

ХАРКІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

На правах рукопису

СТАРДУБ ВОЛОДИМИР ОЛЕКСАНДРОВИЧ

ВИСЬКОАНІЗОТРОПНІ МОЛЕКУЛЯРНІ ТВЕРДІ ТІЛА
НА ОСНОВІ КОМПЛЕКСІВ З ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДУ, ІОН-РАДИКАЛЬНИХ СОЛЕЙ
ТА КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК

02.00.04 - фізична хімія

Автореферат дисертації
на здобуття наукового ступеня
доктора хімічних наук

Харків - 1994



00778708 (.)

Дисертація в рукописі

Робота виконана в Харківському державному університеті імені С.П. Корюківського

Офіційні опоненти:

доктор фізико-математичних наук,
професор Кошкін Володимир Мусійович
(ХПІ, м.Харків)доктор хімічних наук,
зам.директора Інституту
монокристалів АНУ
Крайнов Ігор Павлович
м.Харків)доктор хімічних наук,
зав.лаб. Інституту хім.фізики РАН
Ягубський Едуард Борисович
(Чорноголовка Московської обл.)

Провідна організація:

Інститут фізики напівпровідників АНУ,
м.КиївЗахист відбудеться 23 серпня 1994 р. о 14 год.
на засіданні спеціалізованої ради Д 053.06.06 при
Харківському державному університеті (310077, м. Харків-77,
пл. Свободи, 4, ауд. VII-80).З дисертацією можна ознайомитись у Центральній науковій
бібліотеці ХДУ.Автореферат розісланий 29 мая 1994 р.ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН УкраїниВчений секретар
спеціалізованої вченої ради

ЛС

Слета Л.О.

AB - 30.448

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Проблема створення нових високоанізотропних матеріалів для мікроелектроніки – одна з центральних проблем фізики та хімії твердого тіла. Відкриття на початку 70-х років органічних металів, а потім і надпровідників привело до справжньої революції у цих галузях знання. Унікальні особливості нових матеріалів тісно пов'язані з їх структурною анізотропією, що веде до анізотропії електричних, магнітних, оптичних, механічних, а також хімічних характеристик. Обширні експериментальні дослідження таких матеріалів привели до відкриття нових фізико-хімічних властивостей та кооперативних феноменів. Для їх інтерпретації потрібен розвиток нових теоретичних уявлень, що привело останнім часом до виникнення фізики та хімії низько-розмірних систем – квазіодновимірних та квазідвовимірних. Це вимагає розробки нових теоретичних концепцій у чисто синтетичному аспекті – розробки стратегії синтезу синтетичних напівпровідників, металів та надпровідників шляхом всебічного дослідження новосинтезованих, а також відомих об'єктів з використанням фізичних та фізико-хімічних вимірювань, а також теоретичних розрахунків.

Мета та задачі дослідження. Основна мета роботи – пошук загальних закономірностей та явищ, що виникають з високої анізотропії та з особливостей електронного спектру широкого набору хімічних об'єктів – від чисто органічних до металоксидних керамічних. Встановлення таких закономірностей створить можливість направленої синтезу високоанізотропних молекулярних твердих тіл з заданими фізичними характеристиками. В зв'язку з цим у роботі були вирішені такі конкретні задачі:

1) синтез комплексів з переносом заряду (КПЗ), іон-радикальних солей (IPC), металорганічних, координаційних та неорганічних сполук з високою анізотропією,

2) дослідження їх кристалічної структури та електронної будови,

3) дослідження їх електрофізичних та магнітних властивостей в широкому інтервалі температур,

4) встановлення зв'язку оптичних, електрофізичних та

магнітних характеристик із структурою та електронною будовою,

б) розробка стратегії та конкретних методів синтезу нових перспективних високоанізотропних об'єктів;

в) розробка практичних рекомендацій з використання отриманих матеріалів в молекулярній електроніці.

Наукова новизна.

Виявлено явище, незалежне від природи високоанізотропної речовини - прояв в ІЧ спектрах особливостей, обумовлених електрон-фононою взаємодією. Умовою його є наявність вузької зони у спектрі збуджень, або металевий характер провідності.

Показано, що по ІЧ спектрам можна судити про електрофізичні властивості речовин. Запропоновано метод визначення енергій активзації провідності з оптичних вимірів.

Встановлено наявність загальних закономірностей в зміні магнітних властивостей високоанізотропних речовин, що зумовлено змішаною валентністю та наявністю вузьких зон.

На основі аналізу структурних, магнітних, оптичних та електрофізичних властивостей ізотритіондітіолатів перехідних металів (головн. чиним, вперше синтезованих), сформульовані загальні закономірності в зміні їх властивостей в залежності від природи зовнішньосферного катіона та ступеня окислення.

На основі розвинутих у роботі уявлень розроблено загальний метод синтезу ізотритіондітіолатів з будь-яким зовнішньосферним катіоном та з високим (> 90 %) виходом. Достоїнство методу ілюстровано вперше здійсненим синтезом ізотритіондітіолатонікелатів літію та натрію. Виявлено самодовільне окислення літійових солей киснем повітря, що веде до перетворення діелектрик-метал.

Розроблено стратегію синтезу нових перспективних органічних донорів, принципово здатних до утворення квазітривимірних провідних систем. Останнє важливе для стабілізації провідного стану. Завдяки розвинутому підходу вперше здійснений синтез нових сульфідів вуглецю - C_6S_{12} і C_3S_8 , напівпродуктів у синтезі безводневих тетрагіофульваленів.

При хімічному та електрохімічному синтезі азидних та азидо-металатних солей ET виявлено нову в хімії гетероциклів реакцію втиснення азоту по зв'язку C-S, що веде до розширення

гетероциклу від п'ятичленного до шестичленного. Ця реакція може бути застосована для синтезу нових сіркавостних сполук.

Розроблено загальні принципи синтезу плавких провідних органічних сполук на основі солей TCNQ . Плодотворність розвинутого підходу ілюстровано синтезом провідних органічних матеріалів з рекордно низькою температурою плавлення - 80°C . З використанням отриманих матеріалів вперше розв'язано важливу для теорії низьковимірних провідних систем проблему зв'язку їх електрофізичних властивостей у твердій та рідкій фазах. Отримані результати дають можливість зробити висновок про імовірність існування провідної рідкокристалічної фази. Показана можливість виробництва на основі отриманих у роботі плавких провідних солей електролітичних конденсаторів нового типу.

Ефективність розвинутого у роботі підходу проілюстровано придатністю його до ВТНП - шляхом хімічної модифікації, що збільшує ступінь окислення міді у ВТНП $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, досягнуто збільшення T_c на 12 К. Цей же захід є ефективним і в застосуванні до халькогенідних аналогів ВТНП, де створення змішаної валентності міді дає можливість широкої зміни електрофізичних властивостей - від діелектричних до металевих.

Практична значущість роботи. Розроблені методи синтезу КРС можуть бути використані для отримання нових органічних металів як у розчині, так і у газовій фазі; розроблені методи синтезу безводневих фульваленів можуть бути використані для синтезу нових органічних надпровідників "квазітривимірної" будови; розвинутий у роботі підхід дає можливість широкого застосування органічних провідників - виробництва електролітичних конденсаторів, виробів електронної техніки з провідних розплавів; проведені дослідження відкривають нові можливості що до створення ВТНП з високими критичними параметрами.

Автор захищає:

Принципи створення нових, "квазітривимірних" органічних металів на основі безводневих фульваленів загальної формули $\text{O}_6^{\text{S}}\text{B}+2x$.

Висновок про спектральне проявлення електрон-фононої взаємодії в низьковимірних провідних сполуках змішаної валентності та про зв'язок оптичних і електрофізичних характеристик.

Положення про закономірну зміну магнітних властивостей, низьковимірних сполук та їх зв'язок з структурою та електронною будовою. Принципи створення електролітичних конденсаторів нового типу.

Загальні принципи синтезу нових типів високоанізотропних молекулярних твердих тіл, у тому числі, ВТНП та їх аналогів.

Положення про закономірне збільшення електропровідності ізотритіондитіолатометалатів із зменшенням розмірів зовнішньо-сферного катіону та ростом ступеня окиснення.

Метод синтезу ізотритіондитіолатометалатів з будь-яким зовнішньо-сферним катіоном.

Виявлення реакції втиснення азоту у молекулу тетратіофульвалену.

Метод створення високопровідних органічних матеріалів з температурами плавлення від 80 до 200 С.

Висновок про можливість нового - провідного - рідкокристалічного стану у розплавах солей $TCNQ$.

