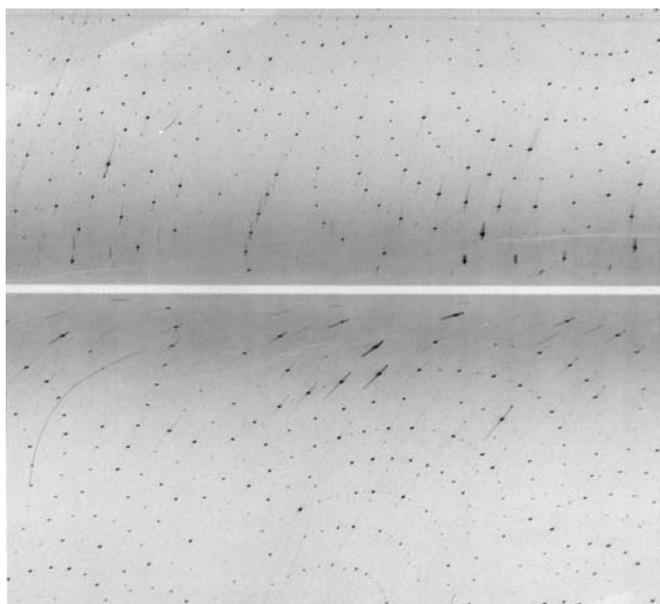


Рис.IV-1 Вайсенбергограмма кристаллов 3, содержащая слабые сверхструктурные отражения, соответствующие удвоению периода c

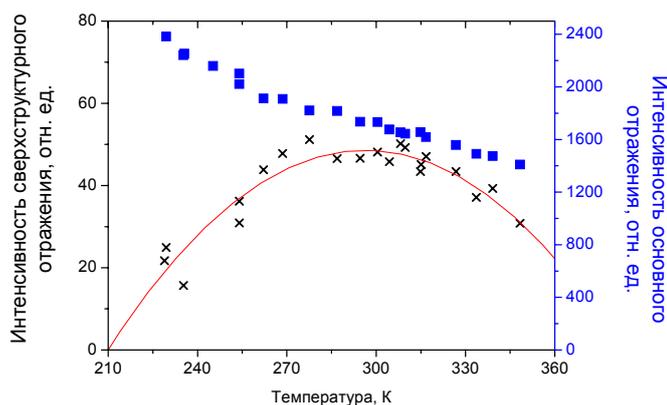


Рис.IV-2 Температурная зависимость интенсивности сверхструктурного ($3\bar{5}5$) (x) и основного ($3\bar{5}4$) (■) отражений кристалла 3

интенсивности основных, а температурная область их существования была в пределах 230-350 К (рис.IV-2) с максимумом интенсивности при комнатной температуре, что упростило условия проведения эксперимента. Эксперимент снят при комнатной температуре на дифрактометре Bruker X8APEX,

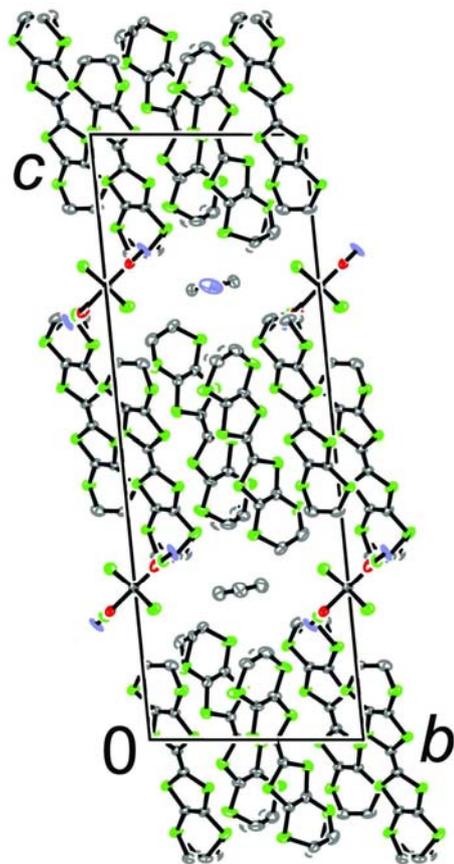


Рис.IV-3 Проекция кристаллической структуры 3 в увеличенной ячейке

некоторые экспериментальные данные и параметры уточнения в сравнении с данными для усредненной структуры 3 приведены в приложении (табл. ПЗ.1). Учет слабых дифракционных отражений при решении и уточнении структуры позволил определить степень упорядочения в структуре.

На рис.IV-3 (сравни с рис.III-11) приведена проекция вдоль *a*-направления кристаллической структуры 3. В структурном плане, удвоение периода в направлении, перпендикулярном слоям, означает переход к двухслойной структуре с

двумя кристаллографически независимыми катионными или анионными слоями (см. усредненную структуру на рис. III-11). В данном случае независимыми являются катион-радикальные слои, но частичное упорядочение возникает как в анионном, так и в донорном слое. В симметрично связанных анионных слоях полностью упорядочивается молекула растворителя, в то время как в одном из независимых катионных слоев происходит только частичное упорядочение этиленовых групп донора. Однако, несмотря на упорядочение атомов в структуре, распределение внутримолекулярных связей остается таким же, как и в усредненной структуре. Характер межмолекулярных взаимодействий также не меняется, поэтому не приходится ожидать каких-либо сильных изменений проводящих свойств образца, что и подтверждается измерениями проводимости (рис. III-15)

$k\text{-(BDH-TTP)}_4[\text{Hg(SCN)}_4]\cdot\text{NB}$ (12)

Так же как и в предыдущей структуре, с помощью рентгеновского фотометода для некоторых кристаллов из синтеза удалось определить наличие слабых сверхструктурных отражений, соответствующих удвоению параметра c (в направлении, перпендикулярном слоям). Интенсивности сверхструктурного и основного рефлексов в температурном интервале 300–100 К монотонно возрастали в соответствии с законом Дебая-Валера. Эксперимент был снят при комнатной температуре на дифрактометре Bruker X8APEX, некоторые экспериментальные данные и параметры уточнения в сравнении с данными по усредненной структуре **12** приведены в приложении (табл. П12.1).

На рис. IV-4 приведена проекция кристаллической структуры вдоль a -направления (см. рис. III-49, где приведена усредненная структура). Учет слабых сверхструктурных отражений приводит не только к появлению двух независимых анионных слоев, но и к понижению симметрии кристалла до $P1$, как свидетельствует анализ структуры по алгоритму Y. Le Page [160,

161]. Решение и уточнение структуры в данной группе показывает, что два независимых анионных слоя действительно полностью неэквивалентны:

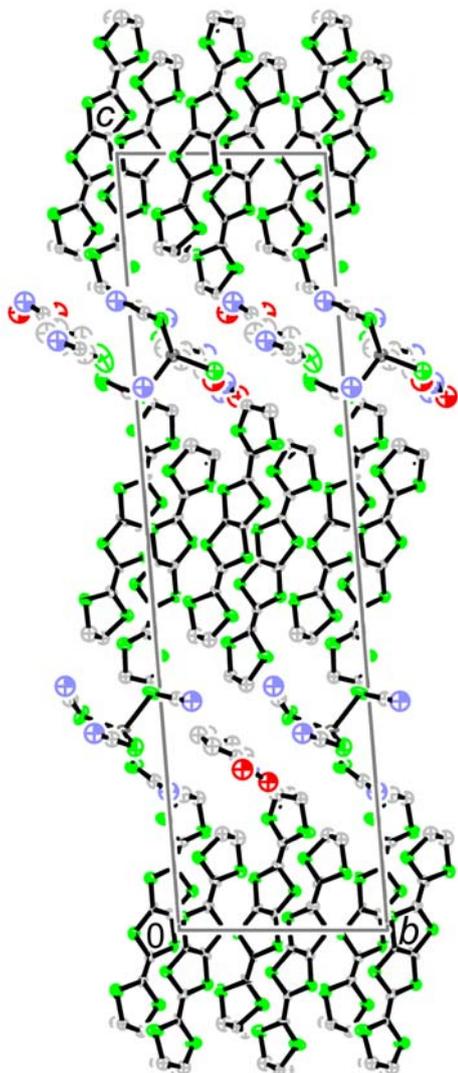


Рис.IV-4 Проекция кристаллической структуры 12 в увеличенной ячейке

в одном из них анион и молекула растворителя полностью упорядочены, в то время как в другом слое анион и растворитель перемешаны в одной и той же позиции в соотношении 1:1, как и в случае усредненной структуры (рис.IV-5). Полученные структурные данные не позволяли проанализировать деликатные изменения в катионном слое из-за невысокой точности в определении длин связей органического донора, что обусловлено значительным увеличением числа уточняемых параметров при переходе к нецентросимметричной удвоенной ячейке

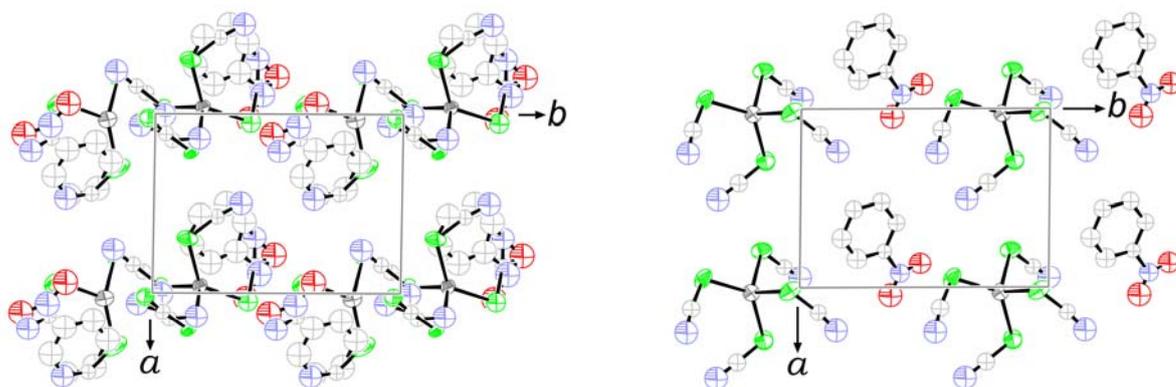


Рис.IV-5 Проекция двух независимых анионных слоев структуры 12



В ряде кристаллов **2** было найдено два типа кристаллов, со сверхструктурными отражениями и без таковых. Структура последнего типа описывалась в части III-1. В кристаллах со сверхструктурными отражениями на рентгенограммах вращения было найдено утроение самого короткого периода b ($6.73 \text{ \AA} \times 3$). В связи с этим было сделано предположение о том, что утроение периода, вероятно, может быть связано с упорядочением вдоль направления b двух анионов $[\text{OsNOCl}_5]^{2-}$ и молекулы растворителя NB [63]. Однако эта модель упорядочения не подтвердилась. Дополнительно проведенные рентгеноструктурные эксперименты показали истинную природу образования сверхструктурных отражений.

