

УДК 541.12.012

ВЫСОКОАНИЗОТРОПНЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ТВЕРДЫЕ ТЕЛА

Стародуб В. А., Кривошей И. В.

Рассмотрены физико-химические свойства квазиодномерных кристаллов, образованных комплексами с переносом заряда, ион-радикальными солями, координационными и металлоорганическими соединениями. Обсуждены особенности электрофизических, оптических и механических свойств этих соединений, обусловленные кристаллическим строением и характером движения электронов и (или) дырок в них.

Библиография — 230 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	764
II. Теория линейных проводящих систем	765
III. Комплекс тетрагидрофульвалена — 7,7,8,8-тетрацианохинодиметан	769
IV. Комплексы с переносом заряда и ион-радикальные соли на основе 7,7,8,8-тетрацианохинодиметана	772
V. Органические проводники на основе комплексов с переносом заряда	775
VI. Органические проводники на основе катион-радикальных солей	779
VII. Проводники на основе металлоорганических и координационных соединений	781
VIII. Заключение	785

I. ВВЕДЕНИЕ

Развитие физики и химии твердого тела на современном этапе связано с исследованием новых классов веществ. Наибольшие достижения связаны с изучением низкоразмерных молекулярных твердых тел — квазиодномерных и квазидвумерных. Под квазиодномерными понимают системы, обладающие высокой анизотропией физических свойств: электрического сопротивления, магнитной восприимчивости, коэффициента отражения, модуля Юнга и других. В таких системах электроны могут двигаться в основном вдоль одного направления (нити), лишь изредка переходя с нити на нить, либо за счет прыжков, либо за счет туннелирования. Привлекательность таких объектов состоит в том, что в первом приближении можно пренебречь взаимодействием между нитями и рассматривать одномерное движение, для которого существует целый ряд точно решаемых многочастичных моделей.

Проблема квазиодномерных систем возникла после интересной, хотя и ошибочной работы Литтла [1]. Эта работа связана с проблемой высокотемпературной сверхпроводимости, а именно — с возможностью реализации экситон-электронного механизма сверхпроводимости. Литтлом была предложена конкретная реализация такого механизма (известная как модель Литтла): полимерная высокопроводящая органическая линейная молекула, содержащая боковые отростки — мономеры с высокой поляризуемостью. Основываясь на одномерной модели, Литтл применил для вычисления критической температуры сверхпроводящего перехода теорию Бардина — Купера — Шриффера (БКШ), являющуюся хорошим приближением в трехмерном случае, и получил фантастическую величину $T_{\text{кр}} = 2200$ К. Иными словами, система, удовлетворяющая модели Литтла, должна быть сверхпроводником во всем интервале температур ее существования.

Результаты этой работы подвергнуты обстоятельной и справедливой критике (см., например, [2—4]), однако она произвела столь огромное впечатление, что сразу были начаты поиски систем, формально удовлетворяющих модели Литтла. Вначале ставилась цель повышения критической температуры сверхпроводимости; это привело к возникновению

новых разделов физики и химии твердого тела — физики и химии квази-одномерных систем. Вещества с высокой анизотропией физических свойств были обнаружены прежде всего в классе молекулярных комплексов — комплексов с переносом заряда (КПЗ) и нон-радикальных солей (ИРС). Еще в 1962 г. в обзоре [5] были описаны анион-радикальные соли 7,7',8,8'-тетрацианохинодимера (TCNQ) простого и сложного составов ($Kt^+TCNQ^{\cdot-}$, $Kt^+(TCNQ)_2^{\cdot-}$, $Kt_2(TCNQ)_3^{\cdot-}$), где Kt — катион металла или органического основания). Особенностью такого рода систем является особый, квазиодномерный характер упаковки компонентов соли в кристалле, при котором молекулы TCNQ образуют бесконечные стопки прослоенного и непрослоенного типов (рис. 1) [6, 7].

В 1968 г. Крогманом были получены плоские комплексы смешанной валентности со связью металл — металл на основе цианидов платины (соли Крогмана) [8, 9]. Эти соли имеют состав $K_2Pt(CN)_4 \cdot X_{0,3n}H_2O$ ($X=Cl, Br$) и обладают ярко выраженной анизотропией электрических, магнитных и оптических свойств [10—12]. Соединения подобного строения были получены Крогманом на основе комплексных оксалатов платины (например, $Mg_{0,82}[Pt \cdot (C_2O_4)_2] \cdot 5,3H_2O$, $K_{1,6}[Pt(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ [13, 14]. Высокопроводящие соединения квазиодномерного строения на основе карбонилгалогенидов иридия состава $K_n[Ir \cdot (CO)_4Cl_m]$ описаны в работе [15]. Физические свойства перечисленных соединений подробно рассмотрены в обзоре [16] и поэтому здесь не обсуждаются. Свойства органических проводников, их синтезу и очистке уделено особое внимание в обзоре [17].

В данном обзоре обобщены результаты экспериментальных и теоретических работ по исследованию высокоанизотропных молекулярных твердых тел (исключая полимеры), полученные после опубликования обзоров [16, 17].

II. ТЕОРИЯ ЛИНЕЙНЫХ ПРОВОДЯЩИХ СИСТЕМ

Большое число работ посвящено изучению природы и устойчивости металлического состояния в квазиодномерных системах. В связи с этим потребовалось разработать новые методы расчета, учитывающие наличие взаимодействия между одномерными нитями, очень существенного для фазовых переходов в квазиодномерных кристаллах (в строго одномерном кристалле фазовые переходы невозможны [4]).

Для объяснения электрических свойств комплексов с переносом заряда (КПЗ) предложено много различных моделей. Наиболее естественна модель билинейных органических проводников, в которой в первом приближении проводимость кристалла предполагается величиной аддитивной. На основе такой модели Филипс [18, 19] объясняет особенности электрических свойств органических проводников возникновением доменов пайерлсовской структуры. Величины пайерлсовской щели предполагают различными для донорных и акцепторных стопок, поэтому периоды решеток также различны. Домены пайерлсовской структуры образуются при небольшом различии между $E_A(T)$ и $E_D(T)$. Такая структура исчезает при фазовом переходе первого рода. Модель Филипса применима к комплексам TCNQ; в частности, она объясняет наблюдаемую температурную зависимость электропроводности $\sigma(T)$, которая при $T > T_p$ изменяется пропорционально T^{-n} ($n > 1$). Домены чередуются с металлическими областями, длина которых порядка сотен ангстрем. Заряд мо-

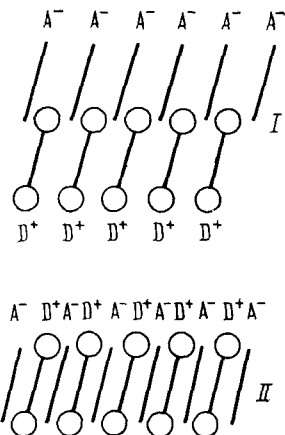
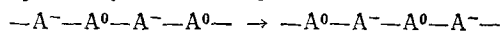


Рис. 1. Типы молекулярной упаковки КПЗ: II — прослоенный тип; I — непрослоенный; А — акцептор, D — донор

жет перемещаться не только вдоль цепей, но и между ними — посредством перескоков.

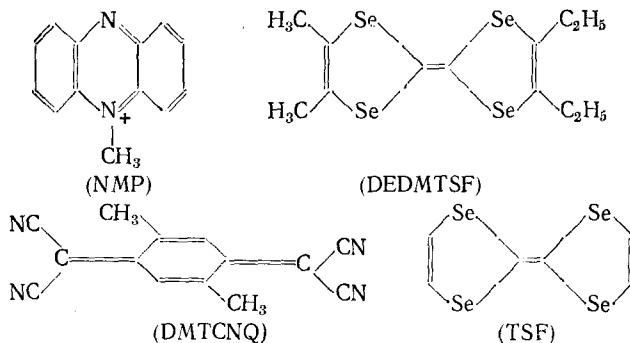
Структура КПЗ существенно зависит от кулоновского электростатического взаимодействия, выяснению роли которого посвящено большое количество работ [20—27]. Перенос заряда при образовании КПЗ приводит к значительному увеличению электростатической энергии за счет отталкивания зарядов соседних молекул стопки. Эта энергия уменьшается либо за счет образования сложных солей, либо за счет неполного переноса заряда. При этом создается возможность резонансного переноса электрона по эстафетному механизму:



В комплексе тетратиофульвален — тетрацианохинодиметан (TTF — TCNQ) происходит не только неполный перенос заряда, но и образуются волны зарядовой плотности (ВЗП) с волновым вектором $4k_F$ ($\hbar k_F$ — фермиевский квази-импульс) [20]. Неустойчивость к образованию ВЗП является единственным типом неустойчивости, осуществляющимся при конечных температурах в одномерной цепочке квазиодномерного проводника и обусловленным кулоновским электростатическим взаимодействием и взаимодействием электронов с фононами трехмерного кристалла [21]. В таких системах при понижении температуры происходит фазовый переход в состояние с ВЗП, сопровождающийся искажением решетки с периодом $(4k_F)^{-1}$. В упорядоченном состоянии нелинейные возбуждения ВЗП представляют собой солитоны со щелью в спектре возбуждений. Аналогичные коллективные состояния одномерного электронного газа, интерпретируемые как изолированные или связанные солитоны, могут переносить электрический ток [22, 23]. Зависимость тока, переносимого солитонами, от температуры носит активационный характер. Солитонная модель обсуждалась в связи с попыткой интерпретации пика электропроводности в кристаллах TTF—TCNQ [24].

Взаимодействие разреженного электронного газа с сильно поляризуемым фоном может привести к эффективному электрон-электронному отталкиванию. При этом возможна вигнеровская «кристаллизация» электронного газа либо в виде отдельных электронов, либо в виде пар [25—27]. Наличие такой обобщенной решетки дает возможность интерпретировать оптические спектры солей TCNQ и объяснить сателлитные рефлексы на рентгенограммах [28]. В комплексе TTF—TCNQ возникающая структура имеет антисегнетоэлектрический характер.

В системах, содержащих компоненты низкой симметрии, возможна неустойчивость, обусловленная ориентационной неупорядоченностью. Симметрия плоских центрально-симметричных молекул при введении одного из двух заместителей может понизиться вплоть до C_s . Примерами таких соединений являются комплексы NMP—TCNQ, DEDMTSF—TCNQ (содержат асимметричные катионы), TSF—DMTCNQ (содержит асимметричный анион) и другие ¹.



¹ Обозначения: NMP — N-диметилфеназиний-ион, DEDMTSF — диэтилдиметилтетраселенофульвален, DMTCNQ — диметил-TCNQ, TSF — тетраселенофульвален.

Одной из альтернативных возможностей упаковки асимметричных фрагментов в стопке является ориентационно-неупорядоченная. Влияние такой неупорядоченности на неустойчивость пайерлсовского типа рассмотрено в работе [29]. Нарушение трансляционной симметрии при ориентационной деформации в отличие от сдвиговой лишь модулирует локальную энергию электрона, оставляя неизменными интегралы перехода. Щель в электронном спектре при этом отсутствует, и пайерлсовский переход не возникает. Учет взаимодействия электронов одномерной цепочки с вращательными колебаниями органических молекул (либронами) показывает возможность существования состояний с так называемыми хиральными волнами зарядовой плотности (ХВЗП). Им соответствует неустойчивость решетки с волновым вектором $\mathbf{Q}=4\mathbf{k}_F$. Переходом в состояние с ХВЗП удается объяснить непрерывное изменение периода сверхструктуры от a до $2a$ и затем до $4a$ в кристаллах TTF—TCNQ, которое происходит в интервале 54—38 К. Очень существенно электрон-либронное взаимодействие также в TSF—TCNQ и (TTF), I_3 [30].

Решеточная неустойчивость квазиодномерных кристаллов обусловлена в общем случае двумя принципиально разными вкладами — димеризацией пайерлсовского типа, осуществляющейся через электрон-фононное взаимодействие, и димеризацией спин-пайерлсовской, обусловленной спин-решеточным взаимодействием. Оценки этих двух различных вкладов сделаны в работе [31] с использованием приближения самосогласованного поля. Для констант межэлектронного взаимодействия взяты промежуточные значения, при которых электронные состояния еще делогоализованы, т. е. $t \sim U$, где t — интеграл перехода электрона между ближайшими электронными состояниями, U — энергия взаимодействия двух электронов на одном узле. Благодаря квадратичной зависимости обменных интегралов от интегралов перехода ($J \sim t^2$) спин-решеточное взаимодействие оказывается эффективнее электрон-решеточного при промежуточных значениях t/U , поэтому спин-пайерлсовский переход более вероятен, чем пайерлсовский.

Этой модели формально удовлетворяет анион-радикальная соль $K^+TCNQ^{\dot{-}}$, испытывающая фазовый переход при 396 К. При этом изменяется энергетическая щель и происходит сложная перестройка одномерной цепочки, сопровождающаяся перестройкой спиновой структуры. Поэтому $K^+TCNQ^{\dot{-}}$ — спиновая система, испытывающая пайерлсовскую неустойчивость в окрестности T_p [32].

Представления о спин-пайерлсовской неустойчивости использованы в работе [33] для объяснения двух коновских аномалий в квазиодномерных солях TCNQ с волновыми векторами $\mathbf{k}_1 = \mathbf{b}^* \rho$ и $\mathbf{k}_2 = \mathbf{b}^* \rho/2$, где \mathbf{b}^* — вектор обратной решетки вдоль цепочек, а ρ — число электронов проводимости на одну молекулу ($\rho < 1$). При $\rho = 1/2$ аномалия с \mathbf{k}_1 вызывается электрон-фононным взаимодействием, при котором пары молекул, содержащие один электрон, объединяются в диады. Аномалия с \mathbf{k}_2 соответствует пайерлсовскому переходу, т. е. переходу в антиферромагнитное состояние, при котором электроны соседних диад образуют синглетные пары (предполагается, что $T_1 > T_2$). Период решетки при этом учитывается.

Исследования ИК-спектров проводящих квазиодномерных кристаллов солей TCNQ, начатые работами Каплунова и др. [34], Кондоу и Саката [35], выявили принципиальное их отличие от спектров других молекулярных кристаллов. Характерной особенностью является наличие широкой полосы поглощения с межмолекулярным переносом заряда вдоль стопки TCNQ, начинающейся со стороны высоких частот в видимой части спектра и тем дальше захватывающей низкочастотную ИК-область, чем выше электропроводность комплекса. Эта полоса охватывает область низкочастотных внутримолекулярных колебаний (ВМК) молекул TCNQ. Наблюдаемый спектр не является простой суммой электронного и колебательного спектров, а имеет более сложный вид: внутри молекулярным колебаниям TCNQ соответствуют аномально уширенные

асимметричные линии, причем поляризованные спектры монокристаллов содержат линии, соответствующие ВМК симметрии A_2 , т. е. запрещенные для изолированной молекулы как электрические дипольные переходы.

В ряде теоретических работ [36—42] установлена важная роль взаимодействия электронной системы с ВМК при интерпретации электронных, кинетических процессов в кристаллах солей TCNQ. Учет такого взаимодействия необходим также, согласно [43], при анализе температурных зависимостей электропроводности и подвижности электронов в кристаллах солей TCNQ. Отметим также, что изучение взаимодействия электронов с высокочастотными ВМК в органических проводящих кри-

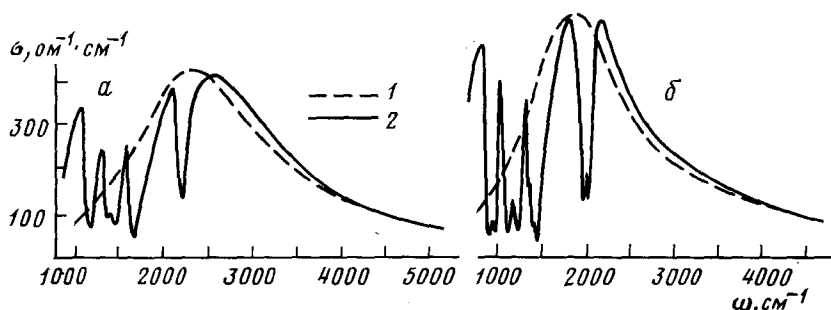


Рис. 2. Спектральные зависимости оптической проводимости кристаллов TEA(TCNQ)₂ для поляризации $E_{||}$ [44]; 1 — невозмущенная электронная полоса; 2 — та же полоса при учете взаимодействия с внутримолекулярными колебаниями; а — 300 К, б — 100 К

сталлах интересно в связи с проблемой реализации высокотемпературной сверхпроводимости по фононному механизму. Первое определение констант электрон-фононного взаимодействия в солях TCNQ на основе анализа ИК-спектров соли TEA(TCNQ)₂ (TEA — тетраэтиламмоний) проведено авторами работы [44].