Публікації та апробація роботи. Основні результати опубліковані у 42 роботах та доповідались на III Всесоюзній нараді з КПЗ та ІРС (КОМИС-III) (1976, Рига), II Всесоюзній конференції з фазових переходів метал-діелектрик (1977, Львів); Всесоюзній конференції з фізики магнітних явищ (1977, Донецьк); VII Всерадянській нараді з квантової хімії (1978, Новосибірськ); 21 Всесоюзній нараді з фізики низьких температур (1979, Москва); IX Міжнародному симпозиумі з хімії органічних сполук сірки (1980, Рига); XIII Українській конференції з фізичної хімії (1980, Одеса); VII Всесоюзній нараді з фізичних та математичних методів в координаційній хімії (1980, Кишинів); XII Всесоюзній нараді з конформаційних рівноваг (1980, Алма-Ата); 22 Всесоюзній нараді з фізики низьких температур (1980, Харків); КОМИС-5 (1981, Чорноголовка); I Всесоюзній конференції з квантової хімії твердого тіла (1982, Ленінград); Міжнародному колоквиумі з фізики та хімії органічних металів (1982, Савоя, Франція); III Всесоюзній конференції з хімії азотистих гетероциклів (1983, Ростов-на-Дону); КОМИС-VI (1984, Чорноголовка); XII Всесоюзній нараді з органічних напівпровідників (1984, Агверан); V Всесоюзній нараді з хімії неводних розчинів неорганічних та комплексних сполук (1985,

Ростов-на-Дону); IX Всесоюзній нараді з квантової хімії (1985, Івано-Франківськ); XII Українській конференції з неорганічної хімії (1986, Ужгород); XV Українській конференції з органічної хімії (1986, Ужгород); 10 Міжвузівському семінарі з органічних напівпровідників (1986, Горький); Другому Всесоюзному симпозиуму "Неоднородні електронні стани" (1987, Новосибірськ); XVI Всесоюзній Чугаєвській нараді з хімії комплексних сполук (1987, Красноярськ); XI Міжвузівському семінарі з органічних напівпровідників (1987, Горький); Міжнародній конференції "Електроніка органічних матеріалів" (1987, Ташкент); 9 Всесоюзній нараді "Фізичні та математичні методи у координаційній хімії" (1987, Новосибірськ); II Всесоюзній школі з фізики та хімії пористих та шаруватих кристалічних структур (1989, Харків); 12 Міжвузівським семінарі з органічних напівпровідників (1988, Горький); КОМІС-VII (1988, Чорноголовка); 13 Міжвузівським семінарі з органічних напівпровідників (1989, Горький); 15 Всесоюзній нараді з рентгеновської та електронної спектроскопії (1988, Ленінград); 12 Всесоюзній нараді "Застосування коливальних спектрів в дослідженні неорганічних та координаційних сполук" (1989, Мінськ); 12 Всесоюзній нараді з електрохімії органічних сполук (1990, Караганда); Всесоюзній конференції "Електроніка органічних матеріалів" (1990, Домбай); 14 Міжвузівському семінарі з органічних напівпровідників (1990, Горький); Міжнародній конференції "Високотемпературна надпровідність та локалізаційні явища" (1991, Москва); 2 Всесоюзній конференції з ВТНП (1989, Київ); 29 Всесоюзній нараді з фізики низьких температур (1992, Казань); 15 Міжвузівському семінарі з органічних напівпровідників (1992, Нижній Новгород).

З теми дисертації одержано 5 авторських свідоцтв.

Особистий внесок автора визначається об'єктивним та підставним завдань дослідної програми, керівництвом та безпосередньою участю у синтезі усіх описаних в дисертації сполук, інтерпретації отриманих даних та теоретичних розрахунків та встановленням кореляцій між ними.

Структура та об'єм роботи. Дисертація складається з вступу, короткого огляду літератури, 5 розділів, експериментальної частини, висновків та бібліографії. Загальний об'єм 287 сторі-

нок, у тому числі 27 таблиць, 84 малюнка, список цитованої літератури в 402 найменувань.

ЗМІСТ РОБОТИ

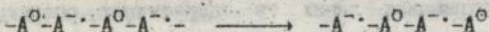
У Вступі обґрунтовано актуальність теми дослідження, сформульовані основні завдання роботи.

У першому розділі дається короткий огляд літератури, у якому розглянуті найважливіші поняття, пов'язані з темою дисертації. Розглянуто особливості кристалічної будови високованізотропних молекулярних твердих тіл, з яких виникає анізотропія транспортних, оптичних та магнітних властивостей. Аналізуються нові, специфічні для обговорюваних сполук явища - фазові переходи метал-діелектрик, метал-надпровідник, переходи у стани з хвилями зарядової та спінової густини, оптичні прояви електрон-фононої взаємодії, а також питання стійкості металевого стану низьковимірних систем.

У другому розділі викладено результати дослідження, в основному, вперше синтезованих у роботі молекулярних комплексів (КПЗ) на основі тетраціофульвалену, тетрафеніл- та октаметилен-тетраціофульвалену (ТТФ, Ph_4TTF , OMTTF , відповідно), тетраціотетрацену та тетраселенотетрацену (ТТТ, TSeT), тетрафенілдіпіранілідену (Ph_4DP).

Для комплексу ТТФ-РМДА нами була визначена кристалічна та молекулярна структура; при цьому вперше було виявлено новий для ТТФ та його похідних стрічковий тип пакування, у якому молекули ТТФ упаковані за типом "side to side". Такий тип пакування властивий більшості надпровідних солей ВЕДР-ТТФ (чи ЕТ).

Комплекси ТТТ з тетрахлор- чи тетрабромдіфенохінонами (ТХДQ) мають склад $\text{TTF}(\text{TXDQ})_2$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$); TSeT - склад $(\text{TSeT})_2(\text{TXDQ})_3$. ІЧ спектроскопічне дослідження дає можливість віднести КПЗ ТТТ до ІРС: $(\text{TTF})^+(\text{TXDQ})_2^-$. Така будова має свою основу змішану валентність ТХДQ та створює можливість електропровідності за естафетним механізмом:



Цьому відповідає висока електропровідність таблетованих з'єднань солей $10^{-1} - 10^{-2} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ та низькі енергії активації (E_a) $\approx 0.14 - 0.20 \text{ еВ}$.

Заміна сірки на селен збільшує здатність до поляризації як молекули, так і катіон-радикала. Це знижує кулонівське одноуздове відштовхування і, таким чином, повинно привести до зростання електропровідності. Комплекси $(TSeT)_2(TCDQ)_3$ містять, як це випливає з ІЧ спектрів, як аніон-радикали, так і молекули $TXDQ$. Крім того, в їх ІЧ спектрах спостерігається також безперервне поглинання, що починається від 730 см^{-1} у спектрі $(TSeT)_2(TCDQ)_3$ та від 800 см^{-1} у спектрі $(TSeT)_2(TBDQ)_3$. Ми віднесли його до збудження електронів валентної зони у зону провідності. Це відповідає енергії активації провідності 0.090 та 0.099 еВ, відповідно. З електрофізичних вимірів одержано E_g 0.116 и 0.148 еВ, відповідно, що добре увгоджується з ІЧ спектроскопічними даними. Слід підкреслити, що спектроскопічне значення E_g ми вважаємо більш вірогідними, тому що електрофізичні значення включають вклади від міжзернинних контактів, залежать від тиску та умов пресування, контактів.

Вивчення КПЗ похідного TTF - тетрафеніл-TTF (Ph_4TTF) привело нас до виявлення КПЗ $(Ph_4TTF)I_5$, стан йоду у якому не вдалося ідентифікувати з жодною з відомих його форм. При рентгеноструктурному аналізі комплексу ми виявили нову - сітчасту форму йоду в йоду. У сітці віддалення I-I помітно альтернують, що дозволяє виділити в них "атоми" та "молекули". Сітки розподілені молекулами донора, так що міжшлюшинна відстань - 0.8984 нм - більше, ніж вдвічі перевищує суму ван-дер-Ваальсових радіусів. Виявлена нами форма йоду відрізняється також від сітчастої форми, знайденої у кристалах солі $N(CH_3)_4I_5$, що складається з квадратних комірок з відстаннями I-I 0.281 нм и 0.317 нм , відповідно. Наочно зіставлення найбільш близьких форм йоду видно зі схеми:

Речовина	r_{I-I}^1 , нм	r_{I-I}^2 , нм	\bar{r}_{I-I} , нм
I_2	0.272	0.350	0.311
$(Ph_4TTF)I_5$	x 0.277	0.368	0.322
	y 0.282	0.344	0.313
$N(CH_3)_4I_5$	0.281	0.317	0.299

Із схеми видно, що густина пакування атомів йоду у комплексі $(Ph_4TTF)I_5$ вдовж осі у близька до такої ж у кристали-

чності I_2 , а вздовж осі x вона більш пухка та помітно менше, ніж у $N(CH_3)_4I_5$. Це дозволяє говорити про виявлення нами нової форми йоду, що складається з асиметричних сіток, утворених альтернованими ланцюгами йоду, що перетинаються, тим більш, що величина ПЗ у комплексі $q < 0.2 e$.

Комплекси ОМТТФ. ОМТТФ (октаметилентетратисфульвален) у електронному відношенні є аналогом ТМТТФ (близькі енергії іонізації), у структурному BEDT-ТТФ, на основі якого у останній час отримані органічні надпровідники з рекордними T_0 . До початку нашої роботи можливості застосування ОМТТФ для синтезу органічних металів були ще невідомі. Тому нами були синтезовані ІРС ОМТТФ (розділ 3) та КПЗ з I_2 .

