

СТРУКТУРА, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НОВОГО ХОРОШОПРОВОДЯЩЕГО КОМПЛЕКСА $(\text{TTT})^+(\text{TCNQ})_2^-$

*Л.И.Буравов, О.Н.Еременко, Р.Б.Любовский,
Л.П.Розенберг, М.Л.Хидекель, Р.П.Шibaева,
И.Ф.Щеголев, Э.Б.Ягубский*

В комплексе $(\text{TTT})(\text{TCNQ})_2$ содержится два типа проводящих цепочек – катионная и анионная. Проводимость комплекса имеет металлический характер до 90°K , после чего быстро падает. Температурная зависимость восприимчивости свидетельствует о переходе в состояние диамагнитного диэлектрика при $55 - 60^\circ\text{K}$.

1. Соединения, в которых одновременно содержатся проводящие цепочки разного типа (например, катион- и анион-радикальные) представляют большой интерес ввиду появляющихся новых возможностей стабилизации одномерного металлического состояния и устранения влияния дефектов. Первые представители такого типа соединений – ион-радикальные соли тетрацианохинодимертана (TCNQ) с катион-радикалом тетрагидротетрацена (TTT) были описаны в [1]. Здесь мы хотим представить данные о структуре комплекса $(\text{TTT})^+(\text{TCNQ})_2^-$ и о его электрических и магнитных свойствах.

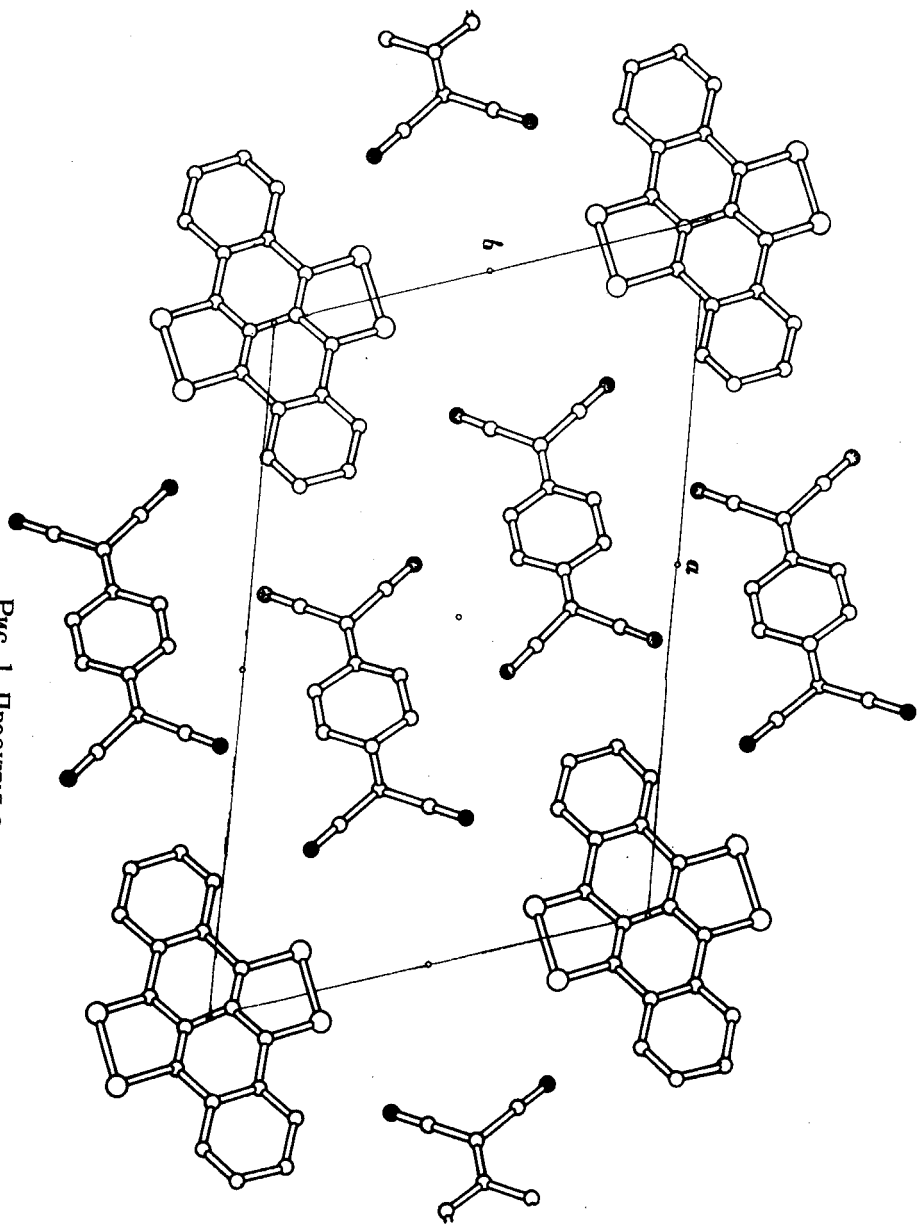
2. Кристаллы комплекса (темнофиолетовые иглы длиной $\sim 3 + 6 \text{ м.м}$) получались при охлаждении реакционной смеси, содержащей раствор TTT и TCNQ в хлорбензоле или нитробензоле. Охлаждение велось со скоростью $\sim 1^\circ$ в час от 50 до 20°C . Реакция проводилась в кварцевой посуде в атмосфере аргона. Исходный TCNQ очищался трехкратной перекристаллизацией из ацетонитрила и двойной вакуумной возгонкой в кварцевом сублиматоре, исходный TTT – двойной вакуумной возгонкой. По данным ЭПР содержание парамагнитных примесей после очистки не превышало $0,01\%$ в TCNQ и $0,2\%$ в TTT .