На дифракционных картинах, снятых на дифрактометре Bruker Nonius КарраССD, ясно видно, что сверхструктурные слоевые плоскости образуются только около нечетных по k основных плоскостей, причем рефлексы на дополнительных слоевых плоскостях hkl , где $k = 2n+1 \pm 1/3$, сохраняют условия погасания основных плоскостей $k = 2n+1$ исходной моноклинной ячейки. Сложность эксперимента заключалась в том, что монокристаллы, имеющие сверхструктурные отражения такого рода, были двухфазными, т.е. к моменту проведения эксперимента часть кристалла перешла в другую (β'') фазу. Более того, последняя фаза в кристалле – двойник, и в одном эксперименте приходилось иметь дело с тремя кристаллическими ячейками одновременно.

Интенсивности рефлексов δ -фазы были проинтегрированы в утроенной ячейке, при этом симметрия структуры понизилась до $P2_1/n$. При решении и последующем уточнении структуры кристаллов **2** в такой увеличенной ячейке удалось найти модель структуры с частичным упорядочением в анионном слое. На рис.IV-6 показаны два независимых анионных слоя. Видно, что два слоя неэквивалентны, хотя состоят из практически одинаковых цепочек октаэдрических анионов идущих вдоль направления b , но чередование этих цепочек вдоль a -направления отличается. Нужно

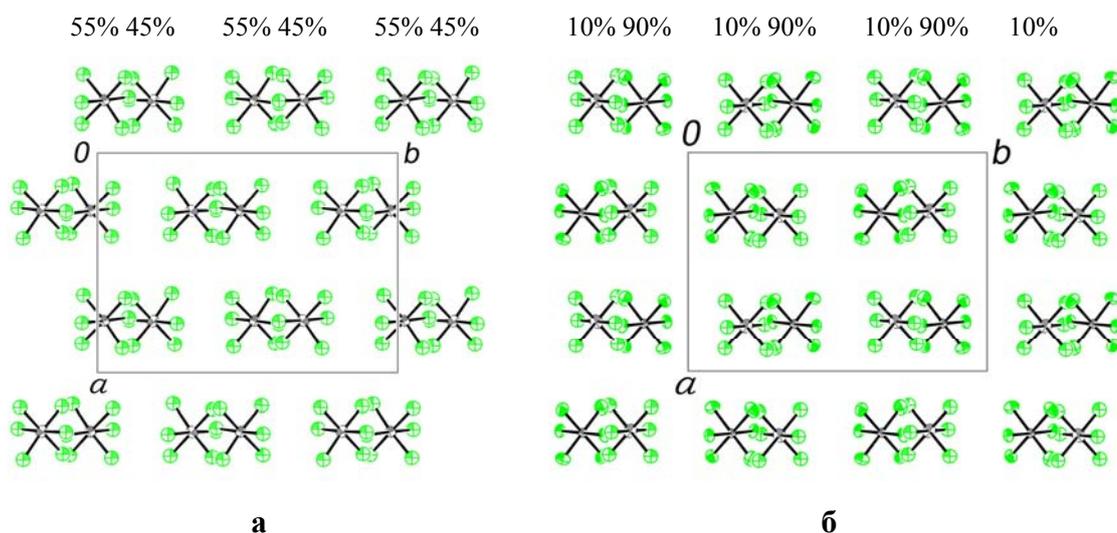
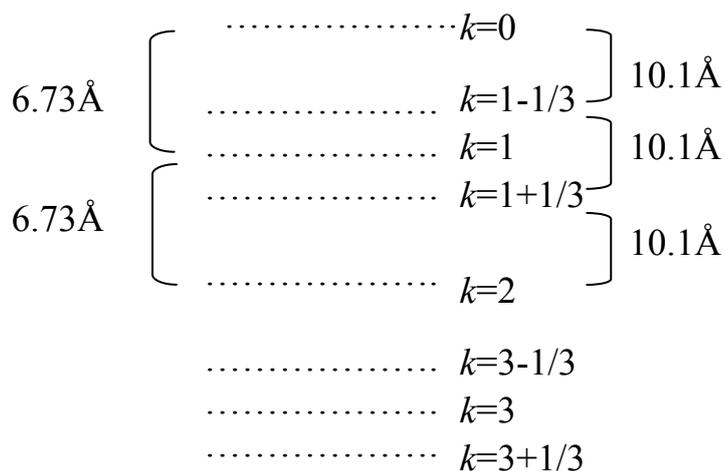


Рис.IV-6 Проекция двух независимых анионных слоев в кристаллах 2, где наблюдалось появление сверхструктурных отражений

заметить также, что обоим слоям наблюдается две возможные позиции аниона, расположенные близко друг к другу и имеющие заселенности 55 и 45% в одном слое (рис.IV-6а) и 90 и 10% в другом слое (рис.IV-6б).

Выяснилось, что ключевую роль в упорядочении вдоль утроенного сверхпериода играют анионы $[\text{OsNOCl}_5]^{2-}$. Можно сказать, что в отличие от катион-радикального слоя, который имеет период $b_{\text{кат}} = 6.73\text{\AA}$, псевдопериодичность анионного слоя вдоль этого направления составляет $b_{\text{ан}} = 10.1\text{\AA}$, т.е. не является кратной периоду катион-радикального слоя, однако $3b_{\text{кат}} = 2b_{\text{ан}}$. Дифракционная картина, которую мы наблюдаем, хорошо объясняется присутствием двух независимых периодов 6.73 и 10.1 \AA для донорного и анионного слоя (рис.IV-7).

Нужно еще раз отметить, что заселенность анионов вдоль цепочки на трансляционном периоде изменяется. Такое периодическое поведение параметра заселенности и необычная дифракционная картина приводит к заключению, что корректное решение структуры невозможно, если интегрировать интенсивности просто в утроенной ячейке, необходимо рассмотрение структуры как несоразмерно модулированной с сателлитными отражениями. Однако описанные выше экспериментальные трудности, прежде всего двухфазность кристалла, не позволили получить данные



k – в усредненной ячейке

Рис.IV-7 Схематичное представление рентгенограммы вращения вдоль оси моноклинности. Наблюдаются два независимых периода 6.73 и 10.1Å для донорного и анионного слоя.

непосредственно в форме, приемлемой для решения структуры как модулированной по одному направлению в формализме четырехмерного пространства.

Нужно подчеркнуть, что, несмотря на все сложности, найденная модель объясняет причины возникновения сверхструктурных отражений, которые появляются в результате смещения анионов из средних положений (структура **2**) вдоль b -направления. В свою очередь, характер упорядочения дает важную информацию о фазовом превращении в β'' -фазу, происходящем при уходе молекулы растворителя из кристалла, о чем будет сказано в разделе IV.2 данной главы.

Катион-радикальные части кристаллов обоих типов (со сверхструктурой и без нее) не имеют значительных изменений, которые могли бы привести существенный вклад в образование сверхструктуры. По всей видимости, разница в анионных частях этих типов кристаллов не сильно влияют на электронную подсистему кристалла, за которую ответственна катион-радикальная часть, т.к. электронные транспортные свойства для кристаллов

со сверхструктурными отражениями и без них не имеют принципиальных отличий.

IV.1.2 Кристаллы с несоразмерной структурной модуляцией

β -(EDT-TTF-(CONH₂)₂)₄[NP]·NB (9)

На рентгеновской дифракционной картине кристаллов **9** около основных дифракционных отражений были обнаружены сателлитные рефлексы с вектором $\mathbf{q} = \pm(0.5, 0.3, 0.2)$ (рис.IV-8). Чтобы упростить интерпретацию полученных результатов, было решено перейти к триклинной ячейке, в другой установке (сравни с приведенной в табл. II-1): $a_1 = 7.595(1)$, $b_1 = 11.983(2)$, $c_1 = 12.133(1)$ Å, $\alpha_1 = 62.259(8)^\circ$, $\beta_1 = 83.93(1)^\circ$, $\gamma_1 = 83.10(2)^\circ$, $V_1 = 968.7(2)$ Å³, в которой вектор модуляции $\mathbf{q} = \pm(0.5, 0.5, 0.2)$ имеет две одинаковые компоненты, соответствующие удвоению периодов a_1 и b_1

(матрица перехода от прежней установки к новой $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & \bar{1} \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$). Эксперимент на

дифрактометре CAD-4F потребовал написания специальной программы для ввода массива, состоящего из нескольких тысяч сателлитных рефлексов с нецелочисленными индексами (hkl), в программу дифрактометра, которая управляет съемкой и рассчитывает отражающее положение для каждого

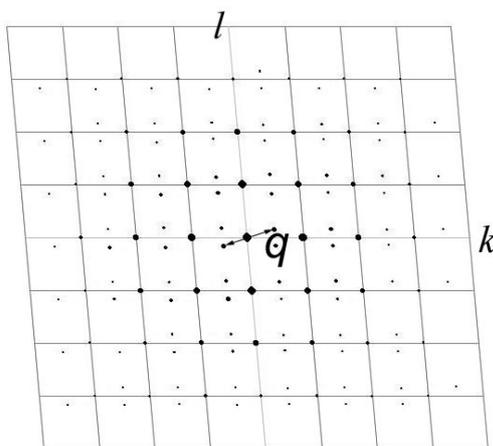


Рис.IV-8 Сателлитные отражения на дифракционной картине кристаллов **9**

рефлекса. Повторный эксперимент был проведен на дифрактометре Bruker КаппаССD с двухкоординатным детектором и с помощью специальной опции для интеграции экспериментальных интенсивностей кристаллов с несоразмерной структурной модуляцией удалось получить помимо полного набора отражений профиль сателлитных дифракционных пиков. Поскольку сателлиты по форме сильно отличаются от рефлексов основной ячейки, основные и сателлитные отражения были проинтегрированы отдельно с использованием разных параметров интеграции, оптимальных для каждого массива.