Склад цих комплексів - $(OMTTF)I_n$, $n = 3.0, 3.5, 6.66$. РЕ спектри вдалося одержати лише для КПЗ з $n = 3.5$. Аналіз отриманих даних дозволяє приписати цьому КПЗ іон-радикальну будову $(OMTTF)_2^+ \cdot I_7^-$. Така будова може бути причиною високої електропровідності, як у більшості солей типу $D_2^+ X^-$. Однак, вимірювання σ цього не підтверджує - σ_{RT} усіх трьох комплексів не перевищує $2 \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, що, напевно, пов'язано з особливостями молекулярної структури ОМТТФ, що перешкоджають утворенню скорочених міжмолекулярних контактів $S \dots S$.

Комплекси тетрафенілдіпіранілідену - Ph_4DP . Ph_4DP - електронний аналог ТТФ та його похідних, потенціали окислення якого (ϵ_1 та ϵ_2) на 0.3-0.4 В менше, ніж у ТТФ. Це означає, що донорні властивості Ph_4DP виражені навіть сильніше, ніж у ТТФ. Можна через це вважати легку схильність до утворення КРС, у яких $q < 1$.

Нами були вперше синтезовані та вивчені КПЗ Ph_4DP з ТХДQ та I_2 . З ТСДQ та ТВДQ виділені КПЗ складу $(Ph_4DP)_2TXDQ$. Електронну будову їх вивчали як у кристалічному стані, так і у розчині. Були застосовані методи ІЧ та УФ спектроскопії. Для інтерпретації УФ спектрів були виконані квантовохімічні розрахунки; вони були також використані при інтерпретації ІЧ спектрів. У таблиці 1 наведено енергії перших чотирьох електронних переходів, їх поляризація M , числа локалізації переходів l_p на фрагментах - діпіраніліденовому та фенільних, а також компоненти α тензорів π -електронної здатності до поляризації.

Для визначення величини ПЗ за ІЧ спектрами ми використали

Таблиця 1.

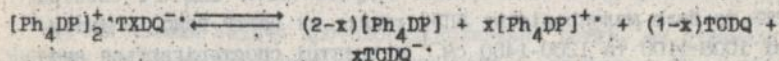
Ph ₄ DP					
λ_1 , нм	M_x	M_y	l'_p	α_{xx}	α_{yy} (10^{-3} нм ³)
450	2.61	—	0.51		
342	0.96	—	0.44		
406	—	0.87	0.77	114.7	56.0
282	—	1.71	0.61		
Ph ₄ DP ⁺					
766	1.82	—	0.86		
405	1.07	—	0.80		
491	—	1.46	0.78	109.3	65.0
523	—	0.86	0.62		

виявлену нами залежність частоти $\nu(C=O)$ коливань ендощиклічного зв'язку C=O від ступеня окиснення Ph₄DP. Ця залежність описується виразом:

$$\nu = 1661 - 42q \quad (1)$$

та непогано описує експериментальні значення при $q = 0, +0.5, +1, +1.67$. Таким чином ми визначили величину ПЗ у комплексах $[\text{Ph}_4\text{DP}]_2\text{TXDQ}$, що дорівнює $+0.5$ для Ph₄DP та -1 для TQDQ, тобто ці комплекси — це IPC.

За допомогою електронної спектроскопії ми визначили стан цих комплексів у розчині. Звичайно при переході у розчин величина ПЗ різко зменшується. Наприклад, для TTF-TQDQ вона змінюється від 0.59 е у кристалі до 0.06 е у розчині. Ми вивчали реакцію:



де x - величина ПЗ у розчині. Для визначення x ми застосували відношення оптичної густини КПЗ та ІРС $\text{Ph}_4\text{DP}^+\text{Cl}^-$ в області 750 нм для ізомоларних розчинів та отримали $x = 0.94$ е. Таким чином, Ph_4DP різко відрізняється від ізоелектронних аналогів більшою стійкістю катіон-радикалів у розчині. Причина цього може полягати у тому, що, як випливає з наших розрахунків, позитивний заряд в Ph_4DP^+ делокалізований по усім атомам рівномірно і різких змін електронної густини при іонізації не виникає.

Друга відмінність виявляється в більшій схильності до окислення ніж у ТТФ та його похідних. Виділені комплекси з I_2 мають склад $[\text{Ph}_4\text{DP}]\text{I}_{2.64}(\text{CH}_3\text{CN})_{1.42}$ та $[\text{Ph}_4\text{DP}]\text{I}_{4.61}(\text{CH}_3\text{CN})_{0.5}$. Застосування залежності (3) дає для обох комплексів величину ПЗ, рівну +1.3 е. Отже, у кристалах цих КПЗ містяться як катіони, так і дикатіони. Тому можна вважати, що йод міститься у них в двох формах та формули записати як:

$[\text{Ph}_4\text{DP}]^{+1.3}(\text{I}^-)_{0.63}(\text{I}_2)_{0.67}(\text{CH}_3\text{CN})_{1.42}$ та
 $[\text{Ph}_4\text{DP}]^{+1.3}(\text{I}_3^-)_{0.95}(\text{I}_5^-)_{0.35}(\text{CH}_3\text{CN})_{0.5}$. Дві форми йоду виявлені також і у КПЗ Ph_4DTP у роботі Любовської Р.Н. та Хідекея М.Л.

Третій розділ присвячений результатам дослідження синтезованих у роботі катіон-радикальних солей (КРС) на основі дібензтетрагіофульвалену (ДВТТФ), Ph_4TTF , тетраметил-ТТФ (ТМТТФ), ОМТТФ та Ph_4DP . Детально обговорюється вперше виявлений автором для КРС прояв електрон-фононної взаємодії (ЕФВ) у ІЧ спектрах провідних КРС.

В 1977 р. нами була отримана перша КРС ДВТТФ складу $\text{DVTTF}(\text{BF}_4)_{1.0}$, електропровідність таблетованих зразків якої $\sigma_{\text{RT}} = 0.4 \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, а нижче 180 К різко зменшується за активаційним законом:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp(-E/2kT) \quad (2)$$

з $E = 0.09$ еВ, що можна інтерпретувати як перехід метал-діелектрик.

ІЧ спектр цієї солі різко відрізняється від ІЧ спектра ДВТТФ та його малопровідних КПЗ, таких, як ДВТТФ-ТОНQ. В інтервалі 1000-1100 та 1200-1450 см^{-1} у спектрі спостерігаються аномерно інтенсивні, широкі ($\Delta\nu \approx 100 \text{ см}^{-1}$) смуги поглинання,

відсутні у ІЧ, але наявні у КР спектрі ДВТТФ. Згідно з теоретичними роботами Фано, Райса, Горькова та інш. цей феномен є наслідком резонансу Фано та пов'язаний з взаємодією електронів провідності з внутрішньомолекулярними коливаннями (ВМК) симетрії A_g , забороненими у ІЧ спектрах правилами відбору. Завдяки ЕФВ вони проявляються у ІЧ спектрах у вигляді електронно-коливальних резонансів або антирезонансів на тлі електронного континууму.

У нашій роботі аналогічне явище одержало витлумачення на основі теорії Райса, у якій ми розглянули взаємодію ВМК ДВТТФ з дірками провідності. Розрахунки були виконані на основі гамільтоніана:

$$H = \sum_{\gamma} E_{\gamma}(0) c_{\gamma}^{\dagger} c_{\gamma} + \sum_i h\nu_i (b_i^{\dagger} b_i + 1/2) + (2^{-1/2}) \sum_{\gamma i} g_{\gamma i} c_{\gamma}^{\dagger} (b_i^{\dagger} + b_i) \quad (3)$$

В (3) c_{γ}^{\dagger} та b_i^{\dagger} , відповідно, оператори народжування електронного стану з енергією $E_{\gamma}(0)$ та фонона з частотою ω_i ; c_{γ} та b_i - відповідно, оператори знищення; $g_{\gamma i}$ - константи ЕФВ. Ми провели розрахунки констант ЕФВ для ВЗМО ДВТТФ, тобто, $g_{\text{ВЗМО}, i}$.

Для цього був виконаний розрахунок частот та форм плоских нормальних коливань ДВТТФ. 72-вимірне звідне зображення групи D_{2h} у базисі нормальних координат розкладається у пряму суму незвідних зображень (НЗ) таким чином:

$$\Gamma_{72} = 13A_g + 12B_{1g} + 6B_{2g} + 5B_{3g} + 6A_u + 6B_{1u} + 12B_{2u} + 12B_{3u} \quad (4)$$

В (4) плоскі коливання відносяться до НЗ B_{2g} , B_{3g} , A_u , B_{1u} , тому вони створюють базис 49-вимірного зображення:

$$\Gamma_{49} = 13A_g + 12B_{1g} + 12B_{2u} + 12B_{3u} \quad (5)$$

Розв'язавши задачу про плоскі коливання ДВТТФ, ми отримали частоти та форми потрібних нам тринадцяти A_g коливань. Два з них пов'язані, в основному, зі зміною довжин зв'язків C-H,

тому не впливають на π -електронні рівні енергії. Для розрахунку 11 бізвимярових констант ЕФВ ми застосовували отриманий нами вираз:

$$\epsilon_{\text{ВЗМО},i} = \frac{\delta E_{\text{ВЗМО}}(Q_i^0)}{h\nu_i} \quad (5)$$

де Q_i^0 - амплітуда ВМК.

