

## НОВЫЙ ТИП ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ СЛОИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В.М. Кошкин, Э.Б. Чубский, А.П. Мильнер,  
Ю.Р. Забродский

Впервые осуществлено введение акцепторных органических молекул (бензонитрил) в кристалл слоистой структуры  $Ag_2F$ . Рентгеноструктурный анализ показывает, что молекулы бензонитрила располагаются между слоями  $Ag_2F$ . Интеркалированный кристалл обладает высокой проводимостью.

Интеркалированные слоистые структуры привлекают к себе внимание своими исключительными физическими свойствами [1]. Явление введения органических молекул в слоистые неорганические матрицы (интеркалирование) впервые было обнаружено в дихалькогенидах переходных металлов ( $TaS_2$ ,  $NbSe_2$  и т. п.) [2], а затем в диюдидах –  $PbJ_2$  и  $BiJ_3$  [3]. В этих кристаллах, имеющих гексагональную решетку, расстояние между трехслойными пакетами  $S-Ta-S$ ,  $Se-Nb-Se$ ,  $J-Pb-J$  и т. п. довольно велики и связь между ними слаба (ван-дер-ваальсовы силы). При внедрении органических донорных молекул между слоями параметр  $c$  кристаллов существенно увеличивается, а параметр  $a$  остается практически неизменным. Физическая причина такого внедрения связана с тем, что электрон от донорной молекулы переходит (в меру ионности образующейся связи) к электроотрицательному атому – галогену или халькогену – что оказывается энергетически выгодным.

Нами получено интеркалированное соединение нового типа:  $Ag_2F$  – бензонитрил ( $C_6H_5CN$ )<sup>1)</sup>, которое отличается от ранее известных двумя принципиально важными свойствами.

1. Органические молекулы внедряются в  $Ag_2F$  между слабо связанными слоями металла, а не металлоида, как в соединениях типа  $TaS_2$ . Это обеспечивает прямой контакт между проводящими слоями металла и легко поляризуемыми органическими молекулами, что весьма интересно с точки зрения возможности осуществления идеи Литтла в двумерных структурах с чередованием металлических и полупроводниковых слоев [1].

2. Бензонитрил – акцептор. До сих пор не удавалось вводить в неорганические слоистые матрицы органические молекулы с акцепторными свойствами.

Между тем, введение в слоистую матрицу акцепторных органических молекул, помимо простого расширения круга интеркалированных кристаллов, могло бы привести к появлению существенно новых явлений в таких структурах. В самом деле, волновая функция первого возбужденного состояния молекулы, в которое попадает приобретенный акцептором лишний электрон, существенно более делокализована, чем

<sup>1)</sup> Исходное соединение  $Ag_2F$  обладает высокой проводимостью ( $10^5 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ) вдоль слоев серебра и при  $T = 0,066\text{K}$  переходит в сверхпроводящее состояние [4].

волновая функция электрона в основном состоянии на молекуле-доноре, и поэтому вероятно перекрывание волновых функций электронов интеркалированных молекул-акцепторов. В этом случае возможно образование частично заполненной электронами зоны и осуществление проводимости вдоль слоев органических молекул. Это напоминало бы ситуацию в кристаллах солей TCNQ, где осуществляется проводимость вдоль цепочек акцепторов TCNQ [5].

Кристаллы  $Ag_2F$  были получены нами по методике [6]. Они обладают гексагональной решеткой "антиструктурной" по отношению к  $TaS_2$ , с трехслойными пакетами  $Ag-F-Ag$ , слабо связанными между собой; параметр  $a = 2,98\text{\AA}$ ,  $c = 5,78\text{\AA}$  [7]. В отличие от кристаллических соединений типа  $TaS_2$  в  $Ag_2F$  пакеты ограничены не атомами металлоида (акцептора электронов), а атомами металла (донора электронов). Именно это обстоятельство определило выбор  $Ag_2F$  как объекта для изучения возможности введения органических акцепторных молекул в слоистые кристаллы. В качестве модельного акцептора был использован бензонитрил ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CN}$ ), в который помещали кристаллы  $Ag_2F$ . Процесс взаимодействия, длящийся при комнатной температуре несколько недель, приводит как и в случае интеркаляции  $RbJ_2$  [3] к полному разрушению исходного кристалла и образованию порошка серого цвета.

Проведен рентгенографический анализ полученного порошка. Следовало в первую очередь исключить возможность разложения  $Ag_2F$  при взаимодействии с бензонитрилом. Вероятные продукты разложения – металлическое серебро и  $AgF$  [6]. Линии, соответствующие  $Ag$  и кристаллу  $AgF$  на рентгенограммах отсутствуют. Это свидетельствует о том, что разложение  $Ag_2F$  при взаимодействии с бензонитрилом не осуществляется.

В таблицах 1 и 2 приведены положения линий соответственно на дифрактограммах  $Ag_2F$  и порошка<sup>1)</sup>, полученного после взаимодействия этого кристалла с бензонитрилом, приведены межплоскостные расстояния  $d$  и кристаллографические индексы, соответствующие этим плоскостям.