Для понимания характера упорядочения полученные в последнем эксперименте рефлексы были проинтегрированы также в 10-кратно увеличенной ячейке, в которой все отражения имеют целочисленные индексы. Параметры полученной большой ячейки $a_2 = 13.4214(5)$, $b_2 = 14.986(1)$, $c_2 = 54.004(1)$ Å, $\alpha_2 = 84.486(7)^\circ$, $\beta_2 = 88.059(8)^\circ$, $\gamma_2 = 64.600(9)^\circ$, $V_2 = 9766.2$ Å³, матрица трансформации из $(a_1, b_1, c_1, \alpha_1, \beta_1, \gamma_1)$ ячейки

$\begin{pmatrix} \bar{1} & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ \bar{1} & \bar{1} & 5 \end{pmatrix}$. Первым шагом при решении структуры с учетом сателлитных

отражений было нахождение модели структуры в увеличенной ячейке. Уточнение такой структуры вызывает затруднения вследствие недостаточности количества экспериментальных отражений: действительно, в искусственно увеличенной ячейке из десяти отражений присутствует только три, причем одно – от основной ячейки, имеет достаточно высокую интенсивность, а два – сателлиты первого порядка, с интенсивностью на порядок меньше. Однако найденная модель позволила правильно указать параметры модуляции при уточнении структуры в формализме четырехмерного пространства. Модулированная структура была решена и уточнена с помощью программы JANA2000. При решении структуры (3+1)-размерности (в ячейке $(a_1, b_1, c_1, \alpha_1, \beta_1, \gamma_1)$ с учетом сверхструктурных отражений) удается избавиться от большей части беспорядка, присущего

усредненной структуре (см. III.1.3), и описать его как модуляцию заселенности и смещения атомных позиций. Так, беспорядок, который в усредненной структуре связан со смешанной позицией аниона $[NP]^{2-}$ и растворителя NB, в модулированной структуре описывается гармоническими функциями параметра заселенности для этих двух молекул (рис. IV-9а). Кроме того, существенный вклад дает модуляция смещения аниона (рис. IV-9б, атом Fe аниона), молекулы растворителя, а также функциональных групп донора.

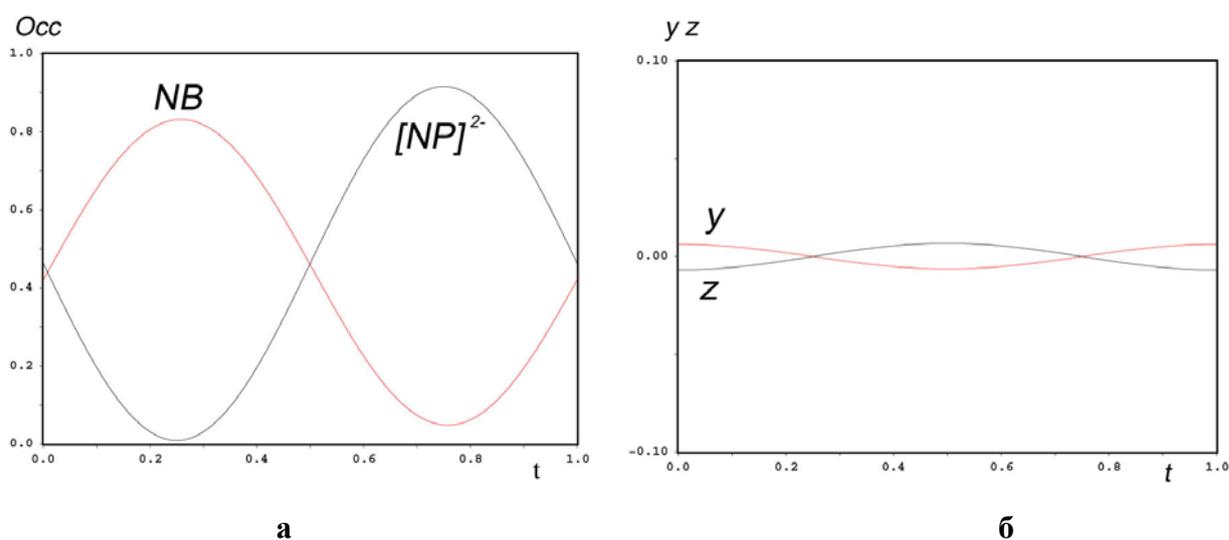


Рис. IV-9 Гармонические функции модуляции заселенности (Occ) аниона и молекулы растворителя (а) и смещения атома Fe аниона (по y и z координате) из средней позиции (б) вдоль направления модуляции t в структуре 9

IV.1.3 Композитная структура



В дифракционной картине кристаллов **10** присутствуют две системы рефлексов, которые соответствуют двум различным трансляционным решеткам (см. III.1.4), и были измерены на дифрактометре CAD4 независимо. Учет рефлексов общей для двух систем узловой плоскости при последующем Фурье синтезе позволил установить взаимное расположение структурных блоков, относящихся к разным системам. Несмотря на то, что все три параметра двух подрешеток являются существенно разными (т.е. неприводимы друг в друга), истинно несоизмеримы они только вдоль одного

направления. Это направление коллинеарных осей b_1 и b_2 , и в проекции вдоль оси b две решетки полностью совпадают (рис.IV-10а).

Слабые размытые сверхструктурные рефлексы, соответствующие утроенной анионной ячейке, были зафиксированы, однако они не могли быть включены в набор данных для последующего анализа. Поэтому анион и катион K^+ могут располагаться упорядочено, но уже в большей ячейке, вмещающей один анион и два катиона металла. На рис.IV-10б приведена модель сверхструктуры, соответствующая наблюдаемой дифракционной картине.

Как было сказано, что кристаллы **10** являются металлами до гелиевых температур. Важным следствием существования несоизмеримой композитной структуры является возможность менять степень переноса заряда за счет изменения параметров анионной подрешетки. Если использовать в качестве компонентов анионного слоя более крупные катионы, такие как $Rb^+ \rightarrow Cs^+ \rightarrow [N(C_2H_5)_4]^+$, степень переноса заряда будет уменьшаться, так как на каждую молекулу BEDO-TTF будет приходиться все меньшая часть анионной структурной единицы. В принципе таким путем

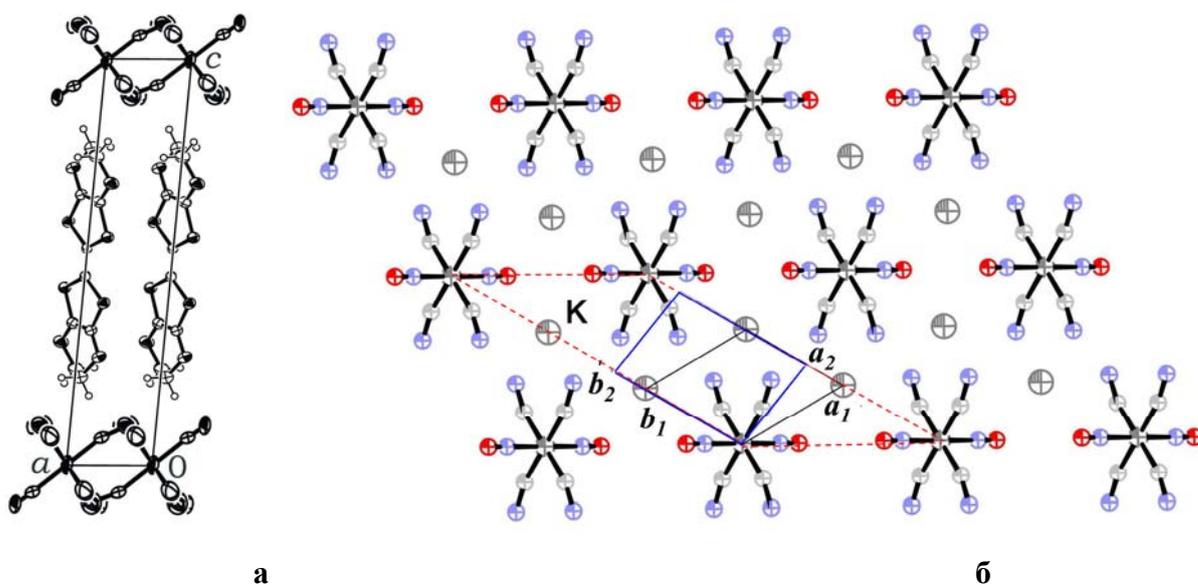


Рис.IV-10 Проекция структуры **10** вдоль направления коллинеарных осей b_1 и b_2 (а) и модель упорядочения анионного слоя (б) (пунктиром обозначена анионная сверхячейка)

можно достичь полной комплементарности органического и неорганического блоков, при одновременном изменении степени переноса заряда. На этом пути следует ожидать интересные явления в низкотемпературном поведении электронной подсистемы кристаллов.

