

В. К. ВОРОНКОВА, Ю. В. ЯБЛОКОВ, М. М. ЗАРИНОВ,
академик АН МССР А. В. АБЛОВ

ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС Cu(II) В ТЕТРАЭДРИЧЕСКОМ $\text{Zn(NCS)}_2\text{Pu}_2$

Известно лишь несколько работ, касающихся исследований Cu(II) в тетраэдрическом окружении (¹⁻⁶). Поэтому в настоящее время невозможно а priori делать какие-либо заключения о таких важных свойствах комплексов, как характер расщеплений d -уровней в полях различной симметрии или о природе нижнего состояния и присущих ему констант спектроскопического и сверхтонкого расщеплений. Больше того, отсутствие центра симметрии в тетраэдре допускает в принципе примешивание возбужденных $4s$ - и $4p$ -конфигураций к основному терму, однако величина этого эффекта также требует конкретного анализа.

В этих условиях каждое новое исследование тетраэдрических комплексов меди приобретает особый интерес.

Мы сообщаем здесь результаты изучения э.п.р. и оптических спектров ионов Cu(II) , внедренных в матрицу $\text{Zn(NCS)}_2\text{Pu}_2$. В индивидуальном соединении $\text{Cu(NCS)}_2\text{Pu}_2$ медь имеет октаэдрическую координацию (⁷), однако опыт показывает, что при совместной кристаллизации этих веществ ($\text{Cu} : \text{Zn} = 1 : 50$) ионы меди занимают места ионов Zn , имеющих тетраэдрическое окружение (⁸). Э.п.р. приготовленных таким образом мелкокристаллических образцов был изучен в области температур от 300 до 77° К на спектрометре с $\nu \approx 36$ кМгц. Спектр э.п.р. двухвалентного иона меди, внедренного в $\text{Zn(NCS)}_2\text{Pu}_2$ при $T = 77^\circ \text{K}$ состоит из четырех сигналов I—IV (рис. 1). Существенное различие в температурной зависимости двух групп сигналов I, III и II, IV (с повышением температуры разрешение сигналов I, III ухудшается и при комнатной температуре наблюдаются только сигналы II, IV) и изменение соотношения между интенсивностями этих групп сигналов при разных синтезах данного соединения указывают на существование двух видов парамагнитных центров. Для понимания природы этих центров были измерены спектры э.п.р. соединения $\text{Cu(NCS)}_2\text{Pu}_2$. Полное совпадение величин g -факторов и формы сигналов э.п.р. для $\text{Cu(NCS)}_2\text{Pu}_2$ с группой линий II, IV (рис. 1) при $T = 300$ и 77° К позволило приписать эти линии механической примеси исходных комплексов меди. Из этого следует, что интересующий нас спектр э.п.р. Cu(II) в тетраэдрическом окружении состоит из сигналов I и III. В соответствии с теорией о форме линий в поликристаллических образцах со спином $S = 1/2$ (^{9, 10}) вид данного спектра указывает на осевую симметрию окружения иона меди с параметрами спин-гамильтониана: $g_{\parallel} = 2,400 \pm 0,002$; $g_{\perp} = 2,162 \pm 0,02$; $|A_{\parallel}| = 68,7 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Хотя в перпендикулярном переходе с.т.с. не разрешается, из ширины линии можно оценить величину расщеплений $|A_{\perp}| \leq 16 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Необходимо обратить внимание на большую величину g -фактора для изученного соединения по сравнению как с октаэдрическими (¹¹) так и известными примерами тетраэдрических структур (¹⁻⁶). Кроме того, хотя параметры сверхтонкой структуры, полученные для Cu(II) в $\text{Zn(NCS)}_2\text{Pu}_2$ значительно меньше, чем характерные для октаэдрической меди (¹¹), среди данных по с.т.с. для описанных тетраэдрических структур (¹⁻⁵) они занимают промежуточное положение.

Электронный спектр отражения исследуемого соединения, записанный на Unicam SP-700 при комнатной температуре в диапазоне от 25000 до 7000 см^{-1} , показан на рис. 2. Для сравнения дан электронный спектр $\text{Cu}(\text{NCS})_2\text{Py}_2$, полученный при тех же условиях. Так как энергия $d-d$ -переходов в тетраэдрическом соединении должна быть меньше, чем соответствующая энергия в поле симметрии O_h ($\sim 16000 \text{ см}^{-1}$), из электронного спектра для меди в $\text{Zn}(\text{NCS})_2\text{Py}_2$ только полоса с центром в 10000 см^{-1} отнесена к области $d-d$ -переходов.