На основе феноменологической модели в [44] получена формула для компоненты тензора диэлектрической проницаемости вдоль проводящих нитей

$$\varepsilon_{||}(\omega) = \varepsilon_{||}^{\infty} \left[1 + \frac{(\omega_{le}^2 - \omega_{ll}^2)}{\omega_{le}^2 - \omega^2 - ig_e\omega - \sum_k \gamma_k^2 / (\omega_k^2 - \omega^2 - ig_k\omega)} \right]$$

включающая $\varepsilon_{||}^{\infty}$ — фоновую диэлектрическую проницаемость, ω_{le} — продольную частоту, ω_{ll} — собственную частоту одномерного гармонического осциллятора, описывающего электронный переход с коэффициентом затухания g_e ; ω_k и g_k — частоты и коэффициенты затухания ВМК типа k ; γ_k — константы взаимодействия.

Эта формула описывает эффекты сдвига частот и возгорания запрещенных переходов, известные для Фано-резонанса [45]. Спектр оптической проводимости $\sigma(\omega) = \omega \operatorname{Im} \varepsilon_{||}(\omega)$ существенно отличается от суммы электронного и колебательного спектров. Изображенный на рис. 2 спектр является результатом интерференции электронных и колебательных состояний и соответствует антирезонансу сплошного спектра с набором дискретных колебательных уровней. Например, колебание ω_k , расположенное на низкочастотном склоне электронной полосы, проявляется в виде асимметричной полосы (с шириной много большей g_k), начинающейся с высокочастотной стороны неглубоким минимумом, близким по частоте к ω_k . Колебание, расположенное в области максимума электронной полосы, проявляется в виде «провала».

В работе [46] показано, что высокое значение диэлектрической постоянной соли TEA(TCNQ)₂ обусловлено взаимодействием низкочастотных внутримолекулярных колебаний TCNQ с электронами, приводящим к образованию смешанных электрон-фононных состояний с большой силой осциллятора.

Важное значение имеют теоретические работы, посвященные выяснению связи температур сверхпроводящего перехода (T_c) и перехода Пайерлса (T_p). Известно [47], что в первом приближении $T_c \approx T_p$ или же очень близко, из чего следует, что в таких системах сверхпроводимость принципиально ненаблюдаема (сверхпроводящий переход подавляется диэлектрическим). Обе температуры T_c и T_p монотонно возрастают с ростом констант электрон-фононного взаимодействия, причем при малых константах $T_c > T_p$, при больших — $T_c < T_p$ [48]. Это означает, что значения T_c для квазиодномерных систем вряд ли будут велики, однако могут быть все же заметно выше, чем для трехмерного сильно анизотропного металла [49]. Экситонное экранирование, по-видимому, не оказывает решающего влияния на электронные свойства ион-радикальных солей [50].

Вопрос о влиянии примесей в квазиодномерных проводниках на величину T_c и T_p исследован в работах [51, 52]. При слабом электрон-электронном взаимодействии примеси подавляют трехмерный фазовый переход и увеличивают флуктуации сверхпроводимости на единичных цепях. Сильное рассеяние на примесях полностью подавляет диэлектрический пайерлсовский переход, а при достижении некоторой критической их концентрации невозможен и сверхпроводящий переход.

III. КОМПЛЕКС ТЕТРАТИОФУЛЬВАЛЕН — 7,7,8,8-ТЕТРАЦИАНОХИНОДИМЕТАН

Основное внимание исследователей направлено на детальное исследование фазовых переходов в кристаллах TTF — TCNQ. В настоящее время выполнено большое количество прецизионных измерений физических свойств в широком интервале температур. Сопротивление R вдоль проводящих стопок измерено с относительной точностью 10^{-5} . В зависимости dR/dT от T обнаружена резкая отрицательная расходимость при 53 К, связанная с переходом второго рода [53]. На температурной зависимости электропроводности в интервале 20—300 К и при давлениях до $6 \cdot 10^8$ Па наблюдаются две аномалии [54]. Температура первой из них (переход металл — диэлектрик) (54 К при $p=0$) растет с ростом давления, а температура второй (38 К при $p=0$) медленно понижается. Так как в комплексе TTF — TCNQ ширина зоны проводимости увеличивается с ростом давления в исследованном интервале давлений, то эти результаты трудно интерпретировать в рамках существующей теории пайерлсовского перехода. Указанные переходы интерпретированы в работе [55] как независимые переходы в донорной и акцепторной стопках, а именно: переход при 54 К соответствует упорядочению в цепочках TCNQ, а переход при 38 К связан с дальнейшим упорядочением в цепочках TTF, который приводит к появлению щели в стопке TTF. В кристаллах TSF — TCNQ наблюдается лишь один переход при 29 К, что объясняется большим межцепочечным взаимодействием.

Способность комплексов TTF — TCNQ и TSF — TCNQ образовывать твердые растворы дает возможность получения монокристаллов $TTF_xTSF_{1-x}TCNQ$ ($0 \leq x \leq 1$) [56—58]. Исследования электрофизических свойств таких кристаллов позволили выяснить, что в кристалле TTF — TCNQ в интервале 300—58 К проводимость определяется цепочками TCNQ, а в интервале 58—38 К — цепочками TTF. В кристалле TSF — TCNQ проводимости донорной и акцепторной стопок одного порядка. Поэтому кажется вероятным, что за переход при 38 К в TTF — TCNQ ответственны как донорные, так и акцепторные стопки. Простой фазовый переход в TSF — TCNQ расщепляется на два при добавлении небольших количеств TTF — TCNQ ($< 2\%$). Температура более высокотемпературного из переходов быстро увеличивается с ростом концентрации TTF, а низкотемпературного — слабо уменьшается, но область аномалии сопротивления, связанной с ним, резко уширяется.

Измерениями скорости звука в интервале 0—300 К установлено [59, 60], что модуль Юнга анизотропен ($E_a > E_b$, где b — ось максимальной проводимости), растет с понижением температуры, вблизи точки пере-

да (54 К) уменьшается на несколько процентов, причем затухание звука при этой температуре проходит через максимум. Увеличение скорости звука на 1,5% при $T < 52$ К обусловлено замораживанием электронов проводимости. Наблюдается особенность вблизи T_p на зависимости изменения магнитной восприимчивости $d\chi/dT$ от T : вблизи T_p величина $d\chi/dT \sim (T - T_p)^{1/2}$, а $\chi \sim \Delta^2$, где Δ — ширина диэлектрической щели. Особенности на кривых $\chi(T)$ и $(d\chi/dT)(T)$ вблизи второго перехода отсутствуют [61], однако они отчетливо проявляются на кривой $\chi(T)$ после выделения вклада фона (рис. 3) [62].

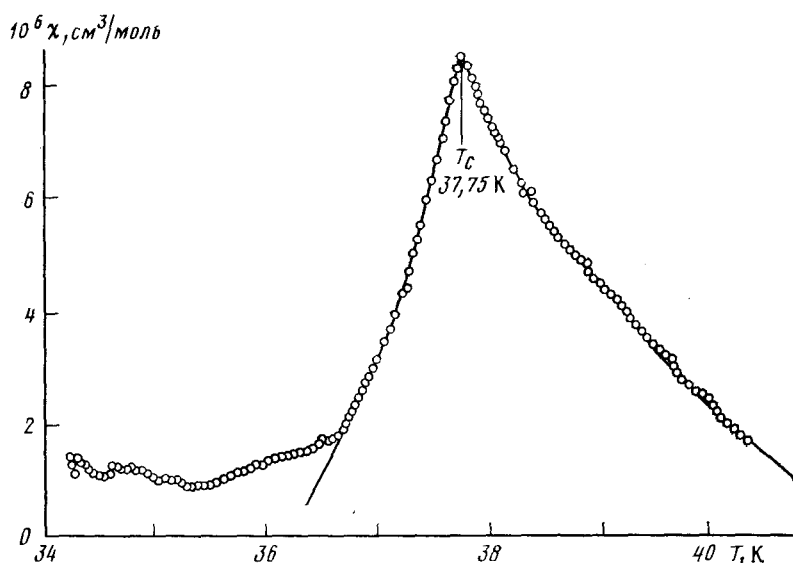


Рис. 3. Аномалия магнитной восприимчивости комплекса ТТФ—ТСНҚ вблизи 38 К после выделения фона, дающего экспоненциальную зависимость $\chi(T)$ [62]

Прецизионными измерениями теплоемкости кристаллов ТТФ—ТСНҚ обнаружено четыре фазовых перехода при 52,6; 48; 46; 37 К [63], а прецизионные измерения модуля Юнга в интервале 54—38 К различают пять фазовых переходов [64]. Эти переходы можно рассматривать как мартенситные превращения, при которых существенную роль играют эффекты упругого взаимодействия и упорядочения микродоменов, приводящие к одно- и трехмерным искажениям решетки. Аномалия при 46 К связана с фазовым переходом в приповерхностной области, соответствующим переходу при 49 К в массивном образце.

Измерением рассеяния нейтронов в интервале 38—54 К обнаружено существование при $T < 38$ К трехмерной структуры с модуляцией дальнего порядка вдоль осей a и b в исходной моноклинной решетке с периодами $4a$ и $3,4b$ [65]. Магнитосопротивление кристаллов ТТФ—ТСНҚ, $\Delta\rho/\rho = [\rho(50 \text{ К}) - \rho(0)]/\rho(0)$, в области температур $T > 54$ К меньше 0,1% [66], а при $T = 52,8$ К имеется пик магнетосопротивления, равный 1,4%. Температура T_p понижается в магнитном поле по закону:

$$\Delta T \sim (\mu_B H)^3 (2k_F)^2 T_p$$

Результаты авторов работы [67], изучавших влияние изотопного замещения $^2\text{H} \rightarrow ^1\text{H}$ и $^{15}\text{N} \rightarrow ^{14}\text{N}$ на переходы при 52,5 К (T_1) и 37,7 К (T_2), подтверждают точку зрения, согласно которой переходы в стопках ТТФ и ТСНҚ являются независимыми. При дейтерировании обеих цепей T_1 увеличивается на 0,75, а при замещении ^{14}N — на 0,6 град. При дейтерировании только ТТФ значение T_1 не меняется, но изменяется T_2 . Наоборот, при дейтерировании только ТСНҚ значение T_1 увеличивается на 0,7 град, а T_2 не изменяется. Этот результат объясняется тем, что вклад в пайерлсовскую неустойчивость дают все колебания молекул; относи-

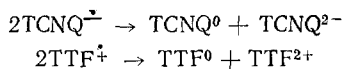
тельный вклад их определяется константами связи. В цепочках TCNQ неустойчивость определяется главным образом внутримолекулярными колебаниями [68].

Для объяснения фазовых переходов в интервале 38—54 К предложено несколько теоретических моделей [69—74]. Переходы при 54, 49 и 38 К удается объяснить на основе теории Гинзбурга — Ландау. В отличие от общепринятой интерпретации в работе [73] утверждается, что переход при 54 К связан с упорядочением в обеих нитях, а не только в стопке TCNQ. Эксперименты по рентгеновскому рассеянию [72] дают возможность связать переход при 54 К с конденсацией аномалии с волновым вектором $2k_F$ в форме сверхструктуры $2a \times 3,4b \times c$, а переход при 49 К — с конденсацией обеих продольных аномалий с векторами $2k_F$ и $4k_F$.

Для объяснения микроаномалий модуля Юнга в области 38—52 К предложена модель [70], основанная на представлении о доменной структуре металлической и диэлектрической фаз: считается, что стопка состоит из проводящих и непроводящих участков, разделенных фазовыми доменными стенками. Переход при 47 К соответствует образованию тетрад из металлических доменов, а переход при 38 К — их упорядочению. Переход при 34 К соответствует исчезновению в стопках TCNQ микродоменных переходов металл — диэлектрик [70, 71]. Существует также интерпретация переходов при 49—54 К, использующая представления о фазонах — возбуждениях основного состояния с ВЗП, нарушающими симметрию, вследствие фазовых сдвигов ВЗП соседних цепочек [69]. Переход при 49 К соответствует неустойчивости фазонной моды. В этой модели существует линейное по амплитуде фазонов взаимодействие с деформацией кристалла, поэтому переход может быть подавлен приложением соответствующего по величине давления. Таким образом, несмотря на обилие экспериментальных данных, ясности в теоретической интерпретации полученных результатов пока нет, что связано главным образом с отсутствием общей теории квазиодномерных систем.

В ряде экспериментальных работ детально исследовано влияние чистоты и совершенства кристаллов TTF—TCNQ на их электрофизические свойства, а также влияние методов измерения. Одним из возможных путей учета влияния совершенства кристаллов является статистический анализ результатов разных авторов. Такой анализ, основанный на обобщении шестисот измерений, выполненных в 18 лабораториях мира [75], показывает, что предположение о сверхпроводящих флуктуациях является излишним. Температура T_g находится в интервале 54—58 К [76]; разброс значений определяется главным образом степенью совершенства монокристаллов и в меньшей мере — концентрацией примесей.

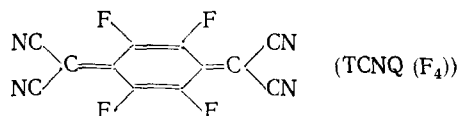
Это показано на кристаллах TTF—TCNQ с концентрацией примесей, не превышающей 10^{-6} [77, 78]. Вследствие малости энергии диспропорционирования ион-радикалов $TCNQ^{\pm}$ и TTF+ кристаллы TTF—TCNQ обладают внутренним источником загрязнений, причем, по данным [79], концентрация примесей, образующихся при диспропорционировании по схемам



может достигать 12%. От таких загрязнений несвободны и кристаллы, выращенные из газовой фазы. Это следует из разброса значений σ_b (при 300 К) для таких кристаллов, находящихся в интервале $(2 \div 6,7) \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ [80]. Очень большого изменения σ в области 58 К не обнаружено и на крупных кристаллах TTF—TCNQ, размеры которых составляли $7 \times 0,5 \times 0,24 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ и $30 \times 6 \times 0,7 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ [81]. Представление об анизотропии σ дают измерения главных ее значений, выполненных на серии кристаллов: $\sigma_b = (4,40 \pm 0,15) \cdot 10^4$, $\sigma_a = (1,30 \pm 0,05) \cdot 10^2$, $\sigma_c = (12,6 \pm 30,0) \cdot 10^2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ [82]. Разброс значений σ_c обусловлен малой толщиной кристаллов в направлении оси c и возможной диффузией токопроводящей серебряной пасты через кристалл.

Важное значение для построения теоретической модели кристаллов TTF—TCNQ имеет величина перенесенного заряда (Δq) в них. Она определялась разными методами, и разброс значений оказался невелик. Прямое численное интегрирование по рентгеновским структурным факторам дает $\Delta q = (8,55 \pm 0,95) \cdot 10^{-20}$ Кл [83]. В экспериментах по комбинационному рассеянию света кристаллами TTF, TTF—TCNQ и $(\text{TTF})_7\text{I}_5$ [84], выполненных в интервале температур 4—77 К, получено $\Delta q = 7,92 \cdot 10^{-20}$ Кл [85]. В спектрах рентгеновской фотоэмиссии обнаружено два пика $N1s$ -уровней, что соответствует двум зарядовым состояниям TCNQ (нейтральному и однократно ионизированному) [86]. Отношение интенсивностей этих пиков, пропорциональное Δq , дает оценочное значение $\Delta q \approx (8,87 \pm 10,61) \cdot 10^{-20}$ Кл.