IV.2 Фазовые переходы

α' -(BEDT-TTF)₄[OsNOCl₅]·NB (1)

На температурной зависимости сопротивления кристаллов α' -(BEDT-TTF)₄[OsNOCl₅]·NB (1) вблизи $T = 200$ К наблюдается увеличение энергии активации (рис. III-5а). Хорошее качество монокристаллов 1 дает возможность выявить структурные причины изменения свойств. Предварительно были проведены измерения параметров элементарной ячейки в широком интервале температур. На графике температурной зависимости объема элементарной ячейки, который приведен на рис. IV-11, видно, что при $T = 190$ К изменяется коэффициент температурного расширения. Рентгеновские дифракционные эксперименты при трех температурах – 300, 130 и 30 К – были проведены на двух монокристаллах. Структуры решены с хорошей точностью: $R = 3.3, 1.9, 2.1\%$ для 300, 130 и 30 К, соответственно (табл. П1.1). Детальный сравнительный анализ структур позволяет сделать следующие заключения.

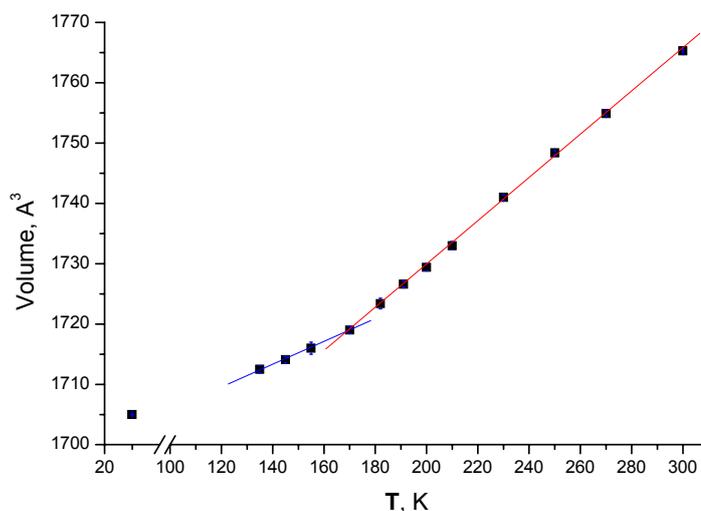


Рис. IV-11 Температурная зависимость объема ячейки кристаллов 1

В анионном слое качественных изменений не происходит. При комнатной температуре наблюдается беспорядок, связанный с тем, что анион и молекула растворителя нецентросимметричны, но расположены в центрах инверсии. Симметрия кристалла не меняется при изменении температуры, поэтому беспорядок в анионном слое сохраняется.

В катион-радикальной части при понижении температуры происходит упорядочение концевых этиленовых групп, причем если при комнатной температуре отношение двух конформациях (заторможенной и затененной) составляло 0.72:0.28, то при $T = 130$ К всего лишь 95:5, а при $T = 30$ К донорный слой полностью упорядочен в заторможенной конформации. Структура катион-радикального слоя (молекулярная геометрия доноров, их расположение в слое, характер распределения межмолекулярных контактов) изменяются не значительно, однако наблюдаются заметные изменения в проводимости в области температур 90-190 К (рис. III-5). При комнатной температуре было найдено зарядовое упорядочение в проводящем донорном слое. Было выдвинуто предположение, что наблюдаемые особенности на температурной зависимости проводимости могут быть связаны с изменением характера зарядового упорядочения. Однако, расчет зарядового состояния по эмпирической формуле [15] для катион-радикалов I и II, расположенных соответственно между рядами анионов и нейтральных молекул растворителя, показывает, что заряд доноров сохраняется неизменным вплоть до низких температур и составляет +0.70(5) для I и +0.30(5) для II. Расчет электронной зонной диаграммы для структур, полученных при 30 и 130 К, может показать тонкие изменения в энергетическом спектре кристалла и пролить свет на причины изменения проводящих свойств.

Известны две катион-радикальные соли с другими октаэдрическими анионами, аналогичных по структуре и свойствам кристаллам 1: α' -(BEDT-TTF)₄[ReCl₆]·NB [153] и α' -(BEDT-TTF)₄[PtCl₆]·NB [162]. Однако пока не было проведено исследования структур этих кристаллов при низких

температурах. Наши предварительные рентгеноструктурные данные показали удвоение объема ячейки в последнем из кристаллов.

δ -(BEDT-TTF)₄[OsNOCl₅]_{1.33}(NB)_{0.67} (2)

Как отмечалось в III.1.1, в кристаллах δ -(BEDT-TTF)₄[OsNOCl₅]_{1.33}(NB)_{0.67} (2) с течением времени (несколько месяцев) происходит плавный структурный фазовый переход, сопровождающийся выходом из кристалла молекулы растворителя VN и образованием новой фазы β'' -(BEDT-TTF)₃[OsNOCl₅] (5). Во время перехода значительные изменения происходят не только в анионном, но и в катион-радикальном слое. Сосуществование в одном кристалле двух фаз дает возможность определить их взаимную ориентацию и благодаря этому четко установить характер структурных изменений, происходящих при фазовом переходе.

На рис.IV-12 представлена схема преобразования типа упаковки молекул донорного слоя из δ в β'' , для δ -фазы выделен фрагмент слоя, в котором происходит переориентация молекул BEDT-TTF. На рис.IV-12 приведены

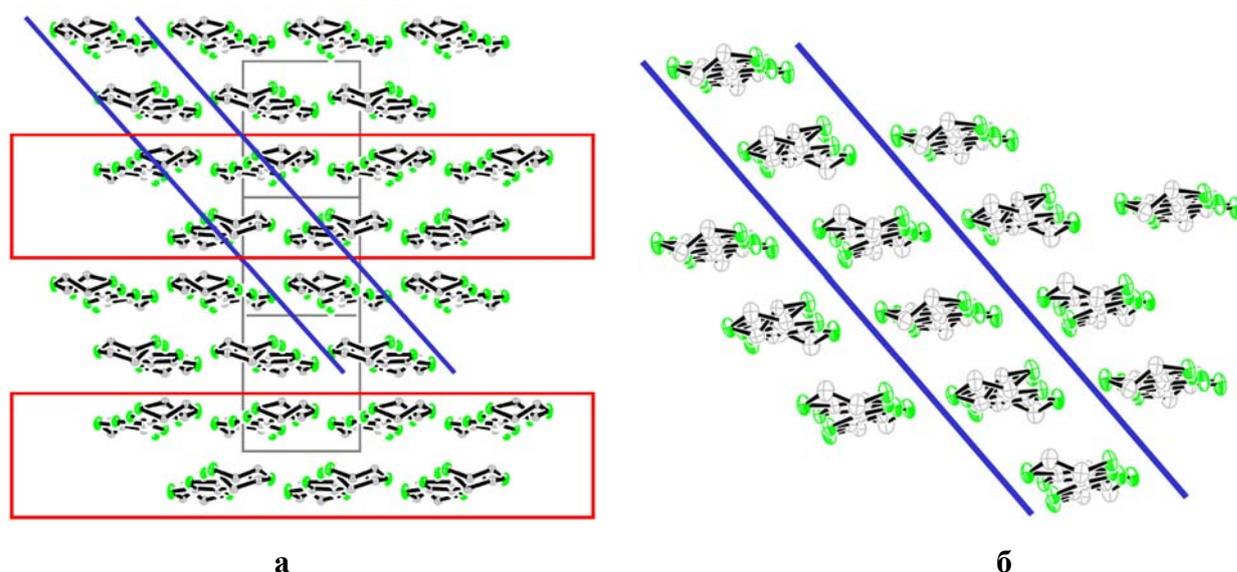


Рис.IV-12 Проекция донорных слоев в структуре 2 до перехода (а) и в структуре 5 после фазового перехода (б). В структуре 2 прямоугольниками выделены ряды, где происходит поворот молекул вокруг нормали к плоскости TTF –фрагмента на угол

~30°

катион-радикальные слои двух фаз – в той ориентации, в которой они сосуществуют в одном кристалле. Справа линиями выделена стопка в β'' -слое и перенесена на δ -слой. В результате становится очевидным, что при переходе доноры в каждом двух рядах из четырех в δ -фазе сохраняют ориентацию, а молекулы следующих двух рядов (они выделены рамкой на рис.IV-12a) разворачиваются относительно нормали к плоскости молекулы на угол $\sim 30^\circ$.

Анионный слой также претерпевает сильные изменения. Из слоя выходит молекула растворителя (на рисунке δ -фазы она не показана), которая в δ -фазе разупорядочена и смешана в одной позиции с анионом в соотношении 1:2. Как видно из рис.IV-13 анионные слои в δ - и β'' -фазах сильно отличаются. Однако, как было сказано в IV.1, ряд кристаллов имеет сверхструктуру (утроение периода b). Упорядочение в анионном слое соответствует расположению анионов с периодом 10.1 \AA вдоль b -направления (рис.IV-6) Такая структура анионного слоя гораздо ближе к наблюдаемой в β'' -фазе, как по расположению анионов, так и по величине трансляций в слое. Этот факт позволяет предполагать, что при фазовом переходе смещения в анионном слое менее значительные, чем в катионном, а упорядочение δ -фазы вполне