Величини $\delta E_{\text{ВЗМО}}(Q_i^0)$ розраховували, надаючи ядрам конфігурацію, що відповідає формі даного коливання. У таблиці (2) приведені розраховані значення констант та енергія полярона $\Delta E_{\text{ВЗМО}} = \sum_i \epsilon_{\text{ВЗМО},i}^2 (h\nu_i)$.

Таблиця 2.

i	$\tilde{\nu}_i, \text{cm}^{-1}$	$\epsilon_{\text{ВЗМО},i}$	i	$\tilde{\nu}_i, \text{cm}^{-1}$	$\epsilon_{\text{ВЗМО},i}$
1	1571	-0.1284	7	989	0.0245
2	1505	0.3966	8	675	0.0956
3	1473	0.1807	9	488	0.3471
4	1310	-0.0369	10	440	-0.2202
5	1288	0.0814	11	177	0.0457
6.	1115	0.0724			

$\Delta E_{\text{ВЗМО}} = 51.3 \text{ мєВ}$

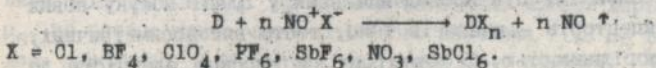
Як видно з таблиці 2, максимальні константи отримані для тих коливань, які відповідають аномаліям у ІЧ спектрах провідних солей. Використовуючи отримані константи, ми оцінили величину T_C у КРС ДВТТГ, у рамках теорії Ямаджі, у якій у явнім вигляді враховано ЕФВ як з акустичними, так і з оптичними фононами. У рамках цієї теорії для T_C ми отримали оцінку: $T_C = 4-5 \text{ К}$. Можна вважати, що надпровідність у солях ДВТТГ малоімовірна, тому що у більшості їх при $T \sim 10^2 \text{ К}$ спостерігається перехід метал-діелектрик.

Аналогічно тетрафтороборату був отриманий перхлорат ДВТТГ(ClO_4) $_{0.75}$ з подібними властивостями. Пряме окислення галогенами дає солі ДВТТГ $^+ \cdot X^-$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$). Відсутність змішаної

валентності у цих солях проявляється як у більш низькій електропровідності ($\sigma_{RT} < 10^{-6} - 10^{-7} \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$), так і у відсутності в ІЧ спектрах фонового поглинання, хоч ЕПВ і проявляється у вигляді наявності A_g -мод.

Використучі нітрат срібла як окислювач, ми отримали КРС $Ag_{0.5}(TMTTF(NO_3))_{1.50}(CN)_{4.3}$. Вона, як показано нами у результаті вимірювань електропровідності, магнітної сприйнятливості та термоерс у інтервалі 300-1.3 К, є синтетичним металом з переходом метал-діелектрик при $T = 96 \text{ К}$. З виміряної величини термоерс при $T > 96 \text{ К}$ ми визначили ступінь окислення TMTTF в +0.55 e, що добре погоджується з оцінкою +0.50 e, одержаною з рентгеноелектронних спектрів. Температурно-незалежна ділянка термоерс вище $T = 96 \text{ К}$ обумовлена ефектами локалізації в сильно скорельованому органічному металі. Фазовий перехід при $T = 96 \text{ К}$ ми однесли до переходів типу порядок-безпорядок, які характерні для солей з нецентросиметричними аніонами.

Нами розроблено також захищений авторським свідоцтвом загальний метод отримання провідних КРС, оснований на використанні солей нітронія:



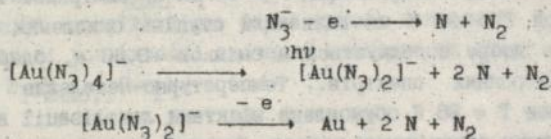
Достоїнство метода полягає в можливості вар'ювання складу, проведення реакції у будь-якому агрегатному стані. Єдиний сторонній продукт - NO - удаляється з сфери реакції продуванням інертного газу. Метод апробований на таких донорах, як DBTTF та Ph_4TTF . Температурна залежність електропровідності таких КРС описується виразом:

$$\sigma(T) = AT^\alpha \exp(-\Delta/T) \quad (7)$$

при цьому для солі $DBTTF(ClO_4)_{0.63}(PhCN)_{0.50}$ щільна відсутня, а α незвичайно велике - 10.9. Природне тлумачення цього феномена можна дати у рамках солітонної моделі провідності, запропонованої Ківельсоном.

Цікавий результат одержаний нами при спробі отримати КРС

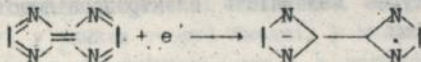
BEDT-TTF, які б містили азид-іон або метал-азидні комплексні іони. Органічні надпровідники на основі BEDT-TTF отримані при застосуванні лінійних аніонів, таких, як I_3^- , $[AuI_2]^-$. Солі з $X = N_3^-$, $[Cu(N_3)_2]^-$, $[Au(N_3)_2]^-$ не відомі. Для синтезу таких солей ми застосовували як хімічні, так і електрохімічні методи. У всіх випадках утворюються кристали нової органічної сполуки - $\Delta^{6,6}$ -біс-(2,3-етилендітіолол-1,4,5-дитіазину). Його утворення можливе за участю атомарного азоту, що утворюється *in situ nascendi* за реакцією:



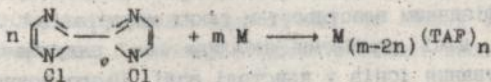
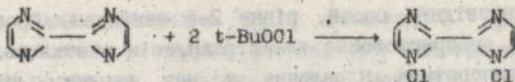
з наступним втисненням азоту по зв'язкам C-S. Ця реакція має безсумнівний інтерес і у практичному, і у теоретичному відношенні та проходить практично кількісно.

У четвертому розділі описані анін-радикальні солі (APC) на основі тетраазофульвалену (TAF) та TSNQ.

Синтез солей TAF був проведений нами у плані пошуку нових органічних акцепторів - аналогів TSNQ, тобто високосиметричних, з високою спорідненістю до електрону, з високою здатністю до поляризації. Не відомий з літератури TAF задовольняє цим вимогам. Його акцепторні властивості пояснюються утворенням 6π -електронної квазіароматичної конфігурації при приєднанні електрона:



Намагання отримати TAF дегідруванням біс-імідазолу успіху не мали. Можливо, TAF такий же нестійкий, як і фульвален, що не існує у вільному стані. Однак нам вдалося розробити метод синтезу його APC, який використовує його акцепторні властивості. Метод ілюструється схемою:



$$n = 1, 2; m = 3, 5.$$

Виділені солі являють собою мілкокристалічні порошки темно-зеленого (прості солі $\text{M}^+(\text{TAF})^-$) або темно-синього кольору (складні солі). В кристалічному стані вони стійкі, у розчині розкладаються. Подібно до солей TONQ, прості солі TAF мають електроопір у 10^2 - 10^3 разів більший, ніж складні.

Цікаві магнітні властивості складної солі $\text{Na}^+(\text{TAF})_2^-$. Магнітна сприйнятливість при кімнатній температурі проявляє незвичайно сильну польову залежність;

$$\chi_{\text{RT}}(\text{H}) = \chi_{\text{RT}}(0) \exp(-KH) \quad (8)$$

де сприйнятливість у нульовому полі $\chi_{\text{RT}}(0) = 1.42 \cdot 10^{-6}$ е.м.о., $K = 0.29 \text{ E}^{-1}$.

Така ж залежність виявлена для синтезованого нами суброданіда міді $\text{Cu}(\text{SON})_{1/3}$. Ефективний магнітний момент дорівнює $1.21 \mu_{\text{B}}$, що значно нижче чисто спінового значення $1.73 \mu_{\text{B}}$ та відповідає приблизно 0.57 спіна на формульну одиницю. Це означає наявність сильної взаємодії спінів, характерної для магнетиків з анізотропною взаємодією. Роботи в цьому напрямку перспективні і повинні бути продовжені.

При дослідженні комплексних солей TONQ нам вдалося отримати провідні матеріали з рекордно низькими температурами плавлення що значно розширює можливості їх застосування. Відомі з літератури аналоги, які використовують при виробництві електролітичних конденсаторів, мають температури плавлення $T_{\text{пл}} > 200 \text{ }^\circ\text{C}$, але при таких температурах стійкість їх розплавів дуже низька. Ми виявили, що запропонована нами міра стійкості - час, за який опір розплава збільшується вдвічі - експоненціально зменшується з ростом температури:

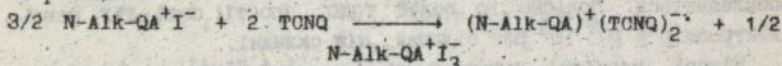
$$\tau_{1/2} = \tau_{1/2}^{(0)} \exp(-\alpha T) \quad (9)$$

де $\tau_{1/2}^{(0)} = 34.23$; $\alpha = 0.07$.