Зильверман [87] полагает, что величина Δq в КПЗ всегда меньше единицы, и в TTF—TCNQ составляет $9,35 \cdot 10^{-20}$ Кл. Все приведенные результаты подтверждают вывод работы [88] о том, что оптимальная величина Δq , необходимая для получения высокопроводящих КПЗ, составляет $(9,50—12,67) \cdot 10^{-20}$ Кл на молекулу. Это связано с двумя противоположными факторами: при увеличении Δq растет концентрация электронов проводимости (следовательно, и σ), и одновременно увеличивается кулоновское отталкивание электронов, приводящее в пределе к расщеплению зоны проводимости и образованию локализованных электронных состояний. В самом деле, в обладающем низкой проводимостью комплексе TTF—TCNQ



величина Δq , оцененная методом рентгеноэлектронной спектроскопии, составляет $(15,04 \pm 3,17) \cdot 10^{-20}$ Кл [89]. Большая величина Δq получается благодаря большому сродству к электрону (на 0,4 эВ выше, чем у TCNQ [90]). Поэтому TCNQ(F₄) можно использовать для получения высокопроводящих КПЗ, применяя более слабые доноры.

Известны также комплексы TTF с TCNQ иной стехиометрии — $(\text{TTF})_3(\text{TCNQ})_2$ и $(\text{TTF})_2\text{TCNQ}$ [91]. Эти комплексы получают по методике низкотемпературного обмена.

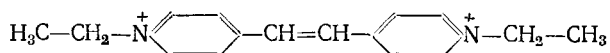
IV. КОМПЛЕКСЫ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА И ИОН-РАДИКАЛЬНЫЕ СОЛИ НА ОСНОВЕ 7,7,8,8-ТЕТРАЦИАНОХИНОДИМЕТАНА

Простые анион-радикальные соли на основе TCNQ привлекают интерес как экспериментаторов, так и теоретиков в связи с тем, что в них реализуются два вида неустойчивости металлического состояния: неустойчивости Мотта и Пайерлса. В большинстве из этих солей при определенных температурах происходит структурный пайерлсовский переход с сохранением моттовской щели. Такой переход исследован в работе [92] рентгенографически для соли $\text{Na}^+\text{TCNQ}^{\cdot-}$. В низкотемпературной фазе ($T < 353$ К) расстояния в стопке $\text{TCNQ}^{\cdot-}$ чередуются: $3,212 \cdot 10^{-10}$ и $3,429 \cdot 10^{-10}$ м, а в высокотемпературной фазе все расстояния выравниваются: $3,385 \cdot 10^{-10}$ м. Аналогичный переход при 396 К в кристаллах $\text{K}^+\text{TCNQ}^{\cdot-}$ [93] сопровождается одновременно перестройкой спиновой структуры, поэтому $\text{K}^+\text{TCNQ}^{\cdot-}$ — это система, испытывающая спин-пайерлсовскую неустойчивость в окрестности T_p . Согласно структурным и магнитным данным [94], спин-пайерлсовская неустойчивость присуща также фиолетовой ($T_p = 301$ К) и голубовато-фиолетовой ($T_p = 215$ К) фазам $\text{NH}_4\text{TCNQ}^{\cdot-}$.

Согласно электрофизическим измерениям, при нагревании происходят фазовые переходы в солях TCNQ не только со щелочными (Li, Na, K), но и с переходными металлами (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) [95]. График зависимости $\lg \rho$ от $1/T$ в интервале 300—500 К состоит из двух ли-

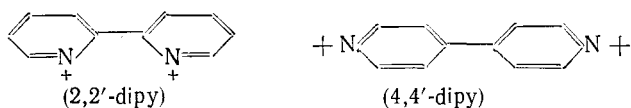
нейных участков и области перехода между ними, причем последняя соответствует постепенному накоплению высокотемпературной фазы в пределах низкотемпературной, т. е. переход размыт. Эти переходы в щелочных солях TCNQ обнаруживаются также ИК-спектроскопически [96] по резкому увеличению интенсивности линий, соответствующих колебаниям молекул TCNQ симметрии A_g . Кулоновское взаимодействие в этих солях дает основной вклад в диэлектрическую щель, так как при T_p величина ее уменьшается незначительно.

Большой интерес исследователей вызвало сообщение авторов работы [97] о получении ими ион-радикальной соли $(\text{DEPE})^{2+}(\text{TCNQ})_4^{2-}$. (Здесь DEPE — диэтилпиридиний — этилен.)



В этой соли металлическое состояние сохраняется вплоть до $\sim 0,03$ К. Этим сообщением был вызван поток публикаций [98—104], посвященных исследованию этой и подобной ей ИПС. В работах [98, 105, 106] для указанной ИПС приведено значение σ_{300} , равное $(1,5-22) \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$; $\sigma_{0,03}/\sigma_{300} \sim 3,7$. Величина термо-ЭДС составляет $35 \cdot 10^{-6}$ В/град и не зависит от температуры. Однако, по данным авторов работы [99], σ_{300} моноклинной фазы равна $\sim 5 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, а зависимость $\sigma(T)$ имеет полупроводниковый характер с энергией активации $E_a = 0,10 \cdot 10^{-19}$ Дж; термо-ЭДС насыщается при высоких температурах, достигая $6 \cdot 10^{-5}$ В/град, что соответствует зоне проводимости, заполненной на 1/4. Ошибочность выводов авторов работ [97, 98, 105, 106] может быть связана с использованием ими очень тонких монокристаллов $\text{DEPE}(\text{TCNQ})_4$, за счет чего могло произойти закорачивание контактов в результате диффузии токопроводящей пасты. Действительно, для ряда подобных солей TCNQ, описанных в [98—104], которые были выделены в виде более крупных кристаллов, получена полупроводниковая зависимость с $E_a = (0,32 \div 0,48) \cdot 10^{-19}$ Дж.

Интересные данные о влиянии симметрии катиона на электрофизические свойства ион-радикальной соли TCNQ получены в работе [107]. Свойства ИПС TCNQ с симметричными (4,4'-dipy) и асимметричными (2,2'-dipy) катионами



резко различны. Соль с симметричным катионом — полупроводник, а с асимметричным — металл, в котором при охлаждении происходит переход металл — диэлектрик. К этой работе примыкают работы [108, 109], в которых исследовано влияние величин дипольных моментов доноров. Если дипольные моменты невелики, то возможно металлическое состояние, в котором эти моменты ориентированы хаотично. Рассеяние на неоднородностях электрического поля подавляет диэлектрический переход, и соли являются разупорядоченными металлами. При больших дипольных моментах возможно возникновение зарядово-упорядоченного состояния, при котором соли являются узкозонными проводниками с низкой проводимостью.

Электрофизические свойства солей TCNQ существенно зависят также от способа получения (образцы содержат различное количество примесных ионов TCNQ^{2-}). Например, в соли $\text{Qn}(\text{TCNQ})_2$ (Qn — хинолиний) изменение концентрации ионов TCNQ^{2-} меняет значение E_a от 0,37 до $0,60 \cdot 10^{-19}$ Дж, а величину σ уменьшает в 10 раз [110]. Помимо этого в процессе получения солей TCNQ молекулы многих растворителей могут внедряться в кристаллическую решетку комплекса; чаще всего это уменьшает сопротивление [111]. Особенно эффективно влияние растворителя проявляется в комплексе $(\text{NMeQn})(\text{TCNQ})_2$ [112, 113]. В нем при 390 К происходит фазовый переход, сопровождающийся резким

уменьшением σ в высокотемпературной фазе. Переход обусловлен уменьшением содержания ацетонитрила, в котором получали комплекс. Испарение его увеличивает структурное разупорядочение в проводящей фазе. Молекулы ацетонитрила экранируют взаимодействие соседних цепей и стабилизируют термодинамически неустойчивую фазу.

Необычный фазовый переход металл — диэлектрик происходит при нагревании кристаллов соли $\text{DECA}(\text{TCNQ})_2$ (DECA — диэтилциклогексилсаммоний [114]). Он является необратимым переходом первого рода, при котором исходная стопка, состоящая из тетрад TCNQ , переходит в

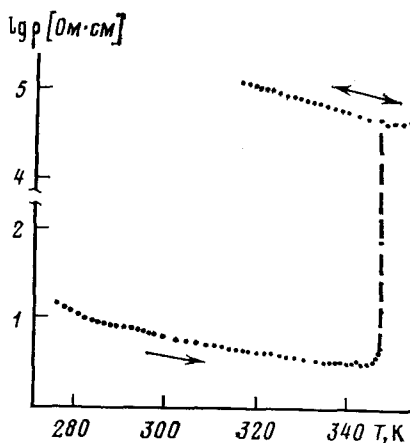
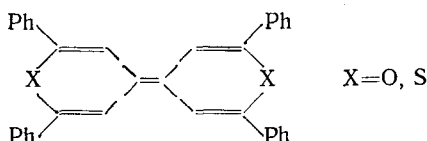


Рис. 4. Температурная зависимость удельного сопротивления кристаллов $\text{DECA}(\text{TCNQ})_2$ [114]

стопку, состоящую из диад в высокотемпературной фазе. Резкие аномалии наблюдаются на кривых температурной зависимости χ , удельной теплоемкости, $\rho(T)$ (рис. 4). Температура перехода сильно зависит от давления ($d\rho/dT \sim 16 \cdot 10^4 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{град}^{-1}$).

При окислении соли $[\text{NMe}_3\text{H}]\text{TCNQ}$ иодом [115] выделен одномерный комплекс с заполненной на $1/3$ зоной, имеющей состав $(\text{NMe}_3\text{H})^+ \cdot (\text{I}_3)^{1/3} - (\text{TCNQ})^{(2/3)-}$. Анизотропия электропроводности, измеренная методом Монгмери, составляет ~ 400 , проводимость $\sigma_{300} = 2000 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ растет вплоть до 240 К, а при 160 К резко уменьшается. Ширина линии ЭПР монотонно убывает вплоть до 160 К, после чего резко увеличивается. Этот переход обратим, и, по данным [116], является переходом Пайерлса.

Интересны комплексы, образованные производными дипиранилидена и его дитиоаналога, которые изоэлектронны TTF [117, 118]. Такие доноры обладают низкими значениями потенциалов ионизации и высокой поляризуемостью. В частности, тетрафенилдипиранилиден



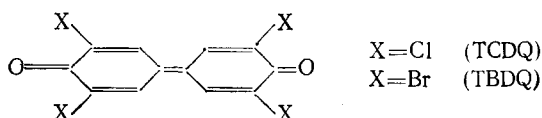
и тетрафенилдитиодипиранилиден образуют с TCNQ комплексы; проводимость первого $\sigma_{300} \sim (2,4 \div 4,0) \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ и уменьшается с понижением температуры по активационному закону ($E_a = 6,41 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}$); проводимость второго $\sigma_{300} \sim (2,5 \div 3,0) \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ и растет при понижении температуры вплоть до 145 К; ниже этой температуры устойчива диэлектрическая фаза. В комплексе тетрафенилдипиранилидена также наблюдается обратимый фазовый переход при 240 К, при котором σ уменьшается на два порядка.

V. ОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОВОДНИКИ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА

Высокопроводящие соединения на основе КПЗ были выделены еще в 1965 г. [119] при использовании в качестве донора тетраэтиотетрацена (ТТТ). *o*-Хлоранил (*o*-CA), *o*-броманил (*o*-BA) и тетрацианэтилен (TCNE) образуют комплексы состава $(\text{TTT})_3(\text{o-CA})$, $(\text{TTT})_3(\text{o-BA})$ и $(\text{TTT})_3(\text{TCNE})_2$. Сопротивления порошкообразных образцов изменяются по активационному закону ($E_a \sim 1,6 \cdot 10^{-20}$ Дж) и при 300 К равны:

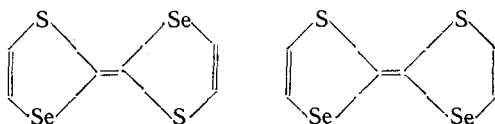
Акцептор	<i>o</i> -CA	<i>o</i> -BA	TCNE
$10^2 \rho_{300}$, Ом · м	2,4	6÷8	15

Высокими значениями сродства к электрону обладают тетрагалоди-фенохиноны:

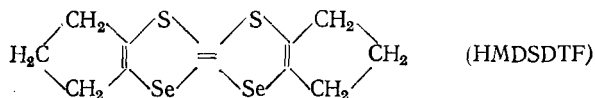


В частности, для TCDQ и TBDQ получено значение [90] $4,49 \cdot 10^{-19}$ Дж, совпадающее со значением сродства к электрону для TCNQ. Хиноидная структура этих акцепторов позволяет предполагать высокую поляризуемость. Ряд ион-радикальных солей TCDQ и TBDQ описан в работах [120, 121]. Низкими значениями электрического сопротивления обладают соли, содержащие такие катионы, как *n*-фенилендиамин (вюрстеровский радикал-катион), феррициний и кобальтициний (0,2—0,8 Ом·м, таблетированные образцы). Высокопроводящие комплексы состава $\text{TTT}(\text{TCDQ})_2$ и $\text{TTT}(\text{TBDQ})_2$ образует также тетраэтиотетрацен [122] ($\sigma_{300} \sim 1,7$ и 8 , Ом $^{-1}$ ·м $^{-1}$ соответственно). Как следует из ИК-спектров, эти комплексы представляют собой ИРС. К сожалению, вследствие крайне ограниченной растворимости ИРС на основе TCDQ и TBDQ практически невозможно выделение солей в виде монокристаллов.