Ион двухвалентной меди, имеющий основную конфигурацию $3d^9$, может быть описан одной положительной дыркой в базисе пяти d -орбит.

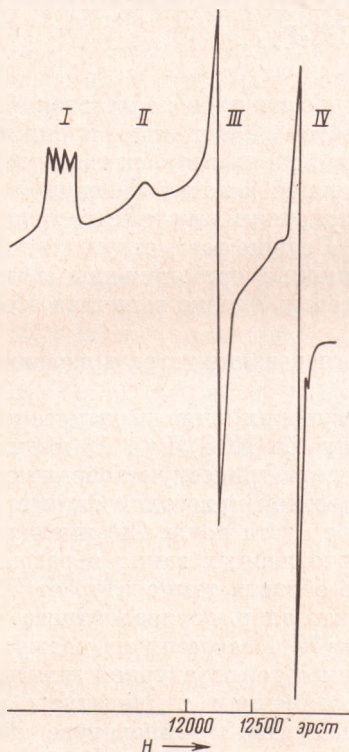


Рис. 1

Рис. 1. Спектр э.п.р. $\text{Cu}(\text{II})$, внедренного в $\text{Zn}(\text{NCS})_2\text{Py}_2$ при $T = 77^\circ \text{K}$ ($\nu = 36 \text{ кМГц}$)

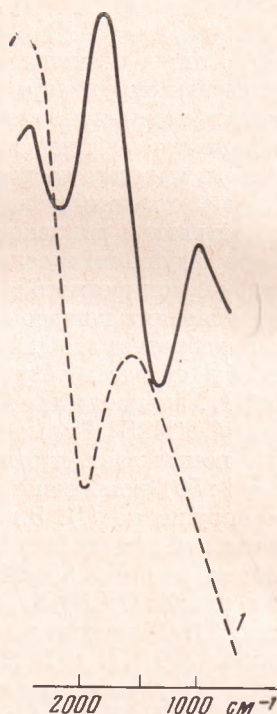


Рис. 2

Рис. 2. Электронные спектры отражения $\text{Cu}(\text{NCS})_2\text{Py}_2$ (1) и $\text{Cu}(\text{II})$ (2) в $\text{Zn}(\text{NCS})_2\text{Py}_2$ при комнатной температуре

В правильном тетраэдре (точечная группа T_d) d -орбиты расщепляются на нижний триплет (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) и верхний дублет $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} (ось Z — по оси C_2). При тетрагональном искажении вдоль оси C_2 происходит дальнейшее расщепление и в зависимости от знака искажения нижним оказывается или уровень d_{xy} , или дублет d_{xz} , d_{yz} . При тригональных искажениях ось Z направляют по C_3 и основным состоянием может быть уровень d_{z^2} или дублет

$$\left(\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} |d_{xy}\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}} |d_{yz}\rangle, \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} |d_{x^2-y^2}\rangle - \frac{1}{\sqrt{3}} |d_{xz}\rangle \right)^{(2)}.$$

Анализ результатов э.п.р. исследования $\text{Cu}(\text{II})$ в $\text{Zn}(\text{NCS})_2\text{Py}_2$ указывает на тетрагональное искажение тетраэдра с основным состоянием d_{xy} (сплюснутый тетраэдр). Это дает основание описывать симметрию изученной системы точечной группой D_{2d} . Свойства преобразования d -орбит

при симметрии D_{2d} показывают, что d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , d_{z^2} могут образовывать σ -связи и все d -орбиты способны вступать в π -связи с соответствующими линейными комбинациями орбит лигандов. Для полного теоретического рассмотрения тетраэдрических молекул, у которых отсутствует центр инверсии, необходимо учитывать возможность смешивания d -орбит с $4p$ -состояниями, которые у элементов первого переходного периода расположены примерно на 10^5 см $^{-1}$ выше, чем d -орбиты $(^{12})$. С учетом этих свойств волновые функции иона меди для симметрии D_{2d} могут быть записаны следующим образом:

$$\begin{aligned}\psi_1 &= N_1 |3d_{xy}\rangle + k_1 |P_z\rangle + N'_