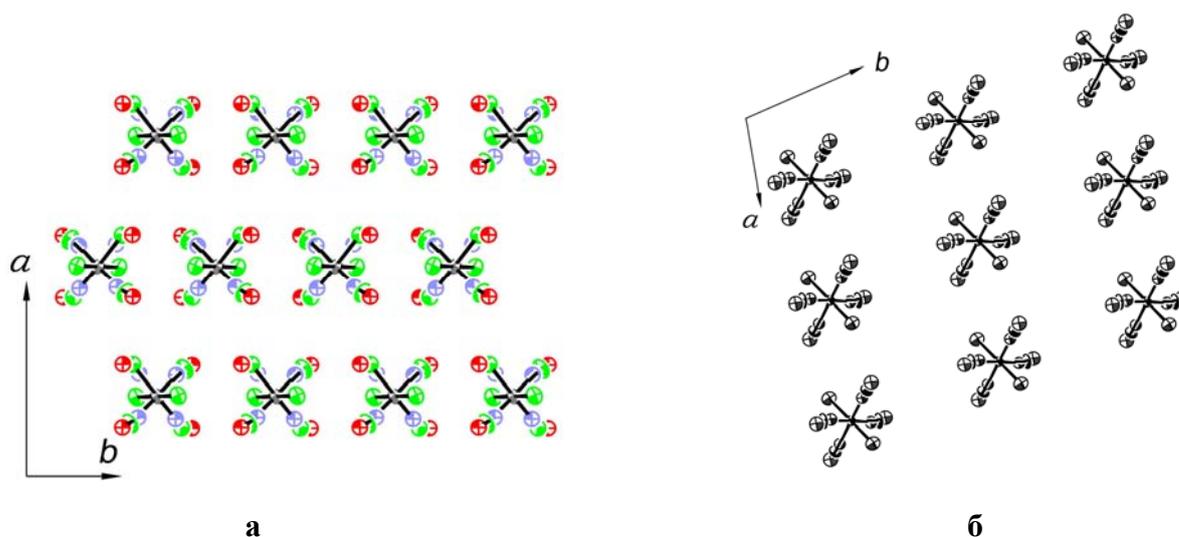


Рис.IV-13 Проекция анионных слоев в структуре 2 до перехода (а) и в структуре 5 после фазового перехода (б). Проекция структур слоев приведены в той ориентации, в какой они сосуществуют в кристалле

может предшествовать переходу и служить прекурсором образующейся β'' -фазы.

Вследствие того, что переход не произошел до конца, нам не удалось выделить чистую фазу **5** для измерения проводящих свойств этого кристалла.



В кристаллах **13** наблюдается очень интересный случай возникновения сверхструктуры вследствие структурного фазового перехода. Температурная зависимость сопротивления этих кристаллов имеет минимум при $T = 250$ К (рис.III-58). На дифракционной картине при понижении температуры наблюдается появление слабых диффузных сверхструктурных отражений при 250 К, интенсивность которых аномально возрастает при охлаждении вплоть до 200 К (рис.IV-14), а при дальнейшем понижении температуры ее поведение аналогично поведению интенсивности основных дифракционных отражений. При переходе в низкотемпературную фазу происходит удвоение параметра b и матрица трансформации ячейки в прямом пространстве имеет

вид: $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 1 & 2 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}$. Для описания характера структурных превращений был

проведен эксперимент при $T = 100$ К. Данные эксперимента, а также

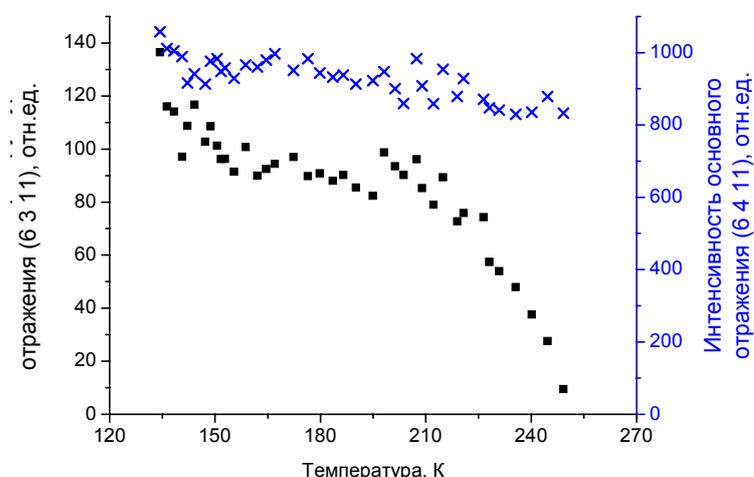


Рис.IV-14 Температурная зависимость интенсивности сверхструктурного (■) и основного (×) отражений кристалла **13**

параметры решения и уточнения структуры приведены в приложении (табл. П13.1)

В результате рентгеноструктурного анализа установлено, что структурный фазовый переход, сопровождающийся появлением сверхструктурных отражений, связан с анионным упорядочением при низких температурах. Напомним, что анионные слои в кристалле **13** состоят из эквивалентных полимерных анионных цепочек, идущих вдоль *a*-направления (рис. III-55). В результате упорядочения в анионном слое появляются две независимые цепочки анионов, причем только одна из них полностью упорядочена. В другой цепочке беспорядок сохраняется: анионы $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$ и $[\text{Hg}(\text{SCN})_3]^-$ перемешаны в одной позиции в соотношении 1:1 и атомы SCN-групп имеют большие тепловые параметры по сравнению с упорядоченной цепочкой (рис. IV-15). По-видимому, можно утверждать, что при комнатной температуре наблюдается беспорядок такого же рода, хотя SCN-лиганды другой ориентации не удается локализовать. Катион-радикальная часть представлена двумя слоями с α' -типом упаковки молекул и различными способами перекрывания молекул в слоях – такие же были найдены ранее при комнатной температуре. В одном слое четыре донора находятся в центре инверсии и четыре в общей позиции, в то время как в другом слое шесть

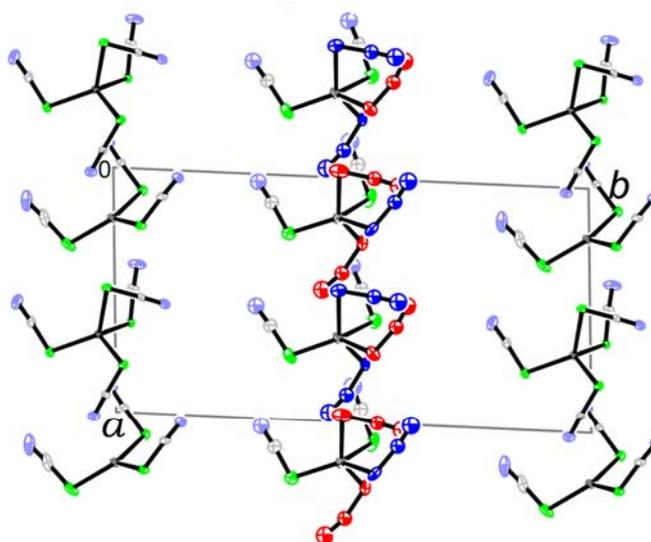


Рис. IV-15 Проекция анионных слоя структуры **13** с учетом сверхструктуры

доноров находятся в общей позиции. Этиленовые группы при $T = 100$ К практически все упорядочены, за исключением трех. В длинах связей катион-радикалов значительных изменений не обнаружено.

Такое анионное упорядочение, приводящее к удвоению параметра в катионном слое ($2k_F$), может являться причиной диэлектризации кристалла. Нужно отметить, что переход не исчезает при приложении давления 10 кбар, однако минимум на кривой зависимости сопротивления от температуры смещается в область более низких температур (рис. III-58).

IV.3 Вопросы комплементарности органических и неорганических блоков

Комплементарность анионной и катионной подсистем является одним из основных и малоизученных вопросов в области строения низкоразмерных органических проводников. Для таких многокомпонентных систем важно знать факторы, стабилизирующие ту или иную (фазу, структуру), какие компоненты синтеза (реакции) входят в состав и какую они играют роль в структуре. Эти знания позволяют глубже понять строение молекулярных проводников и взаимодействие между подсистемами, что является одним из основных вопросов в области целенаправленного синтеза материалов с заданными свойствами.

На примере катион-радикальных солей на основе BEDT-TTF 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 $(\text{BEDT-TTF})_4[\text{OsNOCl}_5]_{2-x}\text{SolV}_x$ ($x=1$ для **1** и **3**, $x=0.67$ для **2** и $x=0$ для **4**) и упаковкой слоя α' , κ , δ и β типов (табл. IV-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' -(BEDT-TTF)₄[OsNOCl₅]·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 BEDT-TTF → BDH-TTP → BEDO-TTF 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'' -(BEDO-TTF)_{2.43}{K₂[CrNO(CN)₅]}. Наоборот, хорошее сопряжение органических и неорганических слоев позволяет реализовать полностью комплементарную систему. Иллюстрацией этого могут служить кристаллы β'' -(BEDT-TTF)₂[NP], β'' -(BEDT-TTF)₃[NP]·EG и β'' -(BEDT-TTF)₄A[NP]₂ (A = K⁺, Rb⁺, Cs⁺, Na⁺, Tl⁺, NH₄⁺), структуры которых содержат одинаковый структурообразующий блок (BEDT-TTF)₂NP. Важную роль в образовании кристаллов катион-радикальных солей играет характер межмолекулярных взаимодействий: в случае кристаллов β'' -(BEDO-TTF)_{2.43}{K₂[CrNO(CN)₅]}. в донорном слое формируются водородные связи, тем самым обеспечивая его «жесткость», в случае β'' -фаз на основе BEDT-TTF с анионом [NP]²⁻ образуются укороченные межмолекулярные S...N контакты между катионом и анионом, что приводит к формированию устойчивого строительного блока (BEDT-TTF)₂NP.

На примере β'' -(BEDO-TTF)_{2.43}{K₂[CrNO(CN)₅]}. было показано, что посредством изменения параметров анионной подрешетки путем изменения состава анионной части, можно достичь комплементарности двух подсистем

– катионной и анионной. При этом с физической точки зрения возникает возможность управления заполнением зоны проводимости, не изменяя структуру проводящего слоя.