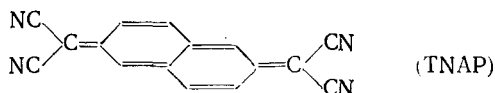
В настоящее время уже достаточно подробно исследованы комплексы замещенных и аналогов TTF с TCNQ и его производными. Как правило, слабая асимметрия донора или акцептора стабилизирует металлическую фазу комплекса, при этом последний является разупорядоченным металлом. Так, например, смешанный *цис*—*транс*-диселенодитиофульвален (DSDTF)



образует с TCNQ комплекс с $\sigma_{300} = (7 \pm 3) \cdot 10^4$ Ом $^{-1}$ ·м $^{-1}$ [123], являющийся разупорядоченным металлом. Его дициклопентапроизводное



образует с TCNQ и TNAP (11,11'-12,12'-тетрацианонафто-2,6-хинодимер) —



высокопроводящие ИРС состава 1 : 1 ($\sigma_{300} \sim 10^4$ Ом $^{-1}$ ·м $^{-1}$ [124]). Комплекс TMTTF (тетраметилтетраэтиотетрафульвален) с 2,5-диметил-TCNQ обладает проводимостью $\sigma_{300} \sim 5 \cdot 10^4$ Ом $^{-1}$ ·м $^{-1}$ с резким максимумом при 50 К ($\sigma_{50}/\sigma_{300} = 10$), а затем переходит в диэлектрическую фазу [125]. Добавка MTCNQ (метил-TCNQ) к комплексу TSF—TCNQ дает смешанный комплекс $\text{TSF}(\text{TCNQ})_{1-x}(\text{MTCNQ})_x$, при этом пик на зависимости

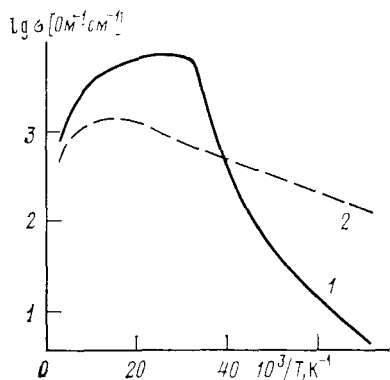


Рис. 5

Рис. 5. Электропроводность кристаллов TSF—TCNQ (1) и TSF(TCNQ)_x(MTCNQ)_{1-x} (2) [126]

Рис. 6. Температурные зависимости электропроводности КПЗ, содержащих низкосимметричные акцепторы: 1—TMTSF—DMTCNQ, 2—TTF—DETCNQ, 3—TTF—MTCNQ [125]

Рис. 7. Температурная зависимость магнитной восприимчивости кристаллов K+CA²⁻; χT/C₀—безразмерный параметр, C₀—константа Кюри

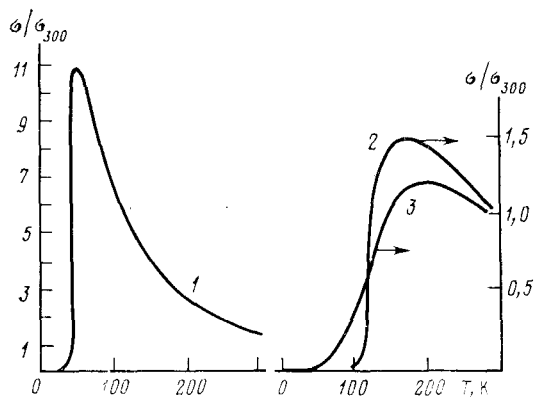


Рис. 6

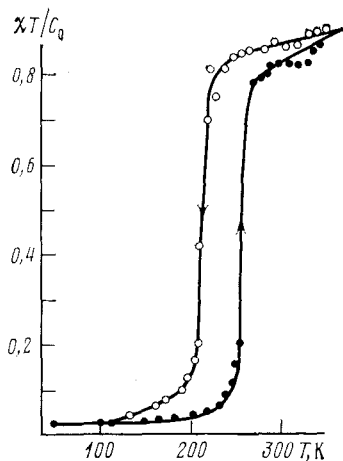
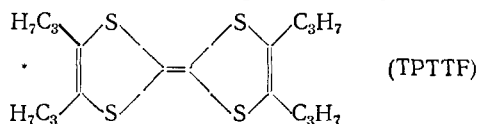


Рис. 7

$\sigma(T)$ смещается в область более высоких температур (от 40 до 75 К), а щель в спектре электронных возбуждений в области ниже температуры перехода уменьшается настолько, что $\sigma_{4,2}$ смешанного комплекса в 10^4 раз превышает $\sigma_{4,2}$ исходного (рис. 5). Комплексы TTF с 2,5-диэтил-TCNQ и 2,5-диметил-TCNQ тоже являются разупорядоченными проводниками, но пайерлсовский переход происходит при более высоких температурах ($T_p \sim 180-210$ К) и увеличение σ составляет лишь 50 и 20% соответственно [125] (рис. 6). По измерениям термо-ЭДС изоструктурный ряд КПЗ TCNQ с TTF, *цис*—*транс*-DSDTF при высоких температурах обнаруживает свойства проводников, а в области 40—60 К происходит переход в диэлектрическую фазу [127]. Например, в кристаллах DSDTF—TCNQ максимум проводимости наблюдается при 60 К [128]. Комплексы² OMTTF, OMDSDTF, а также DBTTF и DBDSDTF с TCNQ и TNAP являются диэлектриками [124, 129]. Возможно, что причина этого — заметное отличие от плоского строения дициклогексапроизводных, с одной стороны, и высокие значения потенциалов ионизации дибензпроизводных — с другой.

Подобным образом комплекс тетрапропилпроизводного TTF с TCNQ



является диэлектриком со структурой прослоенного типа [130], тогда

² Обозначения: OMTTF — октаметилен-TTF, OMDSDTF — октаметилен-DSDTF, DBTTF — дибенз-TTF, DBDSDTF — дибенз-DSDTF, TNAP — тетрацианонафтохинодин-метан, HMTTF — гексаметилен-TTF.

Анизотропия проводимости органических проводников при 300 К

Проводник	σ_b/σ_a	σ_b/σ_c	$10^4 \sigma_{b_{300}} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$
TTF—TCNQ	300—500	120	4 ± 1
TSF—TCNQ	150—300	130—280	8 ± 1
HMTSF—TCNQ	30	450	18 ± 2

как магнитные и динамические свойства комплекса TMTTF—TCNQ (TMTTF—тетраметил-TTF) подобны свойствам TTF—TCNQ [131]. По-видимому, главная причина этого — наличие объемного заместителя и, следовательно, недостаточно эффективного перекрывания в стопке, состоящей из одних молекул TPTTF.

Однако комплекс HMTTF—TCNQ (он содержит неплоский катион) обнаруживает металлический тип проводимости вплоть до ~ 75 К, после чего переходит в диэлектрическую фазу [132]. Два резких перехода при 49 ± 1 и 43 ± 1 К соотнесены с перестройкой стопок HMTTF и TCNQ соответственно. Более того, комплекс HMTSF—TCNQ (где HMTSF—гексаметилентетраселенофульвален) сохраняет металлический тип проводимости вплоть до 0,06 К. По-видимому, отклонения от плоского строения для этих доноров не столь существенны, чтобы воспрепятствовать эффективному перекрыванию орбиталей доноров в стопке. К комплексу HMTSF—TCNQ обнаружено также [133] взаимодействие между стопками HMTSF и TCNQ, проявляющееся в укороченных межмолекулярных контактах. Этот эффект, по всей вероятности, стабилизирует металлическую фазу. Измерения анизотропии проводимости органических проводников, выполненные авторами работы [134] (таблица), показывают, однако, что кристалл HMTSF—TCNQ далеко не изотропен. В какой-то мере его можно рассматривать как анизотропный квазидвумерный проводник, образованный слоями, ориентированными вдоль осей *a* и *b*.

Большая анизотропия проводимости комплексов TMTSF—TCNQ, TMTTF—TCNQ, DEDMTSF—TCNQ обнаружена авторами работы [135]. Интерпретируя эти результаты, можно прийти к выводу, что в соединениях, содержащих серу, ток идет по донорным, и по акцепторным стопкам, а в соединениях, содержащих Se,—только по акцепторным. Для комплекса TMTSF—TCNQ известно две фазы — проводящая и диэлектрическая [136].

Вообще полиморфизм — весьма распространенное явление для КПЗ. Полиморфизм возможен при идентичном составе и может быть обусловлен различным содержанием растворителя. Полиморфизм типа P_1 известен для NMP—TCNQ, $\text{Et}_2\text{TCl}(\text{TCNQ})_2$ (Et_2TCl —3,3'-диэтилтиозолин-карбоцианиний-ион), RbTCNQ, TMPD—CA и K^+CA^- [137]. Обе формы могут кристаллизоваться одновременно; часто их можно различать уже визуально, в других случаях различие обнаруживается при изучении оптических или электрофизических свойств.

Включение молекул растворителя в решетку КПЗ (полиморфизм P_2 , т. е. полиморфизм второго рода) может сильно изменять физические свойства комплекса. Комплекс TTT(TCNQ)₂ включает молекулы ацетонитрила, хлорбензола, или нитробензола. Это приводит к сильно разупорядоченной структуре. Комплекс бензидин — TCNQ включает хлористый метилен или бензол.

В кристаллах K^+CA^- , содержащих одномерную цепочку ион-радикалов CA^- , при охлаждении происходит фазовый переход, четко проявляющийся на кривой $\chi(T)$ (рис. 7) [138]. Восприимчивость низкотемпературной фазы одинаково хорошо описывается моделью синглет-триплетных возбуждений и моделью Изинга. Гидратированная форма соли диамагнитна в интервале 70—300 К, что связано со стабилизацией синглетного

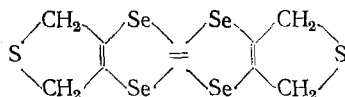
основного состояния (в гидратированной форме цепочка CA^+ состоит из синглетных димеров).

О влиянии природы донора на электрофизические свойства КПЗ дают представление температуры T_p , определенные в [139] по измерениям диэлектрической восприимчивости:

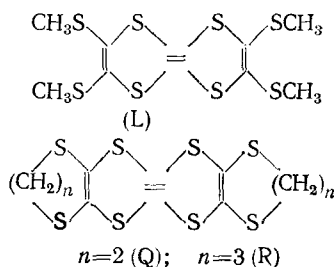
КПЗ	TTF—TCNQ	DSPTS—TCNQ	TSF—TCNQ	TTF _{0,97} TSF _{0,03} TCNQ	TMTTF—TCNQ
T_p , К	53	50	29	50	40

Металлическая фаза более стабильна как при замене серы на селен, так и при введении малообъемного заместителя. В обоих случаях улучшаются межмолекулярные контакты между стопками донора и акцептора.

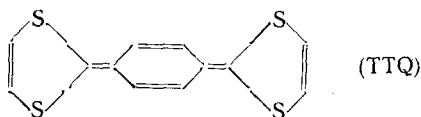
Синтезирован ряд доноров — аналогов TTF, превосходящих последний по донорной способности, например ди-2,5-дигидротиено-1,4,5,8-тетраселенофульвален, подобный в структурном отношении HMTSF [140]:



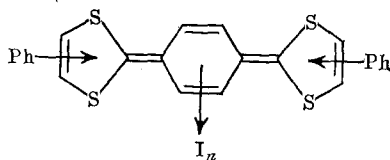
Он образует с TCNQ комплекс состава 1 : 1, электропроводность которого $\sigma_{300} = 6 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Получен ряд производных TTF с еще большим содержанием серы — алкилтиопроизводные:



Эти доноры образуют с TCNQ КПЗ состава L(Q, R)TCNQ в виде кристаллов черного цвета. Проводимость σ_{300} комплексов Q—TCNQ и R—TCNQ выше, чем TTF—TCNQ, а σ_{300} для L—TCNQ ниже [141]. Наконец, выделено производное сверхдонора — тетратиохинодимера

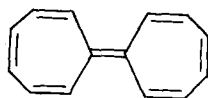


в виде иодида дифенил-TTQ:



Этот иодид существует в виде равновесной смеси ИПС и КПЗ [142]. Нейтральный TTQ получен лишь в виде красного раствора в бензоле, крайне неустойчивого к окислению.

Исследование электронных спектров поглощения растворов гептафульвалена



и TCNQ показало перспективность применения этого донора (изоэлект-

ронного TTF) для синтеза на его основе КПЗ и ИРС [143]. К сожалению, из раствора комплекс не выделен.

Таким образом, единственным КПЗ, сохраняющим металлические свойства при гелиевых температурах, является комплекс HMTSF—TCNQ (проводимость металлического типа сохраняется в нем при давлениях $p > 2,5 \cdot 10^8$ Па и температурах до $2 \cdot 10^{-2}$ К [144]). При низких температурах он обладает большим и анизотропным магнетосопротивлением, высокой подвижностью носителей ($\sim 4 \cdot 10^8$ м²/В·с для электронов и $1,2 \cdot 10^8$ м²/В·с для дырок). Исчезновение магнетосопротивления при температурах выше 80 К указывает на одномерный характер системы при этих температурах. Магнитная восприимчивость растет с повышением температуры. В комплексе HMTSF—TCNQ впервые для квазиодномерных проводников обнаружена значительная ЭДС Холла [145, 146]. Возможность этого эффекта в квазиодномерных проводниках была предсказана в работе [147]. В двухзонной модели КПЗ холловская подвижность обусловлена либо прыжковым механизмом (если зоны не перекрываются), либо резонансным туннелированием (перекрывающиеся или совпадающие зоны). В кристаллах HMTSF—TCNQ постоянная Холла R_H при высоких температурах положительна, при охлаждении растет вплоть до 50 К, а затем меняет знак при 32 К. Это означает увеличение вклада электронов в проводимость по сравнению с дырками при охлаждении.

Эффект Холла обнаружен также в кристаллах TTF—TCNQ измерениями на постоянном токе [148] и СВЧ-методом [149]. При комнатной температуре значение R_H , измеренное на постоянном токе, составляет $-(4,2 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$ В·Вб⁻¹·м⁻¹, что согласуется с выводом автором работы [55] о преобладающем вкладе в электропроводность комплекса TTF—TCNQ акцепторных стопок.

VI. ОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОВОДНИКИ НА ОСНОВЕ КАТИОН-РАДИКАЛЬНЫХ СОЛЕЙ

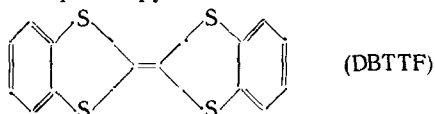
Проводники на основе катион-радикальных солей с простыми, главным образом, неорганическими анионами представляют собой проводники дырочного типа. В настоящее время такие проводники получены на основе производных и аналогов TTF, TTT (тетратиотетрацен) и TST (тетраселенотетрацен). Состав их может быть выражен формулой DY_n , (где D—TTF, TTT, TST, Y — неорганический анион), причем n , как правило, нецелое.

Методы синтеза катион-радикальных солей обсуждаются в обзоре [17]. Галогениды часто получают прямым окислением растворов доноров растворами соответствующих галогенов. Соотношение донор — галоген, варьируемое в широких пределах, определяет состав солей.

Прямое окисление TTF иодом и бромом дает соли состава TTF(I)_{0,71} и TTF(Br)_{0,71} [150, 151]. Проводимость бромида равна $(300 \div 350) \cdot 10^2$ Ом⁻¹·м⁻¹, слабо меняется в интервале 180—300 К и быстро убывает ниже 180 К с энергией активации $0,13 \cdot 10^{-19}$ Дж. Электропроводность кристаллов иодида σ_{293} $(1,0 \div 4,5) \cdot 10^4$ Ом⁻¹·м⁻¹ и резко уменьшается при 240 К, обнаруживая значительный гистерезис. В области перехода имеются аномалии и в термо-ЭДС, и в интенсивности линий ЭПР. Все эти особенности связаны с существованием сильного взаимодействия одномерных цепочек в кристаллах солей, а также с изменением взаимодействия иода со стопками TTF в области перехода металл — диэлектрик [152].

Прямым окислением TTF и TMTTF растворами дироидана (SCN)₂ получены тиоцианаты этих доноров, состав которых зависит от исходного соотношения реагентов и строения доноров: TTF образует соли состава TTF(CNS)_{0,5} и TTF(SCN), а TMTTF—состава TMTTF(SCN)_{0,5} и TMTTF(SCN)₂ (последний — диэлектрик [153]). При варьировании соотношения донор — галоген в пределах от 1 : 0,5 до 1 : 8 получена серия солей TMTTF состава: (TMTTF)I_n, $n=0,5; 1,3; 2,6; 3,7$ и (TMTTF)Br_n, $n=0,5; 0,8; 6,0$ [154].

Серия ИРС получается при окислении TTF хлоридом меди (II), состав этих солей зависит от природы растворителя. Из этанола выделен пурпурный комплекс $(\text{TTF})_3(\text{CuCl}_2)_5$, содержащий TTF^+ и TTF^{2+} [155]. После перекристаллизации его в ацетонитриле получается черная игольчатая соль $(\text{TTF})_2\text{CuCl}_4$, а при прямом окислении в ацетонитриле—желтый продукт состава $\text{TTF}^{2+}(\text{CuCl}_4)^{2-}$ [155]. Ряд органических проводников на основе дибензотетрафуровалена

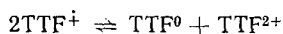


выделен при окислении последних солями металлов. В частности, получены соли $\text{D}(\text{SnCl}_6)_{0,375}$, $\text{D}_4\text{Ti}_2\text{Cl}_9$, $\text{D}_8\text{Pt}_2\text{Cl}_9$, D_2PtCl_5 , $\text{D}_7\text{Pt}_2\text{Br}_9$, DPtBr_5 , D_2FeCl_4 , DFeCl_4 , $\text{D}(\text{PtCl}_6)_{0,375}$, $\text{D}(\text{SnCl}_6)_{0,375}$, $\text{D}_{2,5}\text{FeCl}_4$ (здесь D—DBTTF) [156—159]. Соли $\text{D}(\text{MCl}_6)_{0,375}$ ($\text{M}=\text{Pt}, \text{Sn}$) и $\text{D}_{2,5}\text{FeCl}_4$ —проводники, при 180—200 К переходящие в состояние диэлектрика Пайерлса. Они содержат DBTTF с формальной степенью окисления 0,75—0,8, наиболее благоприятный для реализации металлического состояния [88].

