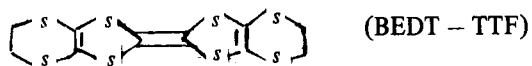


**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА  
ОРГАНИЧЕСКОГО СВЕРХПРОВОДНИКА  $(BEDT - TTF)_2 I_3$**

*В.Ф.Каминский, Т.Г.Прохорова, Р.П.Шибеева,  
Э.Б.Ягубский*

Проведено рентгеноструктурное исследование кристаллов  $(BEDT - TTF)_2 I_3$ . Найденный характер упаковки катион-радикалов  $BEDT - TTF$  свидетельствует о существовании двумерной проводящей системы в этих кристаллах .

Кристаллы  $(BEDT - TTF)_2I_3$ , сверхпроводящие свойства которых описаны в предыдущей статье этого выпуска <sup>1</sup>, были получены электрохимическим окислением бис (этилендителио) тетраафульвалена  $(BEDT - TTF)$



в растворе бензонитрила на платиновом аноде в режиме постоянного тока при  $I = 4$  мкА. В качестве электролита использовался триодид тетрабутиламмония. Кристаллы выросли на электроде в форме пластинок и иголок. Было найдено, что среди пластинок имеются две модификации кристаллов с различными физическими свойствами, одна из которых испытывает резкий переход металл – диэлектрик при температуре в районе 140К, а другая не обнаруживает никаких признаков диэлектрической неустойчивости и при  $T < 2$ К переходит в сверхпроводящее состояние <sup>1</sup>. Рентгенографически была показана идентичность сверхпроводящих кристаллов в форме пластинок и форме иголок, в то время как кристаллы (пластинки) с переходом металл – диэлектрик имеют совсем иные параметры решетки. В данном сообщении приводятся результаты рентгеноструктурного исследования сверхпроводящих кристаллов.

Основные кристаллографические данные: кристаллы  $(C_{10}H_8S_8)_2I_3$  триклинные, пространственная группа  $P\bar{1}$ ,  $a = 6,609(1)$ ,  $b = 9,083(1)$ ,  $c = 15,267(2)$  Å,  $\alpha = 85,63(2)$ ,  $\beta = 95,62(2)$ ,  $\gamma = 70,22(2)^\circ$ ,  $V = 852,2$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ . Экспериментальный материал 2007 независимых отражений с  $I \geq 3\sigma(I)$  был получен в дифрактометре "Синтекс  $p\bar{1}$ " (MoK $\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор,  $\theta/2\theta$  сканирование,  $2\theta_{max} = 50^\circ$ , размер кристалла  $0,8 \times 0,1 \times 0,05$  мм, введена поправка на поглощение). Структура определена методом тяжелого атома и уточнена МНК в анизотропном приближении до  $R = 0,031$ . Все основные расчеты выполнены на ЭВМ Нова-3 по комплексу программ SHELXTL в системе Николет-R3. R3.

Сначала отметим некоторые особенности внутримолекулярной структуры BEDT – TTF в этом соединении. Во-первых, молекула BEDT – TTF не совсем плоская. Кроме того, что концевые метиленовые группы CH<sub>2</sub> выходят из средней плоскости всей молекулы, фактически плоским является только центральный фрагмент из двух атомов С и четырех атомов S. Выходы остальных атомов из плоскости этого центрального фрагмента составляют от –0,18 до 0,54 Å. Во-вторых, существует некоторое позиционное разупорядочение одной из этиленовых групп, о чем свидетельствуют большие тепловые параметры соответствующих атомов углерода. Подобные черты молекулярной структуры BEDT – TTF были отмечены ранее в структурах  $(BEDT - TTF)_4(ReO_4)_2$  <sup>2</sup>,  $\alpha = (BEDT - TTF)_2PF_6$  <sup>3</sup> и  $(BEDT - TTF)_2(ClO_4)(C_2H_3Cl_3)_0,5$  <sup>4</sup>.

На рис. 1. приведена проекция кристаллической структуры  $(BEDT - TTF)_2I_3$  вдоль направления  $a$ . Катион-радикалы BEDT – TTF упакованы в кристалле плоскость к плоскости, что типично для всех квазиодномерных органических металлов <sup>5</sup>. Однако в данном случае катион-радикальные стопки идут не вдоль самого короткого периода в кристалле  $a$ . Рис. 2 демонстрирует характерные способы перекрывания соседних катион-радикалов в стопке. Следует отметить, что все расстояния S ... S в стопках существенно больше межстопочных расстояний S ... S и не меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов 3,70 Å, чем, по-видимому, обеспечивается минимальное кулоновское отталкивание для катион-радикалов.

Взаимное расположение катион-радикальных стопок в кристалле таково, что образуются слои, параллельные плоскости  $ab$ , в каналах между которыми находятся centrosимметричные линейные анионы I<sub>3</sub><sup>-</sup>. Проекция катион-радикального слоя BEDT – TTF вдоль направления  $c$  показана на рис. 3. Как видно из этого рисунка существует заметная связь между стопками, что проявляется в специфической ориентации молекул BEDT – TTF (атомы серы из соседних стопок направлены друг к другу) и наличии ряда слабо укороченных контактов S ... S. Все такого рода контакты для одной независимой молекулы I отмечены на рисунке пунктиром, их величина варьирует от 3,568 до 3,688 Å.