Аналогия структур катион-радикальных солей BEDT-TTF с анионом NP^{2-} : $\beta''\text{-(BEDT-TTF)}_2[\text{NP}]$, $\beta''\text{-(BEDT-TTF)}_3[\text{NP}]\cdot\text{EG}$ и семейства $\beta''\text{-(BEDT-TTF)}_4\text{A}[\text{NP}]_2$, где $\text{A} = \text{K}^+$, Rb^+ , Cs^+ , Na^+ , Tl^+ , NH_4^+ подсказывает возможные пути химического модифицирования этого семейства катион-радикальных солей. Например, есть вероятность получения катион-радикальной соли $(\text{BEDT-TTF})_2\text{A}[\text{NP}]$, с такими малыми по размеру катионами A как Li^+ или H^+ . Можно ожидать, что кристаллы этой соли будут изоструктурны кристаллам $\beta''\text{-(BEDT-TTF)}_2[\text{NP}]$, 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: α' -(ET)₄[OsNOCl₅]·NB (1), δ -(ET)₄[OsNOCl₅]_{1.33}(NB)_{0.67} (2), κ -(ET)₄[OsNOCl₅]·BN (3), β -(ET)₂[OsNOCl₅] (4), β'' -(ET)₃[OsNOCl₅] (5), β'' -(ET)₂[NP] (6), β'' -(ET)₃[NP]·EG (7), α' -(EDT-CONH₂)₄[NP] (8), β -(EDT-(CONH₂)₂)₄[NP]·NB (9), β'' -(BEDO)_{2.43}{K₂[CrNO(CN)₅]} (10), β'' -(BEDO)₂[Fe_{0.5}Co_{0.5}(CN)₆]_{1/3}·Solv_x (11), κ -(BDH)₄[Hg(SCN)₄]·(NB) (12), α' -(BDH)₆[Hg(SCN)₄][Hg(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 [MX(CN)₅]³⁻, где X = 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'' - $(\text{BEDO})_{2.43}\{\text{K}_2[\text{CrNO}(\text{CN})_5]\}$ (**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.

ЛИТЕРАТУРА

1. Little W.A., *Phys. Rev. A*, 1964, **134**, 1416-1424.
2. Гинзбург В.Л., *ЖЭТФ*, 1964, **47**, 2318-2320.
3. Coleman L.B., Cohen M.L., Sandman D.J., Yamagishi F.G., Garito A.F., Heeger A.J., *Solid State Commun.*, 1973, **12**, 1125-1131.
4. Jérôme D., Schulz H.J., *Adv. Phys.*, 1982, **31** 299-490
5. Jérôme D., Mazaud A., Ribault M., Bechgaard K., *J. Phys. Lett.*, 1980, **41**, L95-98.
6. Ягубский Э.Б., Щеголев И.Ф., Лаухин В.Н., Кононович П.А., Карцовник М.В., Заварыкина А.В., Буравов Л.И., *Письма в ЖЭТФ*, 1984, **39**, 12-15.
7. Каминский В.Ф., Прохорова Т.Г., Шibaева Р.П., Ягубский Э.Б., *Письма в ЖЭТФ*, 1984, **39**, 15-18.
8. Bednorz J.G., Müller K.A., *Z. Phys. B*, 1986, **64**, 189-193.
9. Taniguchi H., Miyashita M., Uchiyama K., Satoh K., Mōri N., Okamoto H., Miyagawa K., Kanoda K., Hedo M., Uwatoko Y., *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2003, **72**, 468-471.
10. Palacio F., Miller J.S., *Nature*, 2000, **408**, 421-422.
11. Coronado E, Day P., *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 5419-5448.
12. Ishiguro T., Yamaji K., Saito G. “Organic superconductors”, Second Edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1998) 522p.
13. Williams J.M., Ferraro J.R., Thorn R.J., Carlson K.D., Geiser U., Wang H.H., Kini A.M., Whangbo M.-H. “Organic superconductors (including fullerenes). Synthesis, structure, properties, and theory”, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1992) 400p.
14. Шibaева Р.П., в сборнике «Структурная кристаллография: К столетию со дня рождения академика Н.В. Белова» – М.: Наука, 1992, стр. 41.
15. Guionneau P., Kepert C.J., Bravic G., Chasseau D., Truter M.R., Kurmoo M., Day P., *Synth. Met.*, 1997, **86**, 1973-1974.
16. Jerome D., “Organic conductors”, ed. Farges J.-P., Marcel Dekker, New York (1994) 405 p.

17. Bechgaard, K., Jacobsen, C., Mortensen, K., Pedersen, H., Thorup, N., *Solid State Commun.*, 1980, **33**, 1119-1125.
18. Shibaeva R.P., Yagubskii E.B., *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 5347-5378.
19. T. Mori, A. Kobayashi, Y. Sasaki, H. Kobayashi, G. Saito, H. Inokuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1984, **57**, 627-633.
20. T. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1998, **71**, 2509-2526.
21. T. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1999, **72**, 179-197.
22. T. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1999, **72**, 2011-2027.
23. Зорина Л.В., Диссертация на соискание степени кандидата физико-математических наук, 2003.
24. Enoki T., Miyazaki A., *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 5449-5477.
25. Kobayashi H., Cui H., Kobayashi A., *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 5265-5288.
26. Ouahab L., "Organic Conductors, Superconductors and Magnets: From Synthesis to Molecular Electronics", eds. Ouahab L. and Yagubskii E., Kluwer Acad. Publ., Dordrecht/Boston/London (2003) 99-113.
27. Kurmoo M., Mallah T., Day P., Marsden I., Allan M., Friend R.H., Pratt F.L., Hayes W., Chasseau D., Gaultier J., Bravic G., "The Physics and Chemistry of Organic Superconductors", eds. Saito G. and Kagoshima S., Springer Proc. Phys., Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1990) 290-293.
28. Gudenko A.V., Ginodman V.B., Korotkov V.E, Koshelap A. V., Kushch N. D., Laukhin V. N., Rozenberg L. P., Khomenko A. G., Shibaeva R. P., Yagubskii E. B., "The Physics and Chemistry of Organic Superconductors", eds. Saito G. and Kagoshima S., Springer Proc. Phys., Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1990) 364-368.
29. Kurmoo M., Mallah T., Marsden L., Allan M., Friend R.H., Pratt F.L., Hayes W., Chasseau D., Bravic G., Ducasse L., Day P., *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 10722-10729.
30. Kikuchi K., Nishikawa H., Ikemoto I., Toita T., Akutsu H., Nakatsudji S., Yamada J., *J. Solid State Chem.*, 2002, **168**, 503-508.

31. Coronado E., Falvello L.R., Galán-Mascarós J.R., Gimenez-Saiz C., Gomez-Garcia C.J., Laukhin V.N., Perez-Benitez A., Rovira C., Veciana J., *Adv. Mater.*, 1997, **9**, 984-987.
32. Dubrovskii A., Prokhorova T., Spitsina N., Kasakova A., Kushch N., Buravov L., Simonov S., Zorina L., Khasanov S., Morgunov R., Drozdova O., Tanimoto Y., Shibaeva R., Yagubskii E., *J. Low Temp. Phys.*, 2006, **142**, 000-000
33. Coronado E., Galán-Mascarós J.R., Giménez-Saiz C., C.J. Gómez-García, E. Martínez-Ferrero, M. Almeida, E. Lopes, *Adv. Mater.*, 2004, **16**, 324-327.
34. Kurmoo M., Graham A.W., Day P., Coles S.J., Hursthouse M.B., Caulfield J.L., Singleton J., Pratt F. L., Hayes W., Ducasse L., Guionneau P., *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 12209-12217.
35. Coldea A.I., Bangura A.F., Singleton J., Ardavan A., Akutsu-Sato A., Akutsu H., Turner S. S., Day P., *Phys. Rev. B.*, 2004, **69**, 085112.
36. Fujiwara H., Kobayashi H., Fujiwara E., Kobayashi A., *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 6816-6817.
37. Choi E.S., Graf D., Brooks J.S., Yamada J., Akutsu H., Kikuchi K., Tokumoto M., *Phys. Rev. B.*, 2004, **70**, 024517.
38. Coronado E., Galán-Mascarós J.R., Gómez-Garcia C.J., Laukhin V., *Nature*, 2000, **408**, 447-449.
39. Rashid S., Turner S.S., Day P., Light M.E., Hursthouse M.B., Firth S., Clark R.J.H., *Chem. Commun.*, 2001, 1462-1463.
40. Akutsu-Sato A., Akutsu H., Turner S.S., Day P., Probert M.P., Howard J.A.K., Akutagawa T., Takeda S., Nakamura T., Mori T., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 292-295.
41. Uji S., Shinagawa H., Terashima T., Yakabe T., Terai Y., Tokumoto M, Kobayashi A, Tanaka H, Kobayashi H., *Nature*, 2001, **410**, 908-910.
42. Balicas L., Brooks J.S., Storr K., Uji S., Tokumoto M., Tanaka H., Kobayashi H., Kobayashi A., Barzykin V., Gor'kov L.P., *Phys. Rev. Lett.*, 2001, **87**, 067002.