Во многих случаях эффективен метод синтеза катион-радикальных солей по реакции обмена. Так, например, выделены, тио- и селеноцианаты TTF состава $(\text{TTF})_{11}\text{Y}_6$ ($\text{Y}=\text{SCN}$ или SeCN) [160, 161] и $(\text{TTF})_7\text{I}_3$. Все они изоморфны, но иодид—полупроводник, а тио- и селеноцианаты—проводники вплоть до 220 К. Авторы работы [162] приводят иной состав тио- и селеноцианатов— $(\text{TTF})_{12}\text{Y}_7$. Термо-ЭДС этих солей положительна и линейно падает с понижением температуры. Это подтверждает металлический тип проводимости и означает, что носителями являются дырки.

Одним из эффективных методов синтеза катион-радикальных солей является метод окисления перекисью водорода в присутствии соответствующей кислоты. Окисление DBTTF в присутствии HBF_4 в бензонитриле дает соль состава $\text{DBTTF}(\text{BF}_4)_{0,80}$ [163]. Проводимость спрессованных образцов соли ($\sigma_{300} \sim 80 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$) мало меняется при охлаждении до 180 К, а затем происходит резкий переход в диэлектрическую фазу. Вещество остается при этом в парамагнитной фазе, поэтому данный переход может быть обусловлен неустойчивостью Мотта. Тетрафторбораты TMtTF имеют состав $\text{TMtTF}(\text{BF}_4)_{0,5}$ (проводник) и $(\text{TMtTF})_x(\text{BF}_4)_y$ ($x/y \sim 1$, диэлектрик, $\sigma_{300} \sim 2 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$) [164].

Все галогениды TTF содержат более или менее значительное количество примесей внутреннего происхождения. Это обусловлено диспропорционированием катион-радикала TTF^+ по схеме:



Случайное, температурно-зависимое распределение примесей стабилизирует металлическое состояние [165].

Пожалуй, наибольший интерес в настоящее время представляют катион-радикальные соли TTT и TST. Выделена целая серия иодидов TTT, образующихся при непосредственном окислении его иодом. Иодид состава $(\text{TTT})\text{I}$ —проводник вплоть до 200 К, а иодид $(\text{TTT})\text{I}_{1,5}$ —до 50 К [166]. Исследованиями электронных спектров кристаллов и растворов $(\text{TTT})\text{I}_{1,5}$ доказано, что эта соль представляет собой трииодид $(\text{TTT})_2^+ \text{I}_3^-$ [167], т. е. степень окисления TTT в ней равна 0,5. Авторы работы [168] не обнаружили перехода металл—диэлектрик в соли $(\text{TTT})_2\text{I}_3$ вплоть до 3,3 К. При 50 К значение $\sigma(T)$ проходило через максимум, но система оставалась в проводящем состоянии. Далее, в [169] сообщалось о выделении иодида $(\text{TTT})\text{I}_{1,6}$ (монокристаллы, $\sigma_{300} = (7,0 \div 15,0) 10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$). Степень неупорядоченности в нем такова, что подавляется диэлектрический пайерлсовский переход. Ситуация прояснилась после опубликования работы [170], в которой показано, что в действительности имеет смысл говорить о фазе $(\text{TTT})\text{I}_x$, где x меняется от 1,5 до 1,55. С увеличением x значение I_{max} уменьшается, а величина σ_{max} тем больше,

чем меньше T_{\max} . При низких температурах все же происходит переход металл — диэлектрик, температура его существенно зависит от содержания иода. Этими же авторами описан новый иодид $(\text{TtT})\text{I}_3$ ($\sigma_{300} \sim 50 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$).

Кристаллы иодида $(\text{TtT})_2\text{I}_3$ получают и в газовой фазе [171, 172], но структура его не совпадает с приведенной в работе [166], а $T_{\max} = 35 \pm 3 \text{ К}$. Интересные результаты получены при вычислении энергии Маделунга иодида $(\text{TtT})_2\text{I}_3$ [173]. Эта энергия в зависимости от относительного сдвига ионов I_3 имеет два минимума, разделенных максимумом с $E_a = 4,8 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$. Это создает возможность относительного скольжения ионов в цепочке $(\text{I}_3)_x$ при повышении температуры, что приводит к структурному беспорядку.

Совместное окисление ТТТ иодом и бромом дает возможность выделить смешанную соль $(\text{TtT})_2\text{I}_x\text{Br}_{3-x}$ [174]. Качественно зависимость $\sigma(T)$ подобна наблюдаемой для чистого иодида, но T_{\max} выше — 150—180 К.

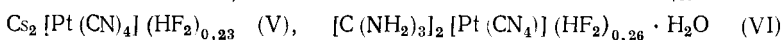
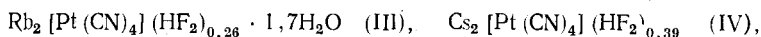
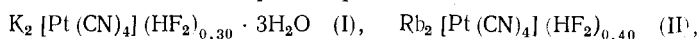
Хидекелем с сотр. [175] получены иодиды TST , имеющие состав $(\text{TST})\text{I}_{0,7-0,8}$, $(\text{TST})\text{I}_{1,80-1,85}$, $(\text{TST})\text{I}_{2,2-2,4}$ и иодид неизвестного состава $(\text{TST})\text{I}_x$. В работах Хидекеля и Ягубского с сотр. [176, 177] описаны хлорид и бромид TST составов $(\text{TST})_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{CSN}$). Они получают при окислении TST одноэлектронными окислителями (TCNQ , TCNE) в присутствии ионов Cl^- , Br^- или CSN^- . Хлорид и бромид — проводники, а роданид — полупроводник. Дальнейшими исследованиями, выполненными в лаборатории Щеголева [178, 179] на кристаллах $(\text{TST})_2\text{Cl}$, были обнаружены: фазовый переход при 25 К типа металл I — металл II и фаза высокого давления при $p > 6 \cdot 10^8 \text{ Па}$ — также металлическая (металл III, $\rho_{10\text{К}} \sim 1,1 \cdot 10^{-7} \text{ Ом} \cdot \text{м}$). Согласно замечанию авторов работы [133], общим для структур комплексов $(\text{HMTSF})\text{TCNQ}$ и $(\text{TST})_2\text{Cl}$ является взаимодействие между стопками, проявляющееся в укороченных межмолекулярных контактах.

Исследование магнетосопротивления и анизотропии проводимости $(\text{TST})_2\text{Cl}$ [180] приводит к аналогичному выводу — низкотемпературное состояние хотя и сильно анизотропно, но не одномерно.

VII. ПРОВОДНИКИ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ И КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Комплексы платины смешанной валентности стали уже традиционными объектами исследования. Помимо хорошо изученных цианидов платины, частично окисленных хлором или бромом, высокопроводящие соединения выделены также на основе комплексных оксалатов. Одномерная проводимость металлического типа обнаружена, например, в соединениях $(\text{H}_3\text{O})_{1,6}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [181] и $\text{K}_{1,6}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 1,2 \text{ H}_2\text{O}$; последний содержит, подобно комплексному цианиду $\text{K}_{1,75}[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}$ [182, 183], квазидвумерную зигзагообразную цепочку атомов платины, в которой имеется три кристаллографически неэквивалентных атома Pt (рис. 8). Группы $\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, расположенные на расстоянии $c/2$, находятся в заслоненной конфигурации, а на расстоянии $c/4$ — в шахматной. Реакциями обмена выделены аналоги соли Кругмана — $(\text{NH}_4)_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{Cl}_{0,3} \cdot 3,2 \text{ H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_{2,2}[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{Cl}_{0,5} \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$, в которых диэлектрический пайерлсовский переход происходит при 150 К [184], и соль $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2 \cdot [\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{Br}_{0,23} \cdot \text{H}_2\text{O}$, которая уже при комнатной температуре находится в состоянии диэлектрика Пайерлса [185]. Для нее возможен солитонный механизм проводимости.

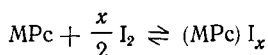
При электрохимическом окислении солей $\text{M}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ в присутствии ионов F^- или HF_2^- из водных растворов выделены соли:



Проводимость солей (II), (IV), (V), измеренная на монокристаллах при

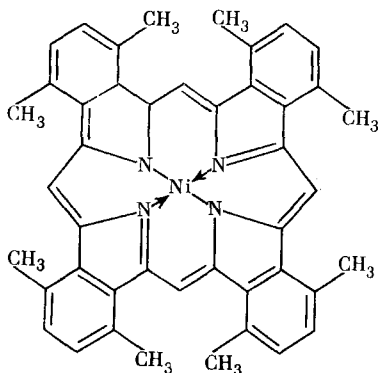
комнатной температуре, составляет соответственно $1,6 \cdot 10^5$, $2 \cdot 10^5$ и $(2,5 \div \div 3,5) \cdot 10^4$ Ом $^{-1}$ ·м $^{-1}$ [186, 187]. Температурная зависимость некоторых комплексных соединений платины представлена на рис. 9.

Новый класс высокопроводящих квазиодномерных металлоорганических соединений образуют частично окисленные фталоцианины и порфирины [17, 188—191]. Такие вещества получают, например, при частичном окислении иодом комплексов фталоцианина (Pc) с переходными металлами (Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pt):



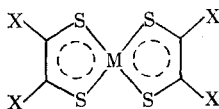
Иод присутствует в этих соединениях главным образом в виде иона I_3^- ; $0,5 \leq x \leq 3,0$. Проводимость некоторых из них ($\text{CuPcI}_{1,71}$ и $\text{PtPcI}_{0,93}$) сравнима с проводимостью комплекса Qп(TCNO) $_2$.

Сопротивление тонких пленок PbPc уменьшается с понижением температуры вплоть до 50 К и остается постоянным при более низких температурах. Проводимость частично окисленных иодом порфиринов незначительно повышается при понижении температуры от 380 до 300 К. При окислении комплекса никеля с 1, 4, 5, 8, 9, 12, 13, 16-октаметилентетрабензпорфирином Ni(OMTBP)

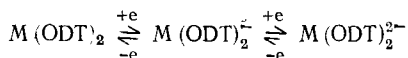


иодом выделены соединения состава $\text{Ni(OMTBP)(I}_3)_y$ с $y = 0,35 \pm 0,03$ и $0,97 \pm 0,10$. Проводимость комплекса с $y = 0,35$ обнаруживает максимум при $T \sim 300$ К ($\sigma_{\text{max}} = 1,5 \cdot 10^3$ Ом $^{-1}$ ·м $^{-1}$ (рис. 10), для комплекса с $y = 0,97$ максимум смещен к T 340 К.

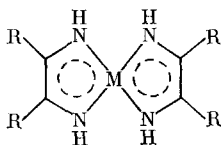
Другим интересным классом металлоорганических соединений, образующих кристаллы квазиодномерного строения, являются олефиндитиолаты переходных металлов общей формулы M(ODT)_2 (ODT — олефиндитиолатный ион, обладающий плоским строением с симметрией D_{2h}):



Здесь M — атом переходного металла, $x = \text{Alk, Ag, CN, CF}_3, \text{H}$. Особенностью олефиндитиолатов является легкость их одно- и двухэлектронного восстановления с сохранением плоского строения:



Подобные свойства присущи также олефиндииминатам переходных металлов такого же состава:



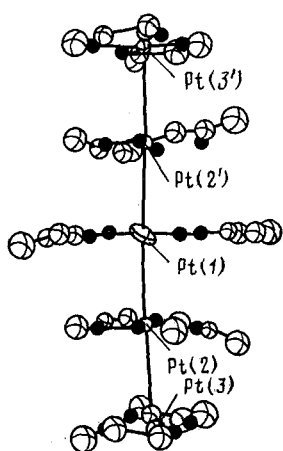


Рис. 8

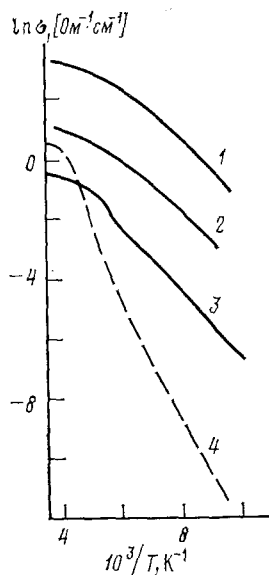
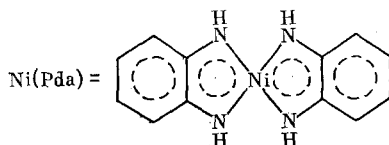
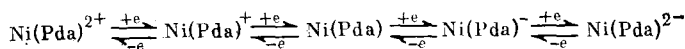


Рис. 9

Рис. 8. Одномерная цепочка ионов $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{1,6-}$, содержащая три кристаллографически неэквивалентных атома Pt [182]

Рис. 9. Температурная зависимость электропроводности кристаллов комплексных цианидов платины: 1 — $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{Cl}_{0,3} \cdot 3,2\text{H}_2\text{O}$, 2 — $(\text{NH}_4)_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{Cl}_{0,3} \cdot 3,2\text{H}_2\text{O}$, 3 — $(\text{NH}_4)_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{Cl}_{0,5} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 4 — $(\text{NH}_4)_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{Cl}_{0,5} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [184]

Для *o*-фенилендиимината никеля, например, известно пять степеней окисления:



Все его формы имеют плоское строение [192].

Поэтому применение олефиндителиолатов и олефиндииминатов для синтеза КПЗ и ИРС на их основе вдвойне интересно, так как в них принципиально возможно образование проводящих акцепторных и (или) донорных стопок за счет перекрывания частично заполненных в результате переноса заряда d_z -орбиталей переходного металла. В этом смысле они могут объединять свойства цианидов платины смешанной валентности (КСР) и КПЗ на основе TCNQ или TTF.

Некоторые из выделенных комплексов такого типа действительно обладают высокой проводимостью. Например, перилен (Pe) образует с малеинодинитрилдитиолатом (mnt) никеля, меди и палладия проводящие комплексы состава $(\text{Pe})_2^+[\text{M}(\text{mnt})_2]^-$ с термически активированным проводящим состоянием ($E_a \sim (1,6 \div 3,2) \cdot 10^{-21}$ Дж) [193]. Согласно [194, 195], квазиодномерным проводником является комплекс $(\text{TTF})_{1,2}\text{NiS}_4\text{C}_4\text{H}_4$, выделенный в виде кристаллов черного цвета ($\sigma_{298} \sim 3 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$). Его кристаллы образованы одномерными цепочками TTF, разделенными ионами $[\text{NiS}_4\text{C}_4\text{H}_4]^-$. Степень заполнения электронной зоны в нем равна 1/6. Активационный характер проводимости комплекса ($E_a \sim 1,76 \cdot 10^{-20}$ Дж) обусловлен наличием пайерлсовской щели. Электронные и магнитные свойства вполне аналогичны КСР.

Выделен комплекс состава $(\text{TTF})_2\text{NiS}_4\text{C}_4\text{H}_4$. Комплексы TTF с олефиндитиолатами обладают интересными магнитными свойствами. Магнитная восприимчивость комплексов $\text{TTF}[\text{PtS}_4\text{C}_4(\text{CF}_3)_4]$ и $\text{TTF}[\text{NiS}_4\text{C}_4(\text{CF}_3)_4]$ [196, 197] описывается моделью одномерного ферромагнетика с антиферромагнитным взаимодействием между цепями. Антиферромагнитному упорядочению соответствует пик на зависимости $\chi(T)$ при температуре ниже 12 К. Комплекс $(\text{TTF})_2[\text{NiS}_4\text{C}_4\text{H}_4]$ является парамагнетиком с одним неспаренным электроном на молекулу.