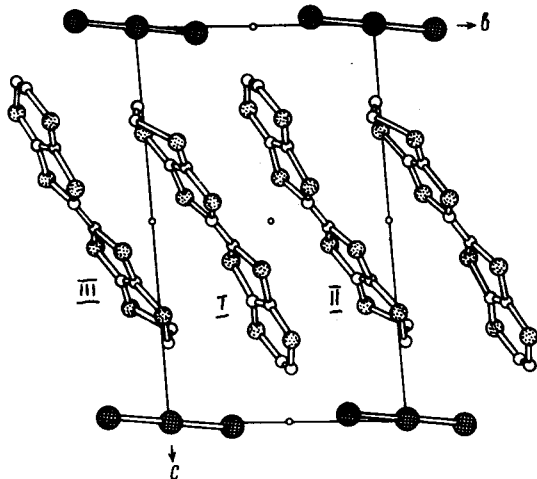


Рис. 1. Проекция кристаллической структуры вдоль направления  $a$ . Молекулы I, II, III связаны друг с другом операциями симметрии: I ( $x, y, z$ ), II ( $\bar{x}, 1 - y, 1 - z$ ), III ( $1 - x, \bar{y}, 1 - z$ )

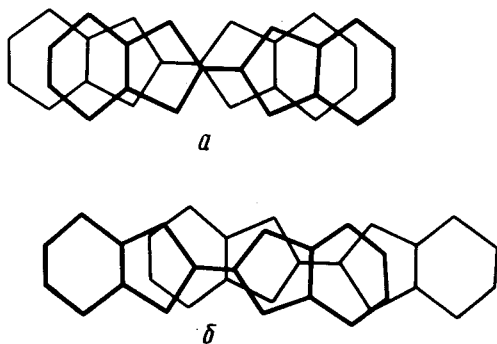


Рис. 2. Способы перекрытия соседних BEDT-TTF в стопке:  $a$  - для I и II,  $b$  - для I и III

Таким образом, кристаллы  $(\text{BEDT} - \text{TTF})_2 \text{I}_3$  по типу своей структуры и физическим свойствам являются двумерным органическим металлом. Повышение размерности проводящей системы, по-видимому, как и предполагалось <sup>6</sup>, является решающим фактором для стабилизации металлического состояния. Слабое укорочение межмолекулярных контактов S...S с одной стороны, наверное, является причиной неожиданно низкой проводимости кристаллов  $(\text{BEDT} - \text{TTF})_2 \text{I}_3$  при комнатной температуре ( $\sigma \sim 30 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ). С другой стороны, можно предположить, что с понижением температуры в этих кристаллах существует большая степень свободы для значительного синхронного укорочения межмолекулярных расстояний и сильное падение сопротивления связано, по-видимому, именно с хорошей сжимаемостью кристаллов.

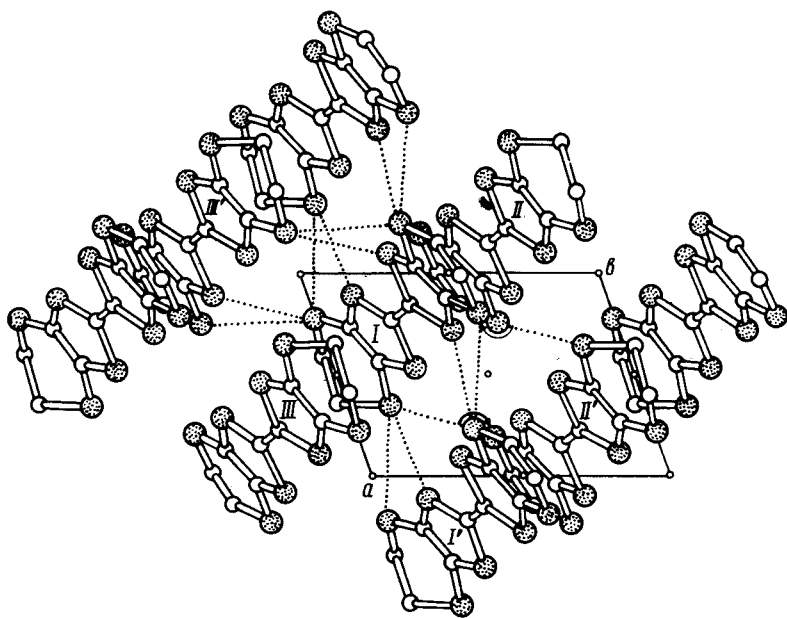


Рис. 3. Проекция слоя катион-радикалов BEDT-TTF вдоль направления  $c$ . Операции симметрии для I, II, III - см. рис. 1, для других: I' ( $1 + x, y, z$ ), II' ( $1 - x, 1 - y, 1 - z$ ), III' ( $\bar{x}, \bar{y}, 1 - z$ )

Авторы искренне признательны В.К.Бельскому и В.Е.Заводнику за полученные экспериментальные данные на дифрактометре, а Г.М.Михайловой за помощь в оформлении статьи.

### Литература

1. Ягубский Э.Б., Щеголев И.Ф., Лаухин В.Н., Кононович П.А., Карцовник М.В., Зварыкина А.В., Бура - вов Л.И. Письма в ЖЭТФ, 1983, 38,
2. Parkin S.S., Engler E.M., Schumaker R.R., Lagier R., Lee V. Y., Scott J.C., Greene R.L. Phys. Rev.Lett., 1983, 50, 270.
3. Kobayashi H., Kato R., Mori T., Kobayashi A., Sasaki Y., Saito G., Inokuchi H. Chemistry Lett., (in press).
4. Saito G., Enoki T., Toriumi K., Inokuchi H. Solid State Comm., 1982, 42, 557.
5. Shibaeva R.P. In: "Extended Linear Chain Compounds", Ed. J. S. Miller, Plenum Press, N. Y., 1982, p. 437-467.
6. Лаухин В.Н., Щеголев И.Ф. Известия АН Латв. ССР, сер. физ., 1981, 6, 78.

Отделение института  
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
31 октября 1983г.