Використовуючи рівняння (9), одержимо $\tau_{1/2}$ для описаних у

літературі провідних солей, рівне 2-5 секунд. Зрозуміло, що безпосереднє використання таких розплавів неможливе. Тому для зниження температури плавлення у них вводять діелектричні домішки, що знижують також в'язкість розплавів. Це, однак, шкодить електрофізичним властивостям таких матеріалів.

Рішення цієї проблеми можливе за рахунок збільшення пористості пакування іонів у кристали солі. Цього можна досягнути втисненням об'ємних замісників або в. катіон, або в молекулу TONQ. Ми реалізували обидві можливості. У першому випадку були використані солі хінальдінія (QA) - N-Alk-QA. Солі синтезували за реакцією:



Електропровідність отриманих солей вимірювали на таблетованих зразках, використовуючи притисні контакти. Для порівняння підкреслимо, що електропровідність монокристалів солі (N-Alk-iso-Qn)(TONQ)₂ (Qn - ізохінолін) $\sigma_{RT} = 0.8 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, що на два порядки вище значення, виміряного на таблетованих зразках. Порівняльні характеристики солей QA и Qn дані у таблиці 3.

Таблиця 3

R	N-R-iso-Qn		N-R-QA	
	$\sigma_{RT} \cdot 10^2 *$	$T_{пл} \text{ } ^\circ\text{C}$	$\sigma_{RT} \cdot 10^2 *$	$T_{пл} \text{ } ^\circ\text{C}$
CH ₃	10	разл.	8.2	183
C ₃ H ₇	8.2	190	7.0	193
iso-C ₃ H ₇	3.3	181	6.0	182
C ₄ H ₉	0.9	196	4.5	170
iso-C ₄ H ₉	5.3	210	10	177
iso-C ₅ H ₁₁	—	—	5.0	180
cyclo-C ₆ H ₁₁	2.3	208	7.5	186
C ₃ H ₅	0.8	185	5.4	185

* - $\text{ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

З таблиці 3 видно, що у практичному відношенні солі хінальдінія більш вигідні, ніж солі ізохінолінія, тому що ускладнення структури катіону дозволяє у ряді випадків знизити $T_{пл}$ на 20-30^oC.

Другий шлях обниження $T_{пл.}$ органічного провідника - втиснення замісника у структуру TCNQ для збільшення пухкості стосів аніон-радикалів, з тією, однак, умовою, щоб їх контакт зберігався. Для цього ми обрали метил-TCNQ (MTCNQ).

Соли MTCNQ отримували аналогічно, їх склад контролювали спектрофотометрично. У таблиці 4 дані отримані значення σ_{RT} та $T_{пл.}$

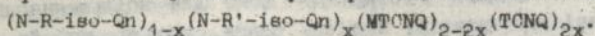
Таблиця 4
Температури плавлення та електропровідність солей
(N-Alk-iso-Qn)(MTCNQ)₂

Alk	$\sigma_{RT} \cdot 10^4 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$	$T_{пл.}, ^\circ\text{C}$
C ₃ H ₇	0.33	105
iso-C ₃ H ₇	1.4	135
C ₄ H ₉	1.4	128
iso-C ₄ H ₉	0.12	145
C ₃ H ₅	6.4	148
o-Cl-C ₆ H ₁₁	0.31	138

Порівняння цих даних з даними таблиці 3 показує, що солі MTCNQ мають температури плавлення на 40-85 °C нижчі, ніж аналогічні солі TCNQ. Їх електропровідність, однак, нижча приблизно на два порядки. У зв'язку з цим виникає ідея використувати для практичних цілей композити солей TCNQ та MTCNQ, оскільки це може дати можливість отримати легкоплавкі матеріали з досить високою електропровідністю. Для цього ми готували суміші солей (N-R-iso-Qn)(TCNQ)₂ та (N-R'-iso-Qn)(MTCNQ)₂. Їх температури плавлення, значення σ_{RT} та періоди напіврозкладу $\tau_{1/2}$ приведені у таблиці 5.

Дані таблиці 5 демонструють перевагу пропонованих матеріалів перед відомими. Композити з невеликим вмістом солі TCNQ зберігають при невеликих x низькі $T_{пл.}$ і мають в той же час помітну електропровідність. Цікаво, що при цьому можуть виникати також різкі евтектики при $x \approx 0.1$, як, наприклад, у системі: (N-C₃H₇-iso-Qn)_{1-x}(N-CH₃-iso-Qn)_x(MTCNQ)_{2-2x}(TCNQ)_{2x}, яка має рекордно низьку $T_{пл.}$ у 80 °C. Для такої суміші $\tau_{1/2}$ перевищує 6 годин.

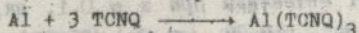
Електро- та теплофізичні характеристики композитів солей



R	R'	x			
		0.1	0.2	0.4	0.5
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	—	105 ^a	109	117
			0.4 ^b	1.4	3.2
			66 ^c	50	29
C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	—	136	142	151
			5.9	6.2	9.6
			7.9	5.2	2.8
C ₃ H ₇	CH ₃	80	95	115	125
		0.5	7.4	35	26
		368	131	33	16.8
C ₃ H ₇	NMP ^d	97	105	150 ^e	—
		7.7	10	33	—
		114.6	66	3	—

a) Температура плавлення, °C; b) $\sigma_{RT} \cdot 10^4 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$; c) $\tau_{1/2}$, хвил.;
 d) NMP - N-метилпиперидин-іон; e) для x = 0.3.

Використання запропонованих нами композитів відкриває широкі перспективи щодо практичного застосування органічних напівпровідників, тому що розплави можна використовувати багаторазово та протягом довгого часу. Наприклад, ми показали можливість виробництва електролітичних конденсаторів нового типу, що містять твердий електроліт. Характерна риса таких конденсаторів - здатність до самолікування дефектів діелектричного шару, що ми пояснюємо можливістю реакції:



між дефектом діелектричного шару та TCNQ, який міститься у складній солі. Такі конденсатори пройшли контрольні випробування протягом 3000 годин у НДІ "Гіріконд" (Санкт-Петербург) та в пер-

спективними для промислового виробництва.

Третій варіант пониження температури плавлення полягає в застосуванні більш довгих радикалів, втиснених при кватернізації ізохіноліна. Проведене дослідження показує, що у ряду солей $(N-C_6H_4)_{2n+1}-iso-QN(TCNQ)_2$ з ростом n $T_{пл}$ знижується та досягає при $n \approx 11$ мінімуму в $\approx 150^\circ C$. Електропровідність цих солей того ж порядку, що і у перших членів ряду.

Отримані нами легкоплавкі провідні солі дозволили одержати ще один нетривіальний результат. А саме, при дослідженні переходу кристал-рідина ми виявили, що електропровідність у рідкій фазі зменшується незначно (на 10-15%), а енергія активації навіть трохи знижується. Це означає, що провідний стан зберігається і у розплаві, тому можна вважати, що провідні стоси $TCNQ$ зберігаються у розплаві. Тому, можливо, розплав може являти собою рідкокристалічну фазу. Отриманий результат має велике значення для розвитку теорії низьковимірних провідників.

У п'ятому розділі викладені результати дослідження стильбєндитіолатів та ізотритіондитіолатів перехідних металів (Fe, Co, Ni, Pt), більшість з яких синтезовано вперше; описаний оригінальний метод синтезу ізотритіондитіолатометалатів з будь-якими зовнішньосферними катіонами, синтези нових сіркоорганічних сполук, що не містять водню, описані результати дослідження нового синтетичного металу - суброданіда міді $Cu(SCN)_{1/3}$.

Олефіндитіолати та ізотритіондитіолати перехідних металів мають інтерес у зв'язку з можливістю отримання на їх основі низьковимірних металів та надпровідників. У класі олефіндитіолатів вперше спостерігався спін-пайєрсовський перехід; на основі ізотритіондитіолатів нікелю та палладію отримані у останній час перші надпровідники з $T_C > 5 K$.

Нашими дослідженнями стильбєндитіолатів $(st) Fe(ST)_2$, $Co(st)_2$ та $Ni(st)_2$ виявлено, що $Ni(st)_2$ - діамagnetик, $Co(st)_2$ - парамагнетик, його сприйнятливість дотримується закону Кюри-Вайсса з $\theta \approx 1 K$, а $Fe(st)_2$ - квазіодновимірний антиферромагнетик. Для описання температурної залежності сприйнятливості $Fe(st)_2$ ми застосовували феноменологічну модель Чеснута (модель магнітних екситонів) та модифіковану Булаєвським модель Гайзенберга з анізотропним обміном:

$$\hat{n} = J \sum_n (\hat{s}_{2n} \hat{s}_{2n-1} + \gamma \hat{s}_{2n} \hat{s}_{2n+1}) \quad (10)$$

Обидві моделі добре описують $\chi(T)$ аж до 50 К ($J = 166$ К, $\gamma = 0.93$), нижче 50 К різниця $\chi_{\text{експ.}} - \chi_{\text{теор.}}$ у моделі Гайзенберга описується степінною залежністю:

$$\chi(T) = CT^{-\alpha} \quad (11)$$

з $\alpha = 0.84$., що характерно для неупорядкованих моттовських діелектриків з кінцевою довжиною ланцюгів. Це означає трьохвалентність заліза у комплексі. Припущення підтверджено нами методом спектроскопії Мессбауера - спостерігається незалежність величини квадрупольного розщеплення від температури.