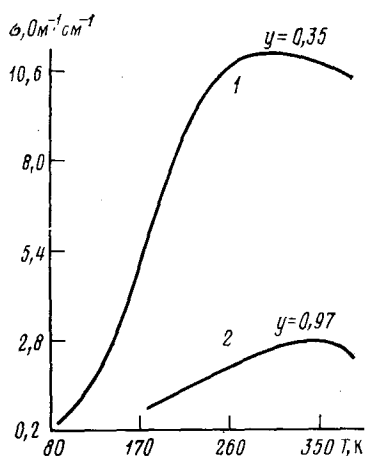


Рис. 10

Рис. 10. Проводимость кристаллов $\text{Ni}(\text{OMTBP})(\text{I}_3)_y$: 1 — $y=0,35$, 2 — $y=0,97$ [191]

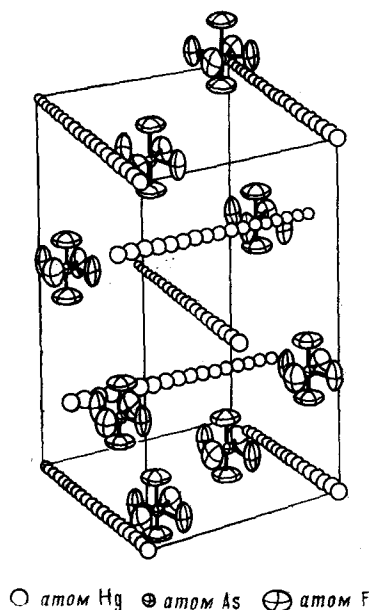
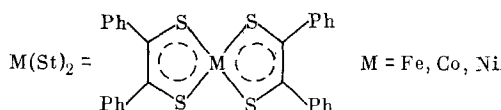


Рис. 11

Рис. 11. Кристаллическая структура $\text{Hg}_{2.86}\text{AsF}_6$

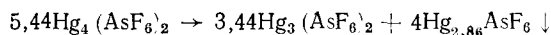
Возможность замены центрального атома в молекулах олефиндитиолатов позволяет варьировать их магнитные свойства в широких пределах. Это было продемонстрировано на примере стильбендитиолатов переходных металлов [198].



Стильбендитиолат никеля — диамагнетик; для восприимчивости $\text{Co}(\text{St})_2$ в интервале 4—300 К справедлив закон Кюри—Вейсса ($\Theta < 1\text{ К}$, $\mu_{\text{эф}} = 2,06 \mu_B$), а восприимчивость комплекса $\text{Fe}(\text{St})_2$ описывается моделью одномерного гейзенберговского антиферромагнетика с низкотемпературным ростом $\chi(T)$, обусловленным конечной длиной цепей [198].

Изучение магнитных свойств комплексов $\text{TTF}[\text{MS}_4\text{C}_4(\text{CF}_3)_4]$ ($\text{M} = \text{Cu, Au}$) привело к открытию принципиально нового явления — спин-пайерлсовского перехода [199—201], теоретически предсказанного Пайтом [202]. Восприимчивость обоих комплексов имеет широкий максимум при $T \sim 50\text{ К}$; при $T = 12\text{ К}$ ($\text{M} = \text{Cu}$) и $2,1\text{ К}$ ($\text{M} = \text{Au}$) величина $\chi(T)$ плавно уменьшается. Это уменьшение хорошо описывается теорией одномерного пайерлсовского перехода в антиферромагнитной пайерлсовской цепочке. При $T < T_p$ новые кристаллические фазы комплексов содержат спаренные группы TTF со спином $S = 1/2$.

Пожалуй, наиболее интересными среди неорганических высокоанизотропных соединений свойствами обладают соли ртути смешанной валентности [203—210]. В жидкой двуокиси серы при непосредственном взаимодействии ртути со стехиометрическими количествами AsF_5 получаются соли $\text{Hg}_3(\text{AsF}_6)_2$ и $\text{Hg}_4(\text{AsF}_6)_2$. Обе соли содержат линейные, дискретные поликатионы ртути Hg_3^{2+} и Hg_4^{2+} соответственно. Катион Hg_3^{2+} содержится также в соли $\text{Hg}_3(\text{AlCl}_4)_2$ [211]. На начальной стадии взаимодействия ртути с AsF_5 образуются малорастворимые в SO_2 кристаллы золотистого цвета, имеющие состав $\text{Hg}_{2,85}\text{AsF}_6$. Это же соединение является продуктом диспропорционирования соли $\text{Hg}_4(\text{AsF}_6)_2$ при медленном охлаждении ее раствора в SO_2 :



Соединение с подобным катионом получается также при окислении ртути пентафторидом сурьмы; оно имеет состав $\text{Hg}_{2,91}\text{SbF}_6$. Формальная степень окисления ртути в этих солях равна 0,35 и 0,34 соответственно. Особенностью кристаллической структуры обеих солей является наличие бесконечных непересекающихся линейных цепочек атомов ртути, направленных в двух взаимно перпендикулярных направлениях (рис. 11). Следствие такой структуры — квазиодномерное поведение кристаллов солей на макроскопическом уровне. Длина связи в цепочке Hg—Hg ($2,64 \cdot 10^{-10}$ м) заметно короче, чем в металлической ртути ($3,005 \cdot 10^{-10}$ м) и несоизмерима с периодом решетки соли. Однако расстояние между цепочками ртути составляет всего $3,085 \cdot 10^{-10}$ м, что создает возможность значительного взаимодействия между цепочками.

Таким образом, описанные системы обладают всеми условиями для реализации одномерного металлического состояния. Проводимости в базисной плоскости кристаллов $\text{Hg}_{2,86}\text{AsF}_6$ и $\text{Hg}_{2,91}\text{SbF}_6$ σ_{ab} (300 К) равны соответственно $8,7 \cdot 10^5$ и $\sim 10^6$ Ом $^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Анизотропия проводимости кристаллов $\text{Hg}_{2,86}\text{AsF}_6$ составляет $\rho_{ab}/\rho_c \sim 70$ при комнатной температуре. Величина ρ_{ab} в этой соли необычно быстро убывает при охлаждении, уже при 4,2 К значение $\rho_{ab} \sim 10^{-9}$ Ом $\cdot \text{м}$, что ниже предела измерения. Экстраполяция зависимости $\rho_{ab}(T)$ на нулевую температуру дает отсутствие остаточного сопротивления. Сопротивление ρ_c при 4 К скачком (в интервале 0,2 К) уменьшается практически до нуля. Исчезновение этого перехода в магнитных полях, направленных как параллельно базисной плоскости, так и перпендикулярно ей, позволяет отнести его к сверхпроводящему. Критическое поле минимально, если оно направлено вдоль оси c , и при $T = 1,4$ К его значение составляет $3,8 \cdot 10^{-2}$ Вб/м 2 . В «нормальном состоянии» при температурах меньше 30 К и в поле 10^{-3} Вб/м 2 резко возрастает магнетосопротивление. При $H \neq 0$ на зависимости $\rho_{ab}(T)$ появляется остаточное сопротивление. Магнитная восприимчивость в интервале 4—300 К практически постоянна; удельная теплоемкость C в интервале 1,8—5 К описывается уравнением $C = \gamma T + \beta T^3$ с необычно большим значением γ .

Исследование упругого и неупругого отражения нейтронов в области 10—300 К обнаруживает фазовый переход при 120 К, соответствующий упорядочению жестких цепей атомов ртути. При комнатной температуре кристаллы солей представляют собой сетку одномерных цепочек, в интервале 300—120 К упорядочиваются параллельные цепочки, а при 120 К происходит упорядочение между ортогональными системами цепочек. При $T < 120$ К система имеет трехмерный характер.

VIII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование рассмотренных в обзоре квазиодномерных молекулярных твердых тел, начатое сравнительно недавно, развивалось столь стремительно, что в короткий срок привело к созданию нового научного направления — химии квазиодномерных металлов, включающей КПЗ и

ИРС, неорганические, металлоорганические и координационные соединения. Число новых объектов непрерывно растет. В период подготовки рукописи к печати появились сообщения о синтезе олефиндитиолатов с проводимостью металлического типа. Проводимость σ_{300} кристаллов $\text{Li}_{0,75}[\text{Pt}(\text{mnt})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ составляет $30\text{--}200 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и слабо растет вплоть до 250 К [212]. Электропроводность комплекса перилена с $[\text{Pt}(\text{mnt})_2]$ состава $(\text{Pe})_2[\text{Pt}(\text{mnt})_2]$ растет при охлаждении, достигая максимума при 15 К , $\sigma_{300} = 9 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [213], после чего резко уменьшается.

Наиболее интенсивно исследуются в настоящее время катион-радикальные соли. Мощным стимулом к этому явилось открытие сверхпроводимости кристаллов $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ [214]. Подобно серии изоморфных солей $(\text{TMTTF})_2^+ \text{X}^-$, где $\text{X} = \text{BF}_4^-, \text{ClO}_4^-, \text{SCN}^-, \text{PF}_6^-, \text{Br}^-$ (подробно рассмотренных в обзоре [215], которые испытывают переход Пайерлса при $T < 100 \text{ К}$, в аналогичных солях $(\text{TMTSF})_2^+ \text{X}^-$ ($\text{X} = \text{NO}_3^-, \text{ClO}_4^-, \text{BF}_4^-, \text{PF}_6^-, \text{AsF}_6^-, \text{SbF}_6^-, \text{TaF}_6^-$) переход металл — диэлектрик наблюдается при более низких температурах ($T < 20 \text{ К}$), либо не наблюдается вовсе (например, для $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$) [216—222]. Металлическую фазу удается стабилизировать приложением соответствующего давления. Вблизи перехода металл — диэлектрик, наблюдается необычно сильный рост проводимости — до $10^5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [222].

Исследованиями ядерного магнитного резонанса и магнетизма установлено, что переход в диэлектрическую фазу в $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ связан с волнами спиновой плотности. Следовательно, мы имеем здесь вновь пример спин-пайерлсовской неустойчивости. Совокупность многочисленных экспериментальных фактов — необычный рост σ , очень большое магнетосопротивление, нелинейные вольт-амперные характеристики — позволяет предполагать наличие одномерных сверхпроводящих флуктуаций в солях $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ при $T < 40 \text{ К}$ [221]. В соли $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ переход в сверхпроводящее состояние обнаружен при давлениях $p > 9 \cdot 10^8 \text{ Па}$ при $T_c = 0,9 \text{ К}$ [218]. Это сверхпроводник второго рода с очень низкими критическими магнитными полями $H_{c1} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ Вб/м}^2$ и $H_{c2} = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ Вб/м}^2$ [216]. Температура перехода довольно быстро уменьшается с ростом давления; так, при $p = 2,4 \cdot 10^9 \text{ Па}$ она равна $T_c = 0,19 \text{ К}$ [219]. Зависимость $T_c(p)$ примерно линейна, $\partial T_c / \partial p = (-8 \pm 1) \text{ град/Па}$. При $p = 6,5 \cdot 10^8 \text{ Па}$ сосуществуют сверхпроводящая и диэлектрическая фазы, так как температура перехода металл — диэлектрик при этом давлении равна 6 К [223].

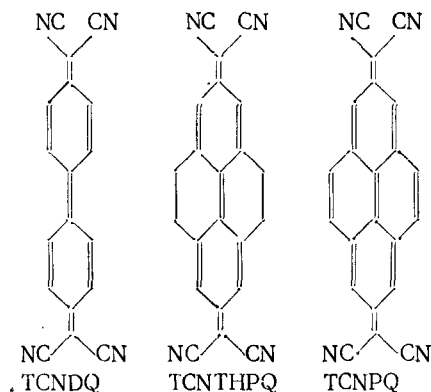
Сверхпроводимость кристаллов $(\text{TMTSF})_2\text{AsF}_6$ обнаружена при $p \geq 1,2 \cdot 10^9 \text{ Па}$ и $T_c \leq 1,1 \text{ К}$ [218]. При снятии давления удается достичь $T_c = 1,4 \text{ К}$ при $p = 6,5 \cdot 10^8 \text{ Па}$ для соли $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ и $p = 10^9 \text{ Па}$ для соли $(\text{TMTSF})_2\text{AsF}_6$.

При $T_c = 1,0 \text{ К}$ обнаружена сверхпроводимость кристаллов $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ ($p = 3 \cdot 10^8 \text{ Па}$), $(\text{TMTSF})_2\text{SbF}_6$ ($p = 10^9 \text{ Па}$) и $(\text{TMTSF})_2\text{TaF}_6$ ($p = 1,1 \cdot 10^9 \text{ Па}$) [222]. При $p = 10^5 \text{ Па}$ сверхпроводящий переход в $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ наблюдается при $1,3 \text{ К}$.

Высокопроводящие катион-радикальные соли выделены даже на основе ароматических углеводов. Они имеют состав $(\text{Aren})_2^+ \text{X}^-$, где $\text{X} = \text{PF}_6^-, \text{AsF}_6^-, \text{SbF}_6^-, \text{BF}_4^-, \text{ClO}_4^-$; Aren — нафталин, флуорантен, пирен, перилен, трифенилен [224]. Наивысшей проводимостью обладает соль $(\text{naphthalin})_2^+ (\text{PF}_6^-)$ ($\sigma_{293} = 0,12 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Типичные значения проводимости других солей равны $10^{-2}\text{--}10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

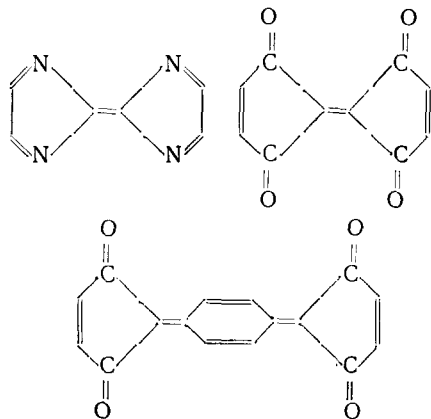
Недавно [225] выделены высокопроводящие соли нового донора — тетрателлуротетрацена (ТТет) состава $(\text{TTeT})_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). Проводимость таблетированных образцов σ_{293} равна $1\text{--}2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Авторам не удалось выделить монокристаллы, пригодные для измерения электропроводности, поэтому неясно, существенно ли меняются электрофизические свойства при замене атомов серы или селена на теллур.

Недавно [226, 227] появились также публикации о синтезе новых акцепторов — тетрацианодифенохинодимера (TCNDQ), тетрацианотетрагидропиренохинодимера (TCNTHPQ), тетрацианолиренохинодимера (TCNPQ).

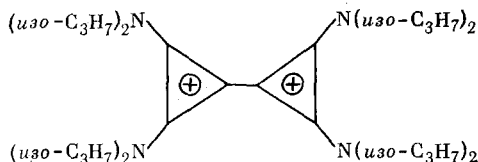


Эти акцепторы образуют дианионы и анион-радикалы и являются, по-видимому, более сильными акцепторами, чем TCNQ, насколько можно судить по их электрохимическим потенциалам. Они образуют КПЗ с TTF в виде мелких черных кристаллов. Однако, на наш взгляд, едва ли подобного рода акцепторы найдут применение для синтеза на их основе соединений с интересными электрофизическими свойствами. Для молекул TCNTHPQ и TCNPQ трудно подобрать донор, близкий к ним по линейным размерам, что является одним из условий для получения КПЗ непрослоенного типа [228]. Низкая растворимость также будет препятствием для получения монокристаллов. Более того, в настоящее время в связи с обнаружением сверхпроводимости ИРС становится актуальной проблема синтеза органических сверхпроводников с возможно большими T_c . Для этого компоненты КПЗ или ИРС, помимо требований, сформулированных в [228], должны удовлетворять еще одному существенному условию [229]: обладать высокой поляризуемостью при малых линейных размерах.

В этом смысле представляется интересным синтез акцепторов, изображенных ниже.