По данным элементного анализа в состав комплекса входит некоторое количество растворителя, которое меняется от синтеза к синтезу и, видимо, от кристалла к кристаллу. По этой причине большинство кристаллов оказываются сильно разупорядоченными, и только некоторые из них пригодны для рентгеновского эксперимента. Определение структуры на таких кристаллах не показало присутствия в них растворителя.

3. Основные кристаллографические данные комплекса: $a = 19,152$, $b = 12,972$, $c = 3,754 \text{ \AA}$; $\alpha = 88^\circ 28'$, $\beta = 91^\circ 43'$, $\gamma = 71^\circ 44'$; $V = 901,23 \text{ \AA}^3$; $Z = 1$; $d_{\text{выч}} = 1,41 \text{ г/см}^3$; пространственная группа $P1$. Структура определена из анализа трехмерной функции Патерсона и уточнена методом наименьших квадратов в изотропном приближении до $R = 0,125$ (1686 отражений, дифрактометр ДАР-УМ).

Характерным для структуры является наличие изолированных катионных и анионных стопок, идущих вдоль оси c (рис. 1). Межплоскостные

Рис. 1. Проекция структуры вдоль оси c



расстояния TCNQ – TCNQ и TTT – TTT равны соответственно 3,18 и 3,52 Å. Угол между нормальными к плоскостям молекул TCNQ и TTT составляет 15°. Молекулы TCNQ в стопке перекрываются так же, как и во всех хорошо проводящих комплексах TCNQ. Перекрывание молекул TTT происходит со сдвигом на половину межатомного расстояния S – S, равного 2,083 Å.

4. Температурный ход проводимости постоянного тока сильно различен у разных кристаллов, и даже на одном монокристалле измерения большей частью не удается воспроизвести из-за склонности кристаллов к растрескиванию при охлаждении. Поэтому мы приводим только результаты измерений проводимости бесконтактным методом на частоте 10^{10} иц, которые проводились в интервале температур 4,2 – 300°K на установке [2].

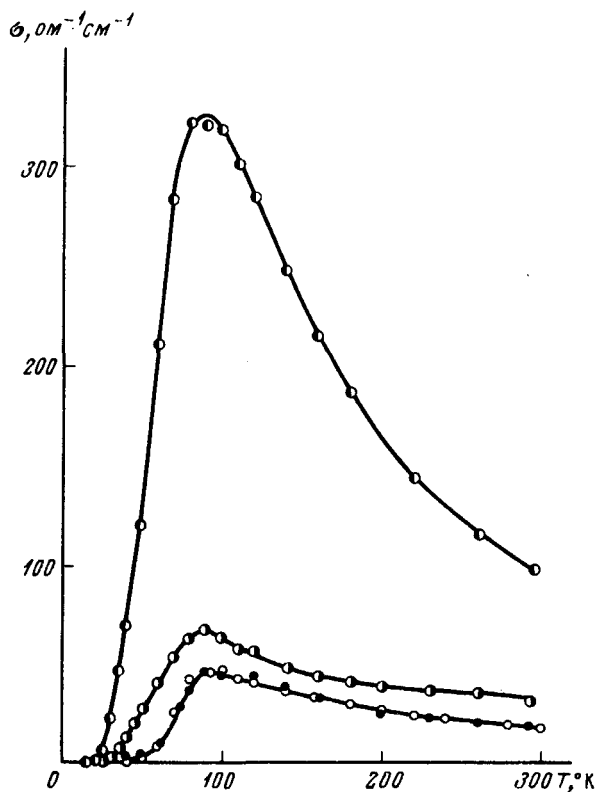


Рис. 2. Температурные зависимости СВЧ проводимости четырех различных кристаллов комплекса TTT TCNQ₂