Синтезовані нами солі $[N(\text{Alk})_4]_n[M(\text{dmit})_2]$, де $\text{Alk} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , C_4H_9 ; $n = 0.29, 0.5, 1, 2$; $M = \text{Ni}, \text{Pt}$; $\text{dmit} =$ ізотриондітілат-іон C_3S_5 були досліджені нами методами ІЧ та рентгеноелектронної спектроскопії, рентгеноструктурного аналізу, магнітних вимірювань, квантовохімічних розрахунків.

У кристалах солі $\text{Et}_4\text{N}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ нами виявлено тип пакування плоских іонів $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$, характерний для солей Бечгардта - зигзагоподібні ланцюги з перпендикулярним розташуванням атомів відносно осі стосу. Між атомами нікелю та зв'язками С-S сусідньої молекули можлива взаємодія, яка може бути причиною вномально високої для простих солей електропровідності і може привести до посереднього антиферомагнітного обміну спінів. Це підтверджено магнітними вимірюваннями. Сприйнятливість змінюється згідно з виразом:

$$\chi(T) = \chi_0 + \chi'(T) + \frac{C}{T + \theta} \quad (12)$$

Високе значення константи Вайсса $\theta = 41$ К є свідченням сильного обміну.

Незвичайна зигзагоподібна стрічкова структура виявлена нами у кристалах солі $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Pt}(\text{dmit})_2]$. Між плоскими іонами $[\text{Pt}(\text{dmit})_2]^-$ існують скорочені міжмолекулярні контакти S...S, які створюють асиметрію найближнього оточення платини. Скорочені асиметричні контакти можуть бути причиною посереднього антиферомагнітного обміну. Дійсно, сприйнятливість змінюється за формулою:

$$\chi(T) = \chi_0 + \frac{c}{T + \theta} \quad (13)$$

з $\chi_0 = 1.59 \cdot 10^{-3}$ моль⁻¹; $\theta = 26.3$ К, $c = 0.310$ К/моль. При кімнатній температурі обидва члена рівновеликі.

Були виділені також солі Pt складу: $Bu_4N[Pt(dmit)_3]$, $(Bu_4N)_{1/3}[Pt(dmit)_2]$, $(Me_4N)_{0.5}[Pt(dmit)_2]$. Електропровідність таблетованих зразків закономірно зростає з ростом ступеня окислення Pt: $\sigma_{RT}(Bu_4N)[Pt(dmit)_2] \approx 10^{-8}$, $(Me_4N)_{0.5}[Pt(dmit)_2] - 10^{-3}$, $(Bu_4N)_{1/3}[Pt(dmit)_2] - 10$ ом⁻¹см⁻¹ (таблетовані зразки). Це відбивається і в ІЧ спектрах - в ІЧ спектрі комплексу $Bu_4N[Pt(dmit)_2]$ виявляються лише вузькі лінії поглинання, характерні для діелектриків; в ІЧ спектрі $(Me_4N)_{0.5}[Pt(dmit)_2]$ спостерігаються широкі інтенсивні лінії, характерні для високопровідних вузькозонних напівпровідників, а у спектрі комплексу $(Bu_4N)_{1/3}[Pt(dmit)_2]$ широкі лінії виявляються на фоні інтенсивного континуума, що відповідає збудженню електронів провідності та характерного для металів.

Закономірно змінюються і магнітні властивості цих комплексів. Магнітна сприйнятливість комплексу $Bu_4N[Pt(dmit)_2]$ описується рівнянням (13), магнітна сприйнятливість комплексу $(Me_4N)_{0.5}[Pt(dmit)_2]$ змінюється лінійно з температурою:

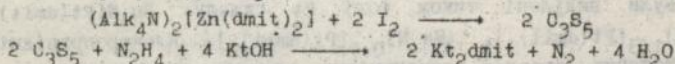
$$\chi(T) = 1.22 \cdot 10^{-3} - 1.53 \cdot 10^{-6}T;$$

а комплексу $(Bu_4N)_{1/3}[Pt(dmit)_2]$ описується рівнянням (13) з $\chi_0 = 0.7 \cdot 10^{-3}$; $c = 0.066$; $\theta = 6.4$. Характерне закономірне зменшення величини температурно-незалежного парамагнетизму з ростом ступеня окислення від -1 до -1/3 та відсутність члена, що описує локалізовані спіни у комплексі з $n = -0.5$. Парамагнетизм Кюрі добре провідного комплексу $(Bu_4N)_{1/3}[Pt(dmit)_2]$ повністю визначається парамагнетизмом електронів, локалізованих на атомах платини - μ_{eff} дорівнює $0.73 \mu_B$, тоді як чисто спінове значення для $n = -1/3$ дорівнює $0.88 \mu_B$.

Парамагнетизм комплексу $Bu_4N[Pt(dmit)_3]$ описується рівнянням Кюрі-Вайсса, але при $T = 109$ К спостерігається зміна числа спінів у 1.5 разе, а феромагнітна взаємодія ($\theta = -42$ К) нижче 109 К змінюється антиферомагнітною ($\theta = +20$ К).

Оскільки зменшення розмірів зовнішньосферного катіону веде до підвищення електропровідності, то було цікаво синтезувати

солі dmit з малими зовнішньосферними катіонами. Ми розробили загальний метод синтезу комплексів dmit з будь-якими зовнішньосферними катіонами. Він окладається в окислення комплексів $(Alk_4N)_2[Zn(dmit)_2]$ йодом до ізотритіондитіолу C_3S_5 з наступним відновленням у лужному середовищі:



Вихід практично кількісний. Так ми вперше отримали солі $Li_n[Ni(dmit)_2]$ та $Na_m[Ni(dmit)_2]$; $n = 0.27, 0.5-1, 1$; $m = 0.5, 1$. Таблетовані зразки мають виссоку $10^{-1}-10^1 \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ - електропровідність. Електропровідність при кімнатній температурі дорівнює, відповідно:

$Li_{0.5}[Ni(dmit)_2]$	$5 \cdot 10^{-2} \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$
$Na_{0.5}[Ni(dmit)_2]$	$1.6 \cdot 10^{-1} \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$
$Li_{0.27}[Ni(dmit)_2]$	$10 \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$

Порошкоподібні солі $Li_2[Ni(dmit)_2]$ та $Na_2[Ni(dmit)_2]$ нестійкі на повітрі. Вже через кілька днів спочатку непровідний порошок солі $Li_2[Ni(dmit)_2]$ стає провідним за рахунок окислення киснем повітря, у стабільний на повітрі комплекс $Li_{0.5}[Ni(dmit)_2]$. Його розчин у діметилацетаміді окислюється протягом кількох днів у практично нерозчинний у більшості органічних розчинників синтетичний метал $Li_{0.27}[Ni(dmit)_2]$.

ІЧ спектри цих комплексів мають особливості, які ми спостерігали і для платинових комплексів. Їх вигляд корелює з величинами електропровідності. Так, у спектрі солі $Li_2[Ni(dmit)_2]$ спостерігаються лише вузькі лінії поглинання, що властиво діелектрикам; у спектрах солей $Kt_{0.5}[Ni(dmit)_2]$ ($Kt = Li, Na$) спостерігаються широкі, інтенсивні лінії поглинання у області $700-1300 \text{ см}^{-1}$, а у спектрі $Li_{0.27}[Ni(dmit)_2]$ напівширина цих ліній досягає 200 см^{-1} , і вони проявляються на фоні електронного континууму.

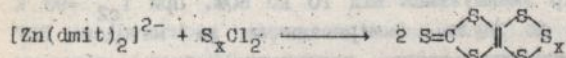
Температурна залежність магнітної сусприптивності солі $Li_{0.27}[Ni(dmit)_2]$ описується законом Кюри-Вейсса, однак залежність $\chi^{-1}(T)$ складається з двох лінійних ділянок. Нижче 198 К вона має вид:

$$\chi_M = \frac{74.16 \cdot 10^{-3}}{T + 4.1}, \text{ вище } 198 \text{ К } \chi_M = \frac{59.40 \cdot 10^{-3}}{T - 36.5}$$

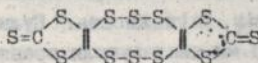
Таким чином, при $T > 198$ К слабка антиферомагнітна взаємодія змінюється сильною феромагнітною. Ефективне значення магнітного моменту при $T < 198$ К дорівнює $0.78 \mu_B$, а при $T > 198$ К дорівнює $0.70 \mu_B$. Це відповідає числу спінів на формульну одиницю, рівному $0.22-0.27$, що погоджується з його складом.