43. Zöllner H., Woike Th., Krasser W., Haussühl S., *Z. Kristallogr.*, 1989, **188**, 139-153.
44. Woike Th., Zöllner H., Krasser W., Haussühl S., *Solid State Commun.*, 1990, **73**, 149-152.
45. Woike Th., Haussühl S., *Solid State Commun.*, 1993, **86**, 333-337.
46. Pressprich M.P., White M.A., Vekhter Y., Coppens P., *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 5233-5238.
47. Carducci M.D., Presspich M.R., Coppens P., *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 2669-2678.
48. Guida J.A., Piro O.E., Aymonino P.J., *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 4113-4116.
49. Guida J.A., Aymonino P.J., Piro O.E., Castellano E.E., *Spectrochim. Acta. A*, 1993, **49**, 535-542.
50. Kushch L., Buravov L., Tkacheva V., Yagubskii E., Zorina L., Khasanov S., Shibaeva R., *Synth. Met.*, 1999, **102**, 1646-1649
51. Gener M., Canadell E., Khasanov S.S., Zorina L.V., Shibaeva R.P., Kushch L.A., Yagubskii E.B., *Solid State Comm.*, 1999, **111**, 329-333
52. Zorina L.V., Khasanov S.S., Shibaeva R.P., Gener M., Rousseau R., Canadell E., Kushch L.A., Yagubskii E.B., Drozdova O.O., Yakushi K., *J. Mater. Chem.*, 2000, **10**, 2017-2023.
53. Clemente-León M., Coronado E., Galán-Mascarós J.R., Giménez-Saiz C., Gómez-García C.J., Fabre J.M., *Synth. Met.*, 1999, **103**, 2279-2282.
54. Хасанов С.С., Зорина Л.В., Шибаева Р.П., *Координационная химия*, 2001, **27**, 283-293.
55. Clemente-León M., Coronado E., Galán-Mascarós J.R., Giménez-Saiz C., Gómez-García C. J., Ribera E., Vidal-Gancedo J., Rovira C., Canadell E., Lauhkin V., *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 3526-3533.
56. Sanchez M.-E., Doublet M.-L., Faulman C., Malfant I., Cassoux P., Kushch L.A., Yagubskii E.B., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2001, **11**, 2797-2804.

57. Шевякова И.Ю., Буравов Л.И., Кушч Л.А., Ягубский Э.Б., Хасанов С.С., Зорина Л.В., Шibaева Р.П., Дричко Н.В., Олейничак И., *Координационная химия*, 2002, **28**, 520-529.
58. Zorina L.V., Gener M., Khasanov S.S., Shibaeva R.P., Canadell E., Kushch L.A., Yagubskii E.B., *Synth. Met.*, 2002, **128**, 325-332.
59. Shevyakova I. Yu., Zorina L.V., Khasanov S.S., Buravov L.I., Tkacheva V.A., Shibaeva R.P., Yagubskii E.B., Canadell E., *J. Solid State Chem.*, 2002, **168**, 514-523.
60. Shibaeva R.P., Yagubskii E.B., Canadell E., Khasanov S.S., Zorina L.V., Kushch L.A., Prokhorova T.G., Shevyakova I.Yu., Buravov L.I., Tkacheva V.A., Gener M., *Synth. Met.*, 2003, **133-134**, 373-375.
61. Shevyakova I. Yu., Buravov L. I., Tkacheva V.A., Zorina L.V., Khasanov S.S., Simonov S.V., Yamada J., Canadell E., Shibaeva R.P., Yagubskii E.B., *Adv. Funct. Mater.*, 2004, **14**, 660-668.
62. Shibaeva R.P., Khasanov S.S., Zorina L.V., Simonov S., Shevyakova I., Kushch L., Buravov L., Yagubskii E., Boudron S., Meziere C., Batail P., Canadell E., Yamada J., *J. Phys. IV France*, 2004, **114**, 481-485.
63. Simonov S.V., Shevyakova I. Yu., Zorina L.V., Khasanov S.S., Buravov L.I., Emel'yanov V.A., Canadell E., Shibaeva R.P., Yagubskii E.B., *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 2476-2488.
64. Simonov S.V., Zorina L.V., Khasanov S.S., Shibaeva R.P., Shevyakova I.Yu., Buravov L.I., Yagubskii E.B., Canadell E., *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 787-794.
65. Zorina L.V., Khasanov S.S., Simonov S.V., Shibaeva R.P., Kushch L.A., Buravov L.I., Yagubskii E.B., Baudron S., Mezière C., Batail P., Canadell E., Auban-Senzier P., *Synth. Met.*, 2005, **155**, 527-538.
66. Coronado E., Galán-Mascarós J.R., Gómez-García C.J., Murcia-Martinez A, Canadell E., *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 8072-8077.
67. J.-P. Pouget, S. Ravy, *J. Phys. I. France*, 1996, **6**, 1501-1525.
68. S. Ravy, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 5609-5634.

69. Hubbard J., *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 1963, **276**, 238-257.
70. Mori T., *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 4947-4969.
71. Penn, D; *Phys.Rev.* **1966**, 142, 350.
72. Brinkmann W.F., Rice T.M., *Phys. Rev. B*, 1970, **2**, 4302-4304.
73. Мотт Н.Ф. «Переходы металл-изолятор» – М.: Наука, 1979, 344с.
74. Mori T., Inokuchi H., Misaki Y., Yamabe T., Mori H., Tanaka S., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1994, **67**, 661-667.
75. Kawamoto T., Mori T., Yamamoto T., Tajima H., Misaki Y., Tanaka K., *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2000, **69**, 4066-4070
76. Mori T., *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2003, **72**, 1469-1475
77. Jerome D., *Science*, 1991, **252**, 1509-1514.
78. Kanoda K., *Hyperfine interaction*, 1997, **104**, 235-249.
79. Denoyer F., Comes R., Garito A.F., Heeger A., *Phys. Rev. Lett.*, 1975, **35**, 445-449.
80. Kagoshima S., Anzai H., Kajimura K., Ishiguro T., *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1975, **39**, 1143-1144.
81. Pouget J.-P., “Semiconductors and semimetals”, ed. Conwell E.M., Academic Press, New York (1988) 87-214.
82. Adachi T., Ojima E., Kato K., Kobayashi H., Miyazaki T., Tokumoto M., Kobayashi A., *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 3238-3239.
83. Jaccard D., Wilhelm H., Jerome D., Mozer J., Carcel C., Fabre J.-M., *J. Phys: Condens. Matter.*, 2001, **13**, L89-95.
84. Wilhelm H., Jaccard D., Duprat R., Bourbonnais C., Jerome D., Mozer J., Carcel C., Fabre J.-M., *Eur. Phys. J. B*, 2001, **21**, 175-183.
85. Yagubskii E.B., Shibaeva R.P., *J. Mol. Elecr.*, 1989, **5**, 25-32.
86. Riera J., Poilblanc D., *Phys. Rev. B*, 2001, **63**, 241102.
87. Brazovskii S., Yakovenko V., *J. Phys. Lett.*, 1985, **46**, L111
88. Ribault M., Pouget J.-P., Jerome D., Bechgaard K., *J. Phys. Lett.*, 1980, **41**, L607

89. Pouget J.-P., Moret R., Comes R., Bechgaard K., Fabre J.-M., Giral L., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1982, **79**, 129-143.
90. Wzietek P., Creuzet F., Bourbonnais C., Jerome D., Bechgaard K., Batail P., *J. Phys. I*, 1993, **3**, 171-201.
91. Coulon C., Delhaes P., Flandrois S., Langnier R., Bonjour E., Fabre J.-M., *J. Phys. Lett.*, 1982, **43**, 1059-1067.
92. Foury-Leylekian P., Le Bolloc'h D., Hennion B., Ravy S., Moradpour A., Pouget J.-P., *Phys. Rev. B*, 2004, **70**, 180405.
93. Dumoulin B., Bourbonnais C., Ravy S., Pouget J.-P., Coulon C., *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **76**, 1360.
94. Laversanne R., Coulon C., Gallois B., Pouget J.-P., Moret R., *J. Phys. Lett.*, 1984, **45**, L393.
95. Nad F.Y., Monceau P., Carcel C., Fabre J.-M., *Phys. Rev. B*, 2000, **62**, 1753.
96. Moceau P., Nad F.Y., Brazovskii S., *Phys. Rev. Lett.*, 2001, **86**, 4080.
97. Nogami Y., Nakamura T., *J. Phys. IV*, 2002, **12**, 9-145.
98. Canadell E., Ravy S., Pouget J.-P., Brossard L., *Solid State Commun.*, 1990, **75**, 633-638.
99. Pouget J.-P., Moret R., Comes R., Bechgaard K., *J. Phys. Lett.*, 1981, **42**, L543-549.
100. Pouget J.-P., Ravy S., *Synth. Met.*, 1997, **85**, 1523-1528.
101. Liu Q., Ravy S., Pouget J.-P., Johannsen I., Bechgaard K., *J. Phys. I*, 1993, **3**, 803-819.
102. Bak P., *Rep. Prog. Phys.*, 1982, **45**, 587-629.
103. Van Smaalen S., *Cryst. Rev.*, 1995, **4**, 79-202.
104. Пайрлс Р. «Квантовая теория твердого тела» – М: Мир, 1957, 260с.
105. Overhauser A.W., *Phys. Rev.*, 1968, 691-698.
106. Kayser H., “Handbuch der Spectroskopie”, Erster Band, Hirzel Verlag, Leipzig, (1992).
107. Dehlinger U., *Z. Kristallogr.*, 1927, **65**, 615-631.
108. Daniel V., Lipson H., *Proc. Roy. Soc. London A*, 1943, **181**, 368-378.