Поиск путей синтеза таких акцепторов проводится в настоящее время авторами. Заслуживает также внимания работа [230], в которой выделена соль $\{(\text{изо-Pr})_2\text{N}\}_4\text{TF}\}^{2+}(\text{ClO}_4)_2^-$ (TF—триафульвален)



Соли TF и его замещенных можно использовать для синтеза КПЗ по реакциям обмена или (при частичном восстановлении) для синтеза ИРС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Little W. A. Phys. Rev., 1964, v. 134, p. 1416.
2. Ferrel R. A. Phys. Rev. Letters, 1964, v. 13, p. 330.
3. Rice T. M. Phys. Rev., 1965, v. 140, p. 1889.
4. Фирсов Ю. А. В кн.: Материалы VII зимней школы по физике полупроводников, 1975, Л.: Наука, 1975, с. 286.
5. Melby L. R., Harder R. J., Hertler W. R., Matler W., Benson R. E., Mochel W. E. J. Am. Chem. Soc., 1962, v. 84, p. 3374.
6. Frietchie C. J., Jr. Acta Cryst., 1966, v. 20, p. 892.
7. Шибалева П. П., Атовмян Л. О. Ж. структ. химии, 1972, т. 13, с. 546.
8. Krogmann K., Hausen H. D. Z. anorg. allgem. Chem., 1968, B. 358, S. 67.
9. Krogmann K. Angew. Chem., 1969, B. 81, S. 81.
10. Kuse D., Zeller H. R. Phys. Rev. Letters, 1971, v. 27, p. 1971.
11. Krogmann K., Stampfl P. Phys. Stat. Sol. (a), 1972, v. 9, p. 187.
12. Беренблюм А. С., Буравов Л. И., Хидекель М. Л., Щеголев И. Ф., Якимов Е. Б. Письма в ЖЭТФ, 1971, т. 13, с. 619.
13. Krogmann K., Dodel P. Chem. Ber., 1966, B. 99, S. 3402.
14. Krogmann K. Z. anorg. allgem. Chem., 1968, B. 358, S. 97.
15. Буравов Л. И., Степанова Р. Н., Хидекель М. Л., Щеголев И. Ф. Докл. АН СССР, 1972, т. 203, с. 819.
16. Shchegolev I. F. Phys. Stat. Sol. (a), 1972, v. 12, p. 9.
17. Хидекель М. Л., Жилеева Е. И. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1978, т. 23, с. 506.
18. Phillips J. C. Phys., Stat. Sol. (b), 1976, v. 77, p. 259.
19. Phillips J. C. J. Solid State Chem., 1976, v. 19, p. 309.
20. Torrance J. B., Silverman B. D. Phys. Rev., 1977, v. B15, p. 788.
21. Barisic S. J. Phys. (France), 1978, v. 39, p. 262.
22. Emery V. J. Phys. Rev. Letters, 1976, v. 37, p. 107.
23. Luther A. Organic Conductors and Semiconductors Proc. Int. Conf., Siofok, 1976, Budapest: Akad. Kiado, 1977, p. 25.
24. Phys. Today., 1976, v. 29, № 2, p. 17.
25. Heyszenau H. Solid State Commun., 1976, v. 18, p. 1321.
26. Hubbard J. Phys. Rev., 1978, v. B17, p. 494.
27. Yamaji K. Solid State Commun., 1978, v. 27, № 4, p. 425.
28. Ovchinnikov A. A., Krivonov V. Ya., Klymenko V. E., Ukrainsky I. I. Organic Conductors and Semiconductors. Proc. Int. Conf., Siofok, 1976. Budapest: Akad. Kiado, 1977, p. 103.
29. Merrifield R. E., Suna A. Phys. Rev. Letters, 1976, v. 36, № 14, p. 826.
30. Morawitz H. Organic Conductors and Semiconductors. Proc. Int. Conf., Siofok, 1976, Budapest: Akad. Kiado, 1977, p. 303.
31. Lepine Y., Caille A. Solid State Commun., 1978, v. 28, p. 655.
32. Lepine Y., Caille A., Larochelle V. Phys. Rev., 1978, v. B18, p. 3585.
33. Sumi H. Solid State Commun., 1977, v. 21, p. 17.
34. Каплунов М. Г., Панова Т. П., Ягубский Э. Б., Бородько Ю. Г. Ж. структ. химии, 1972, т. 13, с. 440.
35. Kondow T., Sakata T. Phys. Stat. Sol(a), 1971, v. 6, p. 551.
36. Kral K. Czechosl. J. Phys. (CSSR), 1977, v. 27, p. 777.
37. Lipari N. O., Rice M. J., Duke C. B., Bozio R., Cirlando A., Pecile C. Int. J. Quantum Chem., 1977, p. 583, № 11.
38. Gor'kov L. P., Rashba E. I. Solid State Commun., 1978, v. 27, p. 1211.
39. Rice M. J. Phys. Rev. Letters, 1976, v. 37, p. 36.
40. Brau A., Bruesch P., Farges J. P., Hinz W., Kuse D. Phys. Stat. Sol. (b), 1974, v. 62, p. 615.
41. Rice M. J., Pietronero L., Bruesch P. Solid State Commun., 1977, v. 21, p. 757.
42. Kral K. Chem. Phys., 1977, v. 23, p. 237.
43. Epstein A. J., Conwell E. M. Solid State Commun., 1977, v. 23, p. 627.
44. Белоусов М. В., Вайнруб А. М., Власова Р. М. Физ. тв. тела, 1976, т. 18, с. 2637.
45. Fano U. Phys. Rev., 1961, v. 124, p. 1866.
46. Вайнруб А. М., Власова Р. М., Семкин В. Н. Письма в ЖЭТФ, 1977, т. 25, с. 7.
47. Gutfreund H., Horovitz B., Weger M. Elementary Excitation of Solids, Molecules and Atoms, Part B. London — New York, 1974, p. 325.
48. Horovitz B., Birnboim A. Solid State Commun., 1976, v. 19, p. 91.
49. Пригодин В. Н., Фирсов Ю. А. Ж. эксп. теор. физики, 1979, т. 76, с. 1602.
50. Shirofani I. Cryog. Eng., 1977, v. 12, № 3, p. 85.
51. Abrahams E., Gor'kov L. P., Kharadze G. A. J. Low Temp. Phys., 1978, v. 32, p. 673.
52. Larkin A. I., Melnikov V. I. Organic Conductors and Semiconductors. Proc. Int. Conf., Siofok, 1976. Budapest: Akad. Kiado, 1977, p. 177.
53. Horu P. M., Rimai D. Phys. Rev. Letters, 1976, v. 36, p. 809.
54. Cooper J. R., Jerome D., Weger M., Etemad S. J. Phys. (France), 1975, v. 36, № 9, p. 219.
55. Etemad S. Phys. Rev. 1976, v. B13, № 6, p. 13.
56. Chalkin F. M., Kwak J. F., Greene R. L., Etemad S., Engler M. Solid Sate Commun., 1976, v. 19, p. 1201.
57. Engler E. M., Scott B. A., Etemad S., Renney T., Patel V. V. J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 5909.

58. Croven R. A., Tomkiewicz Y., Engler E. M., Taranko A. R. Solid State Commun., 1977, v. 23, p. 429.
59. Barmatz M., Testardi P., Garito A. F., Heeger A. J. Ibid., 1974, v. 15, p. 1299.
60. Tiedtje T., Haering R. R. Ibid., 1977, v. 23, p. 713.
61. Horn P. M., Herman R., Salamon M. B. Phys. Rev., 1977, v. B16, p. 5012.
62. Herman R. M., Salamon M. B., De Pasquali G. Solid State Commun., 1976, v. 19, p. 137.
63. Djurek D., Frannvolic K., Prester M., Tomic S., Giral L., Fabre J. M. Phys. Rev. Letters, 1977, v. 38, p. 715.
64. Phillips J. C. Phys. Stat. Sol. (b), 1977, v. 83, p. 123.
65. Comes R., Shapiro S. M., Shirane G., Garito A. F., Heeger A. J. Phys. Rev. Letters, 1975, v. 35, p. 1518.
66. Tiedtje T., Carolan J. F., Berlinsky A. J., Weiler L. Canad. J. Phys., 1975, v. 53, p. 1593.
67. Cooper J. R., Lukatela J., Muljak M., Fabre J. M., Giral L., Aharon-Shalmon E. Solid State Commun., 1978, v. 25, p. 699.
68. Rice M. J., Dike G. B., Lipari N. O. Ibid., 1975, v. 17, p. 1089.
69. Bak P. Phys. Rev. Letters, 1976, v. 37, p. 1071.
70. Phillips J. C. J. Solid State Chem., 1977, v. 20, p. 211.
71. Phillips J. C. J. Phys. Soc. Japan, 1977, v. 42, p. 1051.
72. Khanna S. K., Pouget J. P., Comes R., Garito A. F., Heeger A. J. Phys. Rev., 1977, v. B16, p. 1468.
73. Abrahams A., Solyom J., Woyanarovich F. Kozp. fiz. kut. intez. (PUBls), 1976, № 78, p. 9.
74. Benoit C., Galtier M., Moutaner A. Phys. Stat. Sol. (b), 1979, v. 91, p. 269.
75. Thomas G. A., Schafer D. E., Wudl F. Phys. Rev., 1976, v. B13, p. 5105.
76. Kagoshima S. Solid State Phys., 1976, v. A11, p. 209.
77. Gemmer R. V., Cowan D. O., Poehler T. O., Bloch A. H., Pyle R. F., Banke R. H. J. Org. Chem., 1975, v. 40, p. 3544.
78. Gemmer R. V., Cowan D. O., Bloch A. N., Pyle R. F., Banks R. H. Mol. Cryst. Liquid Crystals., 1976, v. 32, № 1—4, p. 237.
79. Haddon R. Austral. J. Chem., 1975, v. 28, p. 2333.
80. Tomkiewicz Y., Scott B. A., Tao L. J., Tittle R. S. Phys. Rev. Letters, 1974, v. 32, p. 1364.
81. Nigrey P. J. J. Cryst. Growth., 1977, v. 40, № 2, p. 265.
82. Bickford L. R., Kanazawa K. K. J. Phys. Chem. Solids, 1976, v. 37, p. 839.
83. Coppens P. Phys. Rev. Letters, 1975, v. 35, p. 98.
84. Kuzmany H., Stolz H. J. J. Phys. (C), 1977, v. 10, p. 2241.
85. Ikemoto I., Sugano T., Kuroda H. Chem. Phys. Letters, 1977, v. 49, p. 45.
86. Grobman W. D., Silverman B. D. Solid State Commun., 1976, v. 19, p. 319.
87. Silverman B. D. Phys. Rev., 1977, v. B16, p. 5153.
88. Torrance J. B., Silverman B. D. Phys. Rev. 1977, v. B15, p. 788.
89. Monroe B. M., Swingle R. S. J. Electron. Spectrosc. and Related Phenom., 1976, v. 9, p. 479.
90. Кампар В. Н., Нейланд О. Я. Успехи химии, 1977, т. 46, с. 945.
91. Wheland R. C. J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 291.
92. Konno M., Saito Y. Acta Crystallogr., 1975, v. B31, p. 2007.
93. Lepine Y., Caille A., Larochelle V. Phys. Rev., 1978, v. B18, p. 3585.
94. Kobayashi H. Acta Crystallogr., 1978, v. B34, p. 2818.
95. Afify H. H., Abdel-Kerim F. M., Aly H. F., Shabaka A. A. Z. Naturforsch., 1978, B. A33, S. 344.
96. Bozio R., Peciele C. J. Chem. Phys., 1977, v. 67, p. 3864.
97. Ashwell G. J., Eley D. D., Willis M. R. Nature, 1976, v. 259, № 5540, p. 201.
98. Ashwell G. J., Eley D. D., Willis M. R., Woodward J. Phys. Stat. Sol. (b), 1977, v. 79, p. 629.
99. Somoano R. B., Hadek V., Ven S. P. R., Rembaum A., Hsu C. H., Deck R. J., Datta T., Hermann A. M. Phys. Stat. Sol. (b), 1977, v. 81, p. 281.
100. Ashwell G. J., Eley D. D., Wallwork S. C., Willis M. R., Peachey C. F., Wikkos D. B. Acta Crystallogr., 1977, v. B33, p. 843.
101. Ashwell G. J., Eley D. D., Wallwork S. C., Willis M. R., Welch G. D., Woodward J. Ibid., 1977, v. B33, p. 2252.
102. Ashwell G. J., Eley D. D., Harfer A., Torrance A. C., Wallwork S. C., Willis M. R. Ibid., 1977, v. B33, p. 2258.
103. Ashwell G. J., Eley D. D., Drew N. J., Wallwork S. C., Willis M. R. Ibid., 1977, v. B33, p. 2598.
104. Ashwell G. J., Bartlett V. E., Davies J. K., Eley D. D., Wallwork S. C., Willis M. R., Harfer A., Torrance A. C. Ibid., 1977, v. B33, p. 2602.
105. Ashwell G. J., Wallwork S. C., Baker S. R., Berthier P. I. C. Ibid, 1976, v. B32, p. 2920.
106. Coleman L. B., Hermann A. M., Williams R., Somoano R. L. Phys. Stat. Sol. (b), 1977, v. 82, p. 117.
107. Mihaly G., Ritvay-Emendity K., Janossy A., Holczer K., Gruner G. Solid State Commun., 1977, v. 21, p. 721.
108. Mihaly G., Ritvay — Emendity K., Gruner G. Organic Conductors and Semiconductors. Proc. Int. Conf. Siofok, 1976. Budapest: Akad. Kiado, 1977, p. 535.
109. Holczer K., Mihaly G., Janossy A., Gruner G., Kertesz M. J. Phys., 1978, v. C11, p. 4707.