Методами рентгеноелектронної спектроскопії та квантовохімічними розрахунками за методом РВ χ_α ми встановили, що при змінювані заряду іона $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{n-}$ від -2 до 0 електронна густина на нікелі практично не змінюється. Проте найбільш помітно змінюється електронна густина на тійонних атомах сірки. Це означає, що найбільш важливі міжмолекулярні контакти саме по цих атомах. Показана також можливість отримання молекулярного металу $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^\circ$.

На основі ізотритіондитіолатоцинкатів ми вперше синтезували безводневі тіондитіоли:



$x = 2, 3$. При $x = 1$ утворюється димер, можливо, у результаті нестійкості мономера C_3S_6 :



Їх будова підтверджена рентгеноструктурним аналізом. Виявлена ними реакція відкриває шлях до безводневих фульваленів:



$\text{Cu}(\text{SCN})_{1/3}$. Ця сіль була виділена нами з розплавів $\text{Cu}(\text{SCN}) - \text{KSCN}$. Згідно з ІЧ та рентгеноелектронним спектрами, ця сіль - координаційний полімер з містковим роданід-іоном та змішаною валентністю міді. Вона проявляє металеві властивості аж до $T = 4.2$ К та виявляє незнижчимо сильну польову залежність сприйнятливості:

$$\chi(T, H) = (\chi_0 - \chi'T) \exp[-K(T+H)] \quad (14)$$

з $K(T) = K_0 T / (1+K'T)$, так що $\lim_{T \rightarrow 0} K(T) = 0$. Ширину зони

провідності ми оцінили в 0.36 еВ.

У шостому розділі описані властивості високотемпературних надпровідників (ВТНП) та розглядається хімічні шляхи їх модифікації.

На основі дослідження, проведеного нами сумісно з Інститутом металофізики АНУ, ми сформулювали принципи хімічної модифікації ВТНП, які дають можливість збільшення T_C в них.

Оскільки зростанню T_C сприяє підвищення інтегрального ступеня окислення міді, то досягнути цього можна, не тільки збільшуючи вміст кисню в ВТНП $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, але і за допомогою ізоморфного заміщення іонів Ba^{2+} іонами K^+ , іонні радіуси яких відрізняються на 2%.

Ми синтезували зразки керамік $YBa_{2-x}K_xCu_3O_{7-\delta}$, $x = 1/3, 0.4, 0.5, 0.75$ и 1. Залежність $\rho(x)$ для них немонотонна. Для зразків з $x = 0.5$ опір різко зменшується при $T_{C1} = 105$ К. На рівних зразках опір зменшується від 10 до 50%. При $T_{C2} = 93$ К опір зменшується до нуля. Вимірюваннями за методом БІР низькопольового мікрохвильового поглинання була доведена надпровідна природа переходу при 105 К.

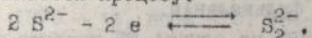
Інші шляхи підвищення T_C полягають у заміні кисню сірком або селеном, які мають більшу схильність до утворення поліхалькогенідних іонів, ніж кисень. Були досліджені сірчані аналоги ВТНП. Для цього ми синтезували зразки La_2CuS_x , YCu_2S_x та $YBa_2Cu_3S_x$.

Максимально насичений сірком сульфід La_2CuS_5 є діелектриком. Причина цього, як це витікає з рентгеноелектронних спектрів, полягає у відсутності змішаної валентності міді - вона уся має ступінь окислення + 1. Сірка при цьому міститься у вигляді сульфід та дисульфід-іонів. При відгині сірки до складу La_2CuS_4 у рентгеноелектронних спектрах з'являються лінії при 934.5 еВ, характерні для $ES2p$ -станів іонів Cu^{2+} , поряд з лініями при 932.8 еВ, що відносяться до Cu^{+1} іонів. Залежність $\rho(T)$ стає металічною, виявляючи особливість при $T = 100$ К. Нижче цієї температури залежність $\rho(T)$ стає нелінійною.

У максимально насиченому сірком сульфіді YCu_2S_5 , згідно з рентгеноелектронною спектроскопією, містяться іони Cu^{+2} та Cu^{+1} у відношенні $Cu^{+1}/Cu^{+2} = 3:1$, а залежність $\rho(T)$ типово металева. При відгині сірки до складу $YCu_2S_{3.5}$ відношення $Cu^{+1}/Cu^{+2} = 1:1$, а уся сірка міститься у вигляді S_2^{2-} . Залежність $\rho(T)$ стає більш

складною, проходячі через слабкий максимум при $T \sim 240$ К.

Таким чином, поведінка сульфідних аналогів ВТНІ протилежна кисневим, де відгін кисня веде не до зростання, а до зменшення ступеня окислення міді. Ми пояснюємо це відновними властивостями сульфід-іонів та легкістю процесу:



який ускладнюється при зменшенні вмісту сірки.

У системі $YBa_2Cu_3S_x$ змінна x у межах від 6 до 9 не веде до появи металичного стану, а ступінь окислення міді не змінюється і дорівнює +1. Для утворення мішаної валентності міді ми застосували ізоморфне заміщення барію калієм. Зразки $YBa_{1.5}K_{0.5}Cu_3S_x$ містять іони $Cu^{+1}/Cu^{+2} = 1/4$ і не містять дисульфід-іонів. Температурна залежність електроопору типово металева.

Висновки

1. На основі вперше синтезованих КІЗ тетратіо- та тетраселенотетрацену, ІРС на основі похідних ТТР, ізотритіондитіолатів Ni і Pt, суброданіду міді виявлено прояв у їх ІЧ спектрах електрон-фононої взаємодії - на фоні електронного континууму проявляються аномально інтенсивні лінії коливальної структури. Дається теоретичний опис цього явища як резонансу Фано. Узагальнені у роботі закономірності дають можливість по ІЧ спектрам судити про електрофізичні властивості висовнізотропних молекулярних твердих тіл.

2. Для з'ясування класів сполук, а також ВТНІ, виявлена закономірна зміна магнітних властивостей, обумовлених особливостями кристалічної структури та електронного спектру.

3. Виявлено закономірне збільшення електропровідності ізотритіондитіолатів перехідних металів із збільшенням ступеня окислення та зменшенням розмірів зовнішньосферного катіона та дається теоретичне тлумачення цього феномену. Розвинуті у роботі уявлення дозволили розробити загальний підхід до синтезу ізотритіондитіолатометалатів з будь-якими зовнішньосферними катіонами, у тому числі, з катіонами лужних металів. Властивості цих солей адекватні розвинутим у роботі теоретичним концепціям. Так, спочатку діелектрична літійєва сіль окислюється самодовільно на повітрі та стає синтетичним металом.

4. Аналіз отриманих у роботі результатів дозволяє виділити як найбільш перспективні для органічної надпровідності безводневі аналоги ТТГ - фульвалени загальної формули C_6S_{8+2x} . За оригінальною методикою, запропокованою у роботі, вперше синтезовані нові сульфіди вуглецю - C_6S_{12} і C_3S_8 - напівпродукти у синтезі нового класу фульваленів.

5. Дослідження КРС на основі ЕТ привело до виявлення нової в хімії гетероциклів реакції - втиснення у п'ятичленний цикл по зв'язку С-С атома азоту, напевне, утвореного при розкладі азид-іону. Це надає нові синтетичні можливості в хімії гетероциклів.

6. Плодотворність розвинутого у роботі підходу проілюстрована на прикладі ВТНП та їх сірчаніх аналогів, де завдяки напрямленої хімічній модифікації вдалося досягнути підвищення T_c на 12 К в ВТНП $UVa_2Cu_3O_{7-x}$ та досягти шляхом утворення змішаної валентності зміни властивостей халькогенідних аналогів від діелектриків до металів. Останні роботи найбільш перспективні у світлі нових тенденцій у фізиці ВТНП.

7. Розвинуті у роботі теоретичні концепції з успіхом застосовані для створення унікальних органічних матеріалів - плавких солей $TCNQ$ з високими значеннями електропровідності. Показано, що температури плавлення можна змінювати у широких межах - від 80 до 200 С без істотного зменшення електропровідності. На основі отриманих сполук вперше був досліджений перехід тверде тіло-рідина для органічного провідника, що має принципове значення для розробки теорії органічних низьковимірних провідників. Розплав органічного провідника є, найімовірніше, рідкокристалічним, що витікає з сталості енергії активації провідності у твердій та рідкій фазах.

8. Доведена можливість використання отриманих у роботі матеріалів для створення електролітичних конденсаторів нового типу, здатних до самовідновлення діелектричного шару, що мають високі та надійні електрофізичні характеристики.