Межплоскостные расстояния в  $Ag_2F$  Таблица 1

№ линии	$d$ экспер, $\text{\AA}$	$d$ расч, $\text{\AA}$	$hkl$
1	2,8478	2,86	002
2	2,5807	2,59	100
3	2,3516	2,36	011
4	1,9109	1,92	102
5	1,5223	1,55	013
6	1,4921	1,50	110
7	1,1745	1,178	022
8	1,0413	1,05	023
9	0,9040	0,908	115

<sup>1)</sup> Дифрактограммы получены в  $K\alpha$ -излучения меди на дифрактометре ДРОН-1 с графитовым монохроматором.

Межплоскостные расстояния в  $\text{Ag}_2\text{F}$ ,  
интеркалированного бензонитрилом

№ линии	$d_{\text{экспер}}, \text{Å}$		$d_{\text{расч}}, \text{Å}$	$hkl$
	Образец №1	Образец №2		
1	11,68	11,68	11,40	002
2	5,909	5,864	5,85	004
3	3,8997	3,906	3,905	006
4	2,845	2,799	—	—
5	—	2,618	2,604	100
6	2,352	2,334	2,33	104
7	2,043	2,031	2,04	107
8	1,914	1,916	1,92	108
9	1,441	1,439	1,46	110

Виде ~~линии~~ линии с индексами (100) и (110) соответственно совпадают на дифрактограммах исходного и интеркалированного  $\text{Ag}_2\text{F}$ , что доказывает неизменность параметра решетки  $a = 2,98 \text{Å}$  после интеркаляции. Линия №4 в табл. 2 на дифрактограмме интеркалированного  $\text{Ag}_2\text{F}$  соответствует наиболее сильной линии (002) неинтеркалированного  $\text{Ag}_2\text{F}$ . Это говорит о том, что процесс интеркаляции незавершен. Однако на дифрактограмме интеркалированного  $\text{Ag}_2\text{F}$  эта линия очень слабая. Линии же с индексами (100) и (110) нельзя отнести на счет неинтеркалированного  $\text{Ag}_2\text{F}$ , поскольку они имеют значительно большую интенсивность, чем четвертая линия, в то время как для исходного  $\text{Ag}_2\text{F}$  соотношение интенсивностей обратное. Приведенные в табл. 2 значения  $d_{\text{расч}}$  отвечают межплоскостным расстояниям при  $a = 2,98 \text{Å}$  и  $c = 23,40 \text{Å}$  и хорошо согласуются с  $d_{\text{экспер}}$ .

Таким образом, данные рентгенографического анализа показывают, что параметр решетки  $a$  образовавшегося кристалла совпадает с параметром кристалла  $\text{Ag}_2\text{F}$  до интеркаляции, а параметр  $c$  возрастает от значения  $5,78 \text{Å}$  для  $\text{Ag}_2\text{F}$  до  $23,40 \text{Å}$  для интеркалированных образцов. Сопоставляя "длину" молекулы бензонитрила вдоль направления активной цианогруппы ( $6,46 \text{Å}$ ) (считая размеры пустого ван-дер-ваальсового промежутка в  $\text{Ag}_2\text{F}$  близким к  $c/2$ ) с параметром решетки  $c$  интеркалированного кристалла, приходим к выводу, что между слоями  $\text{Ag}_2\text{F}$  молекулы бензонитрила располагаются не менее, чем в два слоя.

Оценка бесконтактным методом (измерение добротности индукционного контура кумметром Е9-5А с введенным в катушку индуктивности порошком  $\text{Ag}_2\text{F} - \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ ) показала, что проводимость нового интеркалированного вещества больше, чем  $10^3 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

Таким образом, показана принципиальная возможность введения органических акцепторов между слоями металла в слоистые кристалли-

ческие структуры. Это — новый тип интеркалированных кристаллов. Класс таких кристаллов, несомненно, может быть расширен при введении других акцепторов в  $Ag_3F$ .

Авторы благодарны И. Ф. Щеголеву за полезное обсуждение результатов работы, Ю. Н. Дмитриеву, В. В. Куколю, В. Ф. Ткаченко, М. Ш. Файнеру за помощь в экспериментальной работе.

Институт химической физики  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
27 мая 1976 г.

### Литература

- [1] Л. Н. Булаевский. УФН, 116, вып. 3, 1975.
  - [2] F. R. Gamble, J. H. Osiecki, T. H. Geballe. Science, 174, 1971.
  - [3] В. М. Кошкин, А. П. Мильнер, В. В. Куколь, Ю. Р. Забродский, Ю. Н. Дмитриев, Ф. И. Бринцев. ФТТ, 18, 609, 1976.
  - [4] K. Andres, N. A. Kuebler, M. B. Robin. J. Phys. Chem. Solids, 27, 1747, 1966.
  - [5] I. F. Shchegolev. Phys. Stat. Sol.(a), 12, 9, 1972.
  - [6] S. Sholder, K. Traulsen. Z. anorg. u. allg. Chem 197, 1931.
  - [7] ASTM Diffraction data card file, 1957.
-