110. *Kamaras K., Ritvay-Emandity K., Mihaly G., Grüner G., Rysava N. J. Phys.*, 1977, v. C10, p. L423.
111. *Takahashi N., Yakushi K., Ihii K., Kuroda H. Bull. Chem. Soc. Japan*, 1976, v. 49, p. 182.
112. *Kemeny T., Poko Z., Mihaly G., Holczer K., Grüner G. Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, 1978, v. 48, № 3—4, p. 201.
113. *Kemeny T., Poko Z., Mihaly G., Holczer K., Grüner G. Kozp. fiz. kut. intez. (Publs)*, 1978, № 4, p. 11.
114. *Flandrois S., Choukrou M. L., Delhaes P., Chasseau D., Gaultier J., Hauw C., Hiraboure M. T. Organic Conductors and Semiconductors. Proc. Int. Conf., Siofok, 1976. Budapest: Akad. Kiado, 1977, p. 499.*
115. *Abkowitz M. A., Epstein A. J., Crijiilhs C. H., Miller J. S., Slade M. L. J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, v. 99, p. 5304.
116. *Delhaes P., Congrand A., Flandrois S., Chasseau D., Gaultier J., Hauw C., Dupuis P. Organic Conductors and Semiconductors Proc. Int. Conf., Siofok, 1976. Budapest: Akad. Kiado, 1977, p. 493.*
117. *Alizon J., Blanc J., Gallice J., Robert H., Fabre G., Strzelecka H., Rivory J., Weyl G. Ibid.*, p. 563.
118. *Alizon J., Gallice J., Robert H., Delplauque G., Weyl C., Fabre C., Strzelecka H. Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, 1976, v. 32, № 1—4, p. 157.
119. *Matsunaga Y. J. Chem. Phys.*, 1965, v. 42, p. 2248.
120. *Ida Y. Bull. Chem. Soc. Japan*, 1972, v. 45, p. 105.
121. *Matsunaga Y., Narita Y. Ibid.*, 1972, v. 45, p. 408.
122. *Кривошей И. В., Гелла И. М., Глузман Е. М., Головкина И. Ф., Бабийчук В. П., Манзя Н. М., Стародуб В. А. Авт. свид. СССР 738338, (1980); Бюлл. изобр.*, 1981, № 21, с. 259.
123. *Lakshmikantham M. V., Cava M. P., Garito A. F. Chem. Commun.*, 1975, p. 383.
124. *Spenger H. K., Lakshmikantham M. V., Cava M. P., Garito A. F. Ibid.*, 1975, p. 867.
125. *Andersen J. R., Bechgaard K., Berg C., Jacobsen C. S. Organic Conductors and Semiconductors. Proc. Int. Conf. Siofok, 1976, Budapest: Akad. Kiado, 1977, p. 437.*
126. *Engler E. M., Craven R. A., Tomkiewicz Y., Scott B. A. Chem. Commun.*, 1976, p. 337.
127. *Chaikin P. M., Greene R. L., Etemad S., Engler E. Phys. Rev.*, 1976, v. B13, p. 1627.
128. *Khanna S. K., Chiang C. K., Garito A. F., Heeger A. J. Solid State Commun.*, 1976, v. 18, p. 1405.
129. *Любовская Р. Н., Аллошина М. З., Родионов В. Я., Чибисова Т. А., Хидекель М. Л. Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1975, с. 177.
130. *Coleman L. B., Jamagishi F. C., Garito A. F., Heeger A. J. Phys. Letters*, 1975, v. 51A, p. 214.
131. *Berthier C., Jerome D., Soda G., Weyl C., Zuppirali L., Fabre J. M., Giral L. Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, 1976, v. 32, № 1—4, p. 261.
132. *Delhaes P., Flandrois S., Amiel J., Keryer G., Toreilles F., Fabre J. M., Giral L., Jacobsen C. S., Bechgaard K. J. Phys. (France)*, 1977, v. 38, p. 233.
133. *Шубаева П. П., Каминский В. Ф. Кристаллография*, 1978, т. 23, с. 1183.
134. *Cooper J. R., Jerome D., Etemad S., Engler E. M. Solid State Commun.*, 1977, v. 22, p. 257.
135. *Andersen J. R. Riso Rept.*, 1978, № 379, p. 87.
136. *Bechgaard K., Kistenmacher T. J., Bloch A. N., Cowan D. O. Acta Crystallogr.*, 1977, v. B33, p. 417.
137. *Andre J. J., Bieber A., Gautier F. Ann. Phys.*, 1976, B. 1, № 4—5, S. 145.
138. *Tadashi S., Tashiki O., Haruo K. Chem. Phys. Letters*, 1975, v. 34, p. 164.
139. *Gunning W. J., Khanna S. K., Garito A. F., Heeger A. J. Solid State Commun.*, 1977, v. 21, p. 765.
140. *Berg C., Bechgaard K., Andersen J. R., Jacobsen C. S. Tetrahedron Letters*, 1976, p. 1719.
141. *Mizino M., Garito A. F., Cava M. P. Chem. Commun.*, 1978, p. 18.
142. *Yoshio U., Mandana B., Makoto O. Tetrahedron Letters*, 1977, p. 4607.
143. *Akimoto Y., Yamaguchi H. Spectrochim. Acta*, 1977, v. 33A, p. 733.
144. *Weger M. J. Phys. (France)*, 1978, v. 39, p. 1456.
145. *Cooper J. R., Weger M., Delplanque G., Jerome D., Bechgaard K. Organic Conductors and Semiconductors. Proc. Int. Conf., Siofok, 1976. Budapest: Akad. Kiado, 1977, p. 363.*
146. *Cooper J. R., Weger M., Delplanque G., Jerome D., Bechgaard K. J. Phys. (France)*, 1976, v. 37, p. 349.
147. *Lyo S. K. Phys. Rev.* 1976, v. B14, p. 3377.
148. *Cooper J. R., Miljak M., Delplanque G., Jerome D., Weger M., Fabre J. M., Giral L. J. Phys. (France)*, 1977, v. 38, p. 1097.
149. *Ong N. P., Portis A. M. Phys. Rev.*, 1977, v. B15, p. 1782.
150. *Warmack R. J., Callcott T. A., Watson C. R. Ibid.*, 1975, v. 12, p. 3336.
151. *Somoano R. B., Gupta A., Hadek V., Datta T., Jones M., Deck R., Hermann A. M. J. Chem. Phys.*, 1975, v. 63, p. 4970.
152. *Sugano T., Kuroda H. Chem. Phys. Letters*, 1977, v. 47, p. 92.
153. *Strzelecka H., Giral L., Fabre J. M., Torreilles E., Brun G. Compt. rend.*, 1977, v. 284C, p. 463.
154. *Жуляева Н. И., Розенберг Л. П., Любовская Р. Н., Любовский Р. Б., Нейланд О. Я., Бите Д. В., Хидекель М. Л. Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1978, с. 695.

155. Siedle A. R., Candella G. A., Finnegan T. F., Duynе R. P., Cape T., Kokoszka G. F., Weyciesjes P. M. Chem. Commun., 1978, p. 69.
156. Веретенникова Л. С., Любовская Р. Н., Любовский Р. Б., Розенберг Л. П., Си-монов М. А., Шибаева Р. П., Хидекель М. Л. Докл. АН СССР, 1978, т. 241, с. 862.
157. Алдошина М. З., Веретенникова Л. С., Любовская Р. Н., Хидекель М. Л. Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, с. 940.
158. Любовская Р. Н., Любовский Р. Б., Мержанов В. А., Хидекель М. Л., Ж. эксп. теор. физики, 1979, т. 76, с. 1414.
159. Алдошина Е. З., Любовская Р. Н., Ларкина Т. Н., Хидекель М. Л. Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, с. 2377.
160. Wudl F., Thomas G. A., Schafer D. E., Walsh W. M. Mol. Cryst. Liquid Cryst., 1976, v. 32, № 1—4, p. 147.
161. Wudl F., Schafer D. E., Walsh W. M., Rupp L. W., Di-Salvo F. J., Waszczaki J. V., Kaplan M. L., Thomas G. A. J. Chem. Phys., 1977, v. 66, p. 377.
162. Somoano R. B., Gupta A., Hadek V., Novolny M., Jones M., Datta T., Deck R., Her-mann A. M. Phys. Rev., 1977, v. B15, p. 595.
163. Krivoshei I. V., Babiuczuk V. P., Guella I. M., Golookina I. F., Mansia N. V., Sta-rodub V. A., Chueva S. A. Phys. Stat. Sol., 1978, v. A50, p. 197.
164. Moutaner A., Galtier M., Benoit C., Brum G., Maurin M., Toleilles E., Giral L. Solid State Commun., 1978, v. 28, p. 191.
165. Torrance J. B., La Placa S. J., Torrance J. B., Silverman B. D., Weller B. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 6631.
166. Buravov L. I., Zvereva G. I., Kaminskii L. E., Rosenberg L. P., Khidekel M. L., Shi-baeva R. P., Shchegolev I. F., Yagubskii E. B. Chem. Commun., 1976, p. 720.
167. Kamaras K., Ritvay-Emandity K., Mihaly G. M., Grüner G. Solid State Commun., 1977, v. 24, p. 93.
168. Isett L. C., Perez-Albuerne E. A. Ibid., 1977, v. 21, p. 433.
169. Mihaly G., Janossy A., Grüner G. Kozp. fiz. kut. intez. (Publs), 1977, № 22, p. 13.
170. Kaminskii V. F., Khidekel M. L., Lyubovskii R. B., Shchegolev I. F., Shubaeva R. B., Zvarykina A. V., Zvereva G. L., Yagubskii E. B. Phys. Stat. Sol. (a), 1977, v. 44, p. 77.
171. Hilti B., Mayer C. W. Helv. Chim. Acta, 1978, v. 61, p. 501.
172. Isett L. C. Phys. Rev., 1978, v. B18, p. 439.
173. Kamaras K., Kertesz M. Solid State Commun., 1978, v. 28, p. 607.
174. Kamaras K., Mihaly G., Grüner G., Janossy A. Chem. Commun., 1978, p. 974.
175. Золотухин С. П., Каминский В. Ф., Котов А. И., Хидекель М. Л., Шибаева Р. П., Ягубский Э. Б. Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, с. 1816.
176. Буравов Л. И., Котов А. И., Хидекель М. Л., Шеголев И. Ф., Ягубский Э. Б. Там же, 1976, с. 475.
177. Шибаева Р. П., Каминский В. Ф., Котов А. И., Ягубский Э. Б., Хидекель М. Л. Кристаллография., 1979, т. 24, с. 271.
178. Золотухин С. П., Каминский В. Ф., Котов А. И., Любовский Р. Б., Хидекель М. Л., Шибаева Р. П., Шеголев И. Ф., Ягубский Э. Б. Письма в ЖЭТФ. 1977, т. 25, с. 480.
179. Лаухин В. П., Котов А. И., Хидекель М. Л., Шеголев И. Ф., Ягубский Э. Б. Там же, 1978, т. 28, с. 284.
180. Золотухин С. П., Каримов Ю. С., Шеголев И. Ф. Ж. эксперим. и теор. физ., 1979, т. 76, с. 377.
181. Heitkamp D., Rüde S., Keller H. J., Rupp H. H. J. Solid State Chem., 1975, v. 15, № 3, p. 292.
182. Keefer K. D., Washecheck D. M., Enright N. P., Williams J. M. J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 233.
183. Reis A. H., Peterson S. W., Washecheck D. W., Miller J. S. Ibid., 1976, v. 98, p. 234.
184. Underhill A. E., Watkins D. M., Wool D. J. Chem. Commun., 1976, p. 805.
185. Schaffman M. J., Salamon M. B., de Pasquali G., Schultz A. J., Stucky C. D. Organic Conductors and Semiconductors. Proc. Int. Conf., Siofok, 1976, Budapest: Akad. Kiado, 1977, p. 625.
186. Basile L. J., Rerrado J. R., Williams J. M. J. Chem. Phys., 1977, v. 66, p. 4941.
187. Williams J. M., Schultz A. J., Coruett K. B., Bessinger R. E. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 5572.
188. Ukei K. J. Phys. Soc. Japan, 1976, v. 40, p. 140.
189. Petersen J. L., Schramm C. S., Stojakovic D. R., Hoffman B. M., Marks T. J. J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 286.
190. Chem. Eng. News., 1977, v. 55, № 38, p. 20.
191. Phillips T. E., Hoffman B. T. J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 7734.
192. Bähler F., Zelevsky A. Helv. Chim. Acta, 1977, v. 60, p. 2723.
193. Alcacer L., Maki A. H. J. Phys. Chem., 1976, v. 80, p. 1912.
194. Bray J. W., Hart H. R., Interrante L. V., Jacobs I. S., Kasper J. S., Piacente P. A., Watkins G. D. Phys. Rev., 1977, v. B16, p. 1359.
195. Interrante L. V., Bray J. W., Hart H. R., Kasper J. S., Piacente P. A., Watkins G. D. J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 3523.
196. Jacobs I. S., Interrante L. V., Hart H. R. XX Annual. Conf. on Magnetism and Mag-netic Materials San Francisco, 1974. N. Y., 1975, p. 355.
197. Bonner J. C., Wei T. S., Hart H. R., Interrante L. V., Jacobs I. S., Kasper J. S., Wat-kins G. D., Blote H. W. J. J. Appl. Phys., 1978, v. 49, p. 1321.

198. Стародуб В. А., Кириченко В. Г., Кривошей И. В. Координац. химия, 1980, т. 6, № 4, с. 545.
199. Jacobs I. S., Bray J. W., Hart H. R., Interrante L. V., Kasper J. S., Watkins C. D., Prober D. E., Bonner J. C. Phys. Rev., 1976, v. B14, p. 3036.
200. Wei T., Heeger A. J., Salamon M. B., Delker G. E. Solid State Communs., 1977, v. 21, p. 595.
201. Moncton D. E., Brigeneau R. J., Interrante L. V., Wudl F. Phys. Rev. Letters, 1977, v. 39, p. 507.
202. Pytte E. Phys. Rev. 1974, v. B10, p. 4637.
203. Cutforth B. D., Datars W. R., Gillspe R. J., Van Schyndel A. Inorganic Compounds Unusual Properties. Ed. King R. B. Advances Chemistry Series, № 150. Washington, American Chemical Society, 1976, p. 56.
204. Koteles E. S., Cutforth B. D., Datars W. R. Proc. XIII Int. Conf. on Physical Semiconductors Rome, 1976, p. 377.
205. Cutforth B. D., Datars W. R., van Schyndel A., Jullespie R. J. Solid State Communs., 1977, v. 21, p. 377.
206. Chiang C. K., Spal R., Denenstein A., Heeger A. J., Miro N. D., MacDiarmid A. G. Solid Ibid., 1977, v. 22, N 5, p. 293.
207. Wei T., Garito F., Chiang C. K., Miro N. D. Phys. Rev., Solid State, 1977, v. B16, p. 3373.
208. Hastings J. M., Pouget J. P., Shirane G., Heeger A. J., Miro N. D., MacDiarmid A. G. Phys. Rev. Letters, 1977, v. 39, № 23, p. 1484.
209. Pouget J. P., Shirane G., Hastings J. M., Heeger A. J., Miro N. D., MacDiarmid A. G. Phys. Rev., 1978, v. B18, p. 3645.
210. Chakraborty D. P., Spol R., Chiang C. K., Demenstein A. M., Heeger A. J., MacDiarmid A. G. Solid State Communs., 1978, v. 27, p. 849.
211. Elison R. D., Levy H. A., Fung K. W. Inorg. Chem., 1972, v. 11, p. 833.
212. Underhill A. E., Ahmad M. M. Chem. Communs., 1981, p. 67.
213. Alacer L., Novais H., Pedroso F., Flandrois S., Coulon C., Chassean D., Gaultier J. Solid State Communs., 1980, v. 35, p. 945.
214. Jerome D., Mazaud A., Ribault M., Bechgaard K. J. Phys. Letters, 1980, v. 41, p. L95.
215. Delhaes P., Coulon C., Amiell J., Frandrois S., Toreilles E., Fabre J. M., Giral L. Mol. Cryst. Liquid Cryst., 1979, v. 50, № 1—4, p. 43.
216. Ribault M., Benedeck G., Jerome D., Bechgaard K. J. Phys. Letters, 1980, v. 41, p. 397.
217. Pedersen H. J., Scott J. C., Bechgaard K. Solid State Communs, 1980, v. 35, p. 207.
218. Ribault M., Pouget J. P., Jerome D., Bechgaard K. J. Phys. Letters, 1980, v. 41, p. L607.
219. Schulz H. J., Jerome D., Ribault M., Mazaud R., Bechgaard K. J. Phys. Letters, 1981, v. 42, p. 51.
220. Kagoshima S., Fukujama H. Solid State Phys., 1980, v. 15, p. 311.
221. Andreas K., Wudl F., McWhan D. B., Thomas G. A., Nalewajek D., Steven A. Phys. Rev. Letters, 1980, v. 45, p. 1449.
222. Parkin S. P., Ribault M., Jerome D., Bechgaard K. J. Phys., v. C14, p. L445.
223. Greene R. L., Engler E. M. Phys. Rev. Letters, 1980, v. 45, p. 1587.
224. Kröhnke C., Enkelmann V., Wegner G. Angew. Chem., 1980, B. 92, S. 941.
225. Ягубский Э. Б., Куц Н. Д., Зварыкина А. В., Нейланд О. Я., Медне Р. С., Балодис К. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1981, с. 1432.
226. Aharon-Shalom E., Becker J. Y., Agranat I. Nouv. J. Chim., 1979, v. 3, p. 643.
227. Raemaxfield M., Willi S. M., Cowan D. O., Bloch A. N., Poehler T. O. Chem. Communs., 1980, p. 947.
228. Кривошей И. В. Ж. структ. химии, 1976, т. 13, с. 110.
229. Максимов Е. Г. Ж. эксп. теор. физики, 1975, т. 69, с. 2236.
230. Weiss R., Priesner C., Wolf H. Angew. Chem., 1979, B. 91, S. 505.

Харьковский государственный
университет