На рис. 2 приведена температурная зависимость СВЧ проводимости в направлении оси *c* для четырех из девятнадцати изученных кристаллов комплекса. Характерной особенностью кривых является наличие максимума при 90°K. Отношение $\sigma_{max}/\sigma_{ком}$ меняется от кристалла к кристаллу в пределах от 2 до 3,5, величина комнатной проводимости – от 20 до 160 ом⁻¹·см⁻¹, величина диэлектрической постоянной при 4,2°K – от 300 до 1800.

5. Статическая магнитная восприимчивость измерялась по методу Фарадея в интервале температур 1,5 – 360 °К в полях от 0,5 до 9 кэ. Концентрация ферромагнитных примесей в образцах, оцененная из анализа зависимости χ от $1/H$, не превышала 10^{-6} в пересчете на железо. В области температур 1,5 – 25 °К восприимчивость прекрасно описывается законом Кюри с постоянной, соответствующей содержанию от 2 до 4% локализованных спинов с $S = 1/2$. Столь большая и меняющаяся от синтеза к синтезу концентрация локализованных спинов связана, очевидно, со спецификой внедрения молекул растворителя в решетку комплекса.

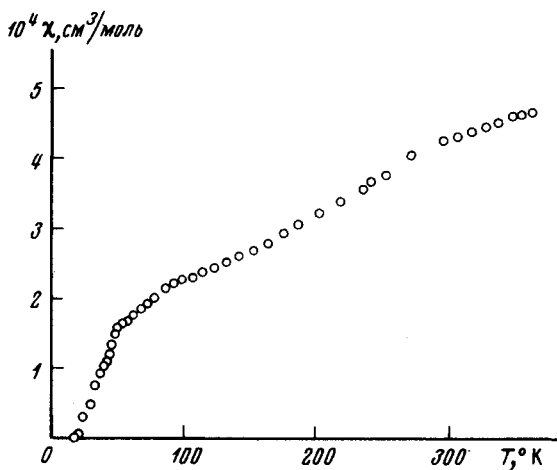


Рис. 3. Температурная зависимость парамагнитной восприимчивости

На рис. 3 представлена температурная зависимость парамагнитной восприимчивости комплекса, полученная после вычитания примесного вклада. При высоких температурах χ стремится к постоянному значению $4,7 \cdot 10^{-4}$ см³/моль. При понижении температуры она сначала монотонно падает, а после 55 – 60 °К быстро исчезает.

6. В настоящее время самым существенным вопросом, возникающим при создании квазиодномерных металлических систем, является проблема стабилизации высокотемпературного металлического состояния. Известный интерес в этом отношении представляют соединения, содержащие в своем составе проводящие цепочки разного типа. Можно думать, что возникающее при этом усложнение зонной структуры будет в какой-то мере способствовать ослаблению различного рода неустойчивостей.

Изученный комплекс как раз относится к этому типу вместе с известным комплексом (TTF) (TCNQ) [3, 4]. Различие между ними заключается в том, что исходные одномерные зоны цепочек TCNQ заполнены в них по-разному: на $1/4$ в (TTT)(TCNQ)₂ и на $1/2$ в (TTF) (TCNQ). Однако поведение комплексов имеет много общего. Так же, как и (TTF) (TCNQ), комплекс (TTT) (TCNQ)₂ переходит в состояние диамагнитного диэлектрика при 55 – 60 °К, только максимум проводимости оказывается здесь не столь значительным и возникает при несколько

более высокой температуре. Это последнее обстоятельство может быть, впрочем, связано с влиянием разупорядоченности, возникающей из-за внедрения молекул растворителя в решетку комплекса.

Выражаем благодарность Д.Н.Федутину за измерения ЭПР и В.И.Пonomареву за помощь в рентгеновском эксперименте.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
2 августа 1974 г.

Литература

- [1] О.Н.Еременко, М.Л.Хидекель, Д.Н.Федутин, Э.Б.Ягубский. Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, стр. 984.
 - [2] Л.И.Буравов, И.Ф.Щеголев, ПТЭ, №2, 171, 1971.
 - [3] D. O. Ferraris et al. JACS, 95, 948, 1973.
 - [4] L. V. Coleman et. al. Solid State Comm., 12, 112, 1973.
-