Основні результати дисертації відображені у роботах:

1. Krivoshei I.V., Babiyozuk V.P., Guella I.M., Golovkina I.P., Mansia N.V., Starodub V.A., Chueva S.A. A new conducting compound tetrafluoroborate of dibenzotetrathiofulvalene: electrical and magnetic properties // Phys. stat. sol. (a) - 1978 -

2. Головкина И.Ф., Кривошей И.В., Стародуб В.А., Алевин В.Г., Гелла И.М., Немошкаленко В.В., Сенкевич А.И., Суров В.Н. Исследование комплексов на основе тетрагидрофульвалена методами инфракрасной и рентгеновской спектроскопии // Теор. и эксперим. хим. - 1979 - 15, No 2 - С. 181-185.
3. Стародуб В.А., Кириченко В.Г., Кривошей И.В. Магнитные свойства и ЯГР спектры квазиодномерного антиферромагнетика - стильбендитиолята железа // Координ. химия - 1980 - 6, No 4 - С. 545-549.
4. Starodub V.A., Babiyozuk V.P., Batulin V.P., Krivochei I.V., Manzia N.V. High electrical conductivity of the new compound $Cu(SCN)_{1/3}$ // Phys. stat. sol. (a) - 1980 - 59, No 1 - P. 231-233.
5. Кривошей И.В., Гелла И.М., Глузман Е.М., Головкина И.Ф., Бабийчук В.П., Манзя Н.В., Стародуб В.А. 3,3',5,5'-тетрагалодифенохинониды (5,6-*cd*-11,12-*c'd'*)бис-1,2-дитиоля как органические полупроводники // Авт. свид. СССР, No 738338. Бюлл. изобр. - 1981 - No 21 - С. 259.
6. Стародуб В.А., Глузман Е.М., Головкина И.Ф., Заславская Г.С., Кривошей И.В. Новые высокопроводящие комплексы тетрагидротетрацена с тетрагалодифенохинонами // Ж. общ. химии - 1981 - 51, в.10 - С. 2306-2308.
7. Стародуб В.А., Глузман Е.М., Головкина И.Ф., Цыгулева О.М. Электронное строение комплексов с переносом заряда и ион-радикальных солей на основе тетрафенилдицианилметана // Химич. физика - 1982 - 1, No 2 - С. 147-152.
8. Стародуб В.А., Кривошей И.В. Высокоанизотропные молекулярные твердые тела // Усп. химии - 1982 - 51, в.5 - С. 764-792.
9. Стародуб В.А., Цыгулева О.М. Квантовохимическое исследование некоторых перспективных доноров и акцепторов // Органич. полупроводниковые материалы. Пермь - 1982 - в. 5 - С. 88-92.
10. Стародуб В.А. Электрон-фононное взаимодействие в органических металлах и сверхпроводниках // Органич. полупроводниковые материалы. Пермь - 1982 - в. 5 - С.132-139.
11. Starodub V.A., Baumer V.N., Gella I.M., Golovkina I.F., Alyoshin V.G., Nemozhkalenko V.V., Senkevich A.I. Electron and crystal structure of molecular complexes and ion-radical.

- salts based on tetraphenyl- and octamethylenetetrafulvalene // Synth. Metals - 1983 - 5, No 2 - P. 101-111.
12. Стародуб В.А., Глузман Е.М., Головкина И.Ф. Высокопроводящие комплексы тетраселенотетрацена с тетрахлор- и тетрабромдифенохинонами // Ж. общ. химии - 1983 - 52, в. 5 - С. 1127-1131.
 13. Starodub V.A., Drushlyak T.B., Sleta L.A. Elektron-phonon coupling detection in infrared spectra of ion-radical salts based on dibenzotetrafulvalen // Intern. J. Quant. Chem. - 1983 - 24, No 2 - P. 149-159.
 14. Стародуб В.А., Батулин В.П. Способ получения катион-радикальных солей гетероциклических соединений // Авт. свид. СССР - 1983 - No 1205527 от 15.09.85.
 15. Стародуб В.А., Дедик С.Г. Анион-радикальные соли $\Delta^{2,2'}$ -бис-1,3-дiazола в качестве исходных соединений для синтеза органических квазиодномерных полупроводников и металлов // Авт. свид. СССР - 1983 - No 1240027 от 22.02.86.
 16. Starodub V.A., Obolensky M.A., Pokhodnia K.I. Electric and magnetic properties of the synthetic metal - copper subrodanide $Cu(SCN)_{1/3}$ // Solid State Commun. - 1984 - 50, No 2 - P. 113-116.
 17. Baumer V.N., Starodub V.A. A new type of molecular packing in the conducting complex of tetrathiofulvalene $C_6H_4S_4$ (TTF) with pyromellitic dianhydride $C_{10}H_2O_6$ (PMDA). // Synth. Metals - 1984 - 2, No 1 - P. 467-473.
 18. Стародуб В.А., Слета Л.А., Шиенок А.И., Маревцев В.С., Черкашин М.И. Хино-бис-дiazофульвены как компоненты для органических полупроводников // Органич. полупроводниковые материалы. Пермь - 1985 - в. 8 - С. 126-130.
 19. Глузман Е.М., Гаврилко Л.В., Стародуб В.А. Сильные электронодоноры в ряду замещенных дигиранилиденов и дитиодигиранилиденов // Электроника органических материалов. М., "Наука" - 1985 - С. 40-42.
 20. Стародуб В.А., Цугулева О.М. Электронные свойства гетероциклических аналогов фульвалена и возможность их использования в синтезе органических полупроводников // Электроника органических материалов. М., "Наука" - 1985 - С. 375-377.
 21. Стародуб В.А., Дедик С.Г., Оболенский М.А. Одномерные полу-

- проводники на основе $\Delta^{2,2'}$ -бис-1,3-диазола // Электроника органических материалов. М., "Наука" - 1985 - С. 382-383.
22. Стародуб В.А., Батулин В.П., Бабийчук В.П. Соли нитрозония в синтезе органических полупроводников // Электроника органических материалов. М., "Наука" - 1985 - С. 386-387.
23. Стародуб В.А., Кривошей И.В. Исследование ИРС и ИРС на основе производных тетрагидрофульвалена, дигиранилидена и тетрагидропиридинонов // Успехи химии комплексов с переносом заряда и ион-радикальных солей. Черноголовка - 1986 - С. 132-138.
24. Оболенский М.А., Стародуб В.А., Балла Д.Д., Бондаренко А.В., Баумер Ж.Н., Сусько В.В., Воробьев В.В. Сверхпроводимость в системе $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-y}$ // Физика низких температур - 1987 - 13, No 7 - С. 768-771.
25. Стародуб В.А., Баумер В.Н., Оболенский М.А. Структурные и магнитные свойства изотритиондителиоплатината(III) тетрабутиламмония $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{Pt}(\text{dmit})_2]$ // Координ. химия - 1987 - 13, в. 10 - С. 1403-1406.
26. Стародуб В.А., Барабашова В.В., Глушман Е.М., Владимирский И.В., Кравченко А.В., Коган Я.Л. 7,7,8,8-тетрацианохинодидиметаниды N-алкилхиноальдиния как плавкие узкозонные органические полупроводники // Авт. свид. СССР - 1987 - No 1389226 от 15.12.87.
27. Баумер В.Н., Стародуб В.А., Тарасова Г.Е. Кристаллическая и молекулярная структура изотритиондителиоплатината(III) тетрабутиламмония // Кристаллография - 1989 - 34, в. 1 - С. 105-109.
28. Стародуб В.А., Баумер В.Н. Проводящие органические комплексы на основе изотритиондителиопереходных металлов // Органич. полупроводниковые материалы. Пермь - 1988 - в. 10 - С. 61-67.
29. Немошкालенко В.В., Уваров В.Н., Ерещенко В.Н., Толпыго С.К., Стародуб В.А., Оболенский М.А., Жалко-Титаренко А.В., Шелудченко Л.М. Рентгеновские спектры и электронное строение некоторых металл-оксидных соединений // Сверхпроводимость: физика, химия, техника - 1990 - 3, No 5 - С. 856-867.
30. Стародуб В.А., Мержанов В.А., Походня К.И., Сенкевич А.И. Комплекс тетраметилтетрагидрофульвалена с нитратом серебра как

- органический металл // Ж. общ. химии - 1990 - 60, в. 9 - С. 2080-2083.
31. Roman'yukha A.A., Shwachko Yu.N., Koshta A.A., Ustinov V.V., Starodub V.A., Obolenskii M.A., Chashka K.V. Possible increase of T_0 in $YBaCuO$ // Solid State Communs. - 1991 - 80, No 6 - P. 397-400.
32. Стародуб В.А., Глузман Е.М., Крикунов К.В., Русских В.С., Абашев Г.Г., Мудролюбов Ю.М., Бочарова В.И., Гроховский С.А., Миквабия В.Д., Фомина Ю.Р. Анион-радикальная соль 2-метил-7,7,8,8-тетрацианохинодимертана в качестве добавки к проводящим органическим материалам // Авт.свид. СССР - 1991 - No 1696428 от 8.08.91.
33. Baumer V.N., Starodub V.A., Batulin V.P., Lakin E.E., Kuznetsov V.P., Dyachenko O.A. 4,5-(Pentasulfane-1,5-diyl)-1,3-dithiole-2-thione. // Acta Crystallogr. - 1993 - 049, No 12 - P.2051-2053.

Підл. до друку 14. 04. 94. . Формат 60x84 1/16. Папір тип №2.
Ум. друк. арк. 2,0. Уч.-вид. арк. 2,0. Тираж 100 прим. Зак. 775.
Друк офсетний. Безкоштовно.

Харківське міжвузівське арендне поліграфічне підприємство.
310093, Харків, вул. Свердлова, 115

458021

458021

AB 30.448

AB 30.448