109. Koehler W.C. "Magnetic properties of rare earth metals", ed. R.J. Elliot, Plenum Press, London (1972) 81-182.
110. de Wolff P.M., *Acta Cryst. A*, 1974, **30**, 777-785.
111. Johnson C.K., Watson Jr. C.R., *J. Chem. Phys.*, 1976, **64**, 2271-2286.
112. Metzger R.M., Day P., Papavassiliou G.C., "Lower-Dimensional systems and molecular electronics", Plenum Press, New York (1990), 461p.
113. Coppens P., Petricek V., Levendis D., Larsen F.K., Paturle A., Yan G., LeGrand A.D., *Phys. Rev. Lett.*, 1987, **59**, 1695-1697.
114. Kobayashi H., *Acta Cryst. B*, 1974, **30**, 1010-1017.
115. Steurer W., Visser R.J.J., Van Smaalen S., De Boer J.L., *Acta Cryst. B*, 1987, **43**, 567-574.
116. Pouget J.-P., "Organic and inorganic Low-Dimensional crystalline materials", ed. Delhaes P. and Drillon M., Plenum Press, New York (1987) 185-200.
117. Leung P.C.W., Emge T.J., Beno M.A., Wang H.H., Williams J.M., Petricek V., Coppens P., *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 6184-6191.
118. Endres H., Pouget J.-P., Comes R., J., *Phys. Chem. Solids*, 1982, **43**, 739-748.
119. Albouy P.A., Pouget J.-P., Strzelecka H., *Phys. Rev. B*, 1987, **35**, 173-188.
120. Cisarova I., Maly K., Bu X., Forst-Jensen A., Sommer-Larsen P., Coppens P., *Chem. Mater.*, 1991, **3**, 647-651.
121. Petricek V., Maly K., Coppens P., Bu X., Cisarova I., Forst-Jensen A., *Acta Cryst. A*, 1991, **47**, 210-216.
122. Van Smaalen S., *Acta Cryst. A*, 1987, **43**, 202-207.
123. Coppens P., Cisarova I., Bu X., Sommer-Larsen P., *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 5087-5089.
124. Le Pevelen D., Gaultier J., Barrans Y., Chasseau D., Castet F., Ducasse L., *Eur. Phys. J. B*, 2001, **19**, 363-373.
125. Chasseau D., Gaultier J., Bravic G., Ducasse L., Kurmoo M., Day P., *Proc. R. Soc. Lond.*, 1993, **442**, 207-219.
126. Le Pevelen D., Gaultier J., Barrans Y., Chasseau D., *Synth. Met.*, 1999, **103**, 2183-2184

127. Laversanne R., Amiell J., Delhaes P., Chasseau D., Hauw C., *Solid State Commun.*, 1984, **52**, 177-181.
128. Leung P.C.W., Beno M.A., Blackman G.S., Coughlin B.R., Miderski C.A., Joss W., Crabtree G.W., Williams J. M., *Acta. Cryst. C*, 1984, **40**, 1331-1334.
129. Khasanov S.S., Narymbetov B.Zh., Zorina L.V., Rosenberg L.P., Shibaeva R.P., Kushch N.D., Yagubskii E.B., Rousseau R., Canadell E., *Eur. Phys. J. B*, 1998, **1**, 419-428.
130. Narymbetov B.Zh., Canadell E., Togonidze T., Khasanov S.S., Zorina L.V., Shibaeva R.P., Kobayashi H., *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**, 332-336.
131. Shibaeva R.P., Yagubskii E.B., Laukhina E.E, Laukhin V.N, "The physics and chemistry of organic superconductors", eds. Saito G. and Kagoshima S., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1990) 342-348.
132. Laukhina E.E., Narymbetov B.Zh., Zorina L.V., Khasanov S.S., Rozenberg L.P., Shibaeva R.P., Buravov L.I., Yagubskii E.B., Avramenko N.V., Van K., *Synth. Met.*, 1997, **90**, 101-107.
133. Коротков В.Е., Молчанов В.Н., Шибаева Р.П., Кристаллография, 1992, **37**, 1437-1448.
134. Doublet M.-L., Canadell E., Shibaeva R.P., *J. Phys. I France*, 1994, **4**, 1479-1490.
135. Le Magueres P., Ouahab L., Conan N., Gomez-Garcia C.J., Delhaes P., Even J., Bertault M., *Solid State Commun.*, 1996, **97**, 27-32.
136. Le Magueres P., Ouahab L., Briard P., Even J., Bertault M., Toupet L., Ramos J., Gomez-Garcia C.J., Delhaes P., Mallah T., *Synth. Met.*, 1997, **86**, 1859-1860.
137. Ota A., Yamochi H., Saito G., *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**, 2600-2602.
138. Drozdova O., Yakushi K., Ota A., Yamochi H., Saito G., *Synth. Met.*, 2003, **133-134**, 277-279.
139. Aoyagi S., Kato K., Ota A., Yamochi H., Saito G., Suematsu H., Sakata M., Takata M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 3670-3673.

140. Авраменко Н.В., Зварыкина А.В., Лаухин В.Н., Лаухина Е.Э., Любовский Р.Б., Шибаева Р.П., *Письма в ЖЭТФ*, 1988, **48**, 429-432.
141. Laukhina E., Vidal-Gancedo J., Khasanov S., Tkacheva V., Zorina L., Shibaeva R., Singleton J., Wojciechowski R., Ulanski J., Laukhin V., Veciana J., Rovira C., *Adv. Mater.*, 2000, **12**, 1205-1210.
142. Laukhina E., Vidal-Gancedo J., Laukhin V., Veciana J., Chuev I., Tkacheva V., Wurst K., Rovira C., *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 3948-3953.
143. Шибаева Р.П., Лобковская Р.М., Ягубский Э.Б., Костюченко Е.Э., *Кристаллография*, 1986, **31**, 455-461.
144. Li R., Petricek V., Yang G., Coppens P., Naughton M., *Chem. Mater.*, 1998, **10**, 1521-1529.
145. Bruker Apex Software, Version 1.27 (2005) Bruker AXS Inc. Madison, WI, USA.
146. Bruker SHELXTL, Version 6.22 (2005) Bruker AXS Inc. Madison, WI, USA.
147. Sheldrick G.M., SADABS, Program for absorption correction with the SMART system (1996) University of Göttingen, Germany.
148. Farrugia L. J., *J. Appl. Cryst.*, 1999, **32**, 837-838.
149. Sheldrick G. M., SHELX97, Programs for Crystal Structure Analysis, Release 97-2 (1997) University of Göttingen, Germany.
150. Petricek V., Dusek M., Palatinus L., Jana2000, The crystallographic computing system (2000) Institute of Physics, Praha, Czech Republic.
151. Canadell E., *Chem. Mater.*, 1998, **10**, 2770-2786.
152. Шибаева Р.П., Розенберг Л.П., *Кристаллография*, 1990, **35**, 1149-1153.
153. Kepert C.J., Курмоо М., Day P., *J. Mater. Chem.*, 1997, **7**, 221-228.
154. Саломов А.С., Михайлов Ю.Н., Канищева А.С., Светлов А.А., Сеницин Н.М., Порай-Кошиц М.А., Парпиев Н.А., *Журнал неорг. химии*, 1988, **33**, 2608-2611.
155. Шибаева Р.П., Коротков В.Е., Розенберг Л.П., *Кристаллография*, 1991, **36**, 1447-1453.

156. Galimzyanov A.A., Ignat'ev A.A., Kushch N.D., Laukhin V.N., Makova M.K., Merzhanov V.A., Rozenberg L.P., Shibaeva R.P., Yagubskii E.B., *Synth. Met.*, 1989, **33**, 81-91.
157. Drozdova O., Yamochi H., Yakushi K., Uruichi M., Horiuchi S., Saito G., *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 4436-4442.
158. Шибаева Р.П., Заводник В.Е., *Кристаллография*, 1993, 38, 114-122.
159. Yamada J., Watanabe M., Anzai H., Nishikawa H., Ikemoto I., Kikuchi K., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, **38**, 810-813.
160. LePage Y., *J. Appl. Crystallogr.*, 1987, **20**, 264-269.
161. Spek A.L., *J. Appl. Crystallogr.*, 1988, **21**, 578-579.
162. Хасанов С.С., частное сообщение.

Основные материалы диссертации опубликованы в следующих научных работах:

1. Shibaeva R., Khasanov S., Zorina L., Simonov S., Shevyakova I., Kushch L., Buravov L., Yagubskii E., Baudron S., Meziere C., Batail P., Canadell E., Yamada J., "Exploitation of the photochromic nitroprusside anion $[\text{FeNO}(\text{CN})_5]^{2-}$ 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 I., Buravov L., Tkacheva V., Zorina L., Khasanov S., Simonov S., Yamada J., Canadell E., Shibaeva R., Yagubskii E., "New organic metals based on BDH-TTP radical cation salts with the photochromic nitroprusside anion $[\text{FeNO}(\text{CN})_5]^{2-}$ ", *Adv. Funct. Mater.*, 2004, **14** (7), 660-668.

3. Simonov S.V., Shevyakova I.Yu., Zorina L.V., Khasanov S.S., Buravov L.I., Emel'yanov V.A., Canadell E., Shibaeva R.P., Yagubskii E.B., "Variety of molecular conducting layers in the family of radical cation salts based on BEDT-TTF with the metal mononitrosyl complex $[\text{OsNOCl}_5]^{2-}$ ", *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 2476-2488.

4. Zorina L.V., Khasanov S.S., Simonov S.V., Shibaeva R.P., Kushch L.A., Buravov L.I., Yagubskii E.B., Boudron S., Méziere C., Batail P., Canadell E., Auban-Senzier P., "Crystalline patterns and band structure dimensionality in a series of conducting hybrids associating amide-functionalized EDT-TTF π -donors with the isosteric octahedral anions $[\text{FeNO}(\text{CN})_5]^{2-}$ and $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$ (M=Co, Fe)", *Synth. Metals*, 2005, **155**, 527-538.

5. Kushch N.D., Kazakova A.V., Buravov L.I., Yagubskii E.B., Simonov S.V., Zorina L.V., Khasanov S.S., Shibaeva R.P., Canadell E., Song H., Yamada J., "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. Simonov S.V., Zorina L.V., Khasanov S.S., Shibaeva R.P., Shevyakova I.Yu., Buravov L.I., Yagubskii E.B., Canadell E., "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= $[\text{FeNO}(\text{CN})_5]^{2-}$ and EG= C₂H₄(OH)₂", *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 787-794.

7. Dubrovskii A., Prokhorova T., Spitsina N., Kasakova A., Kushch N., Buravov L., Simonov S., Zorina L., Khasanov S., Morgunov R., Drozdova O., Tanimoto Y., Shibaeva R., Yagubskii E., "Hybrid molecular metals based on BEDO-TTF salts with paramagnetic $[\text{CrNO}(\text{CN})_5]^{3-}$ and $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$ anions, M=Fe, Cr", *J. Low Temp. Phys.*, 2006, **142** (3/4), 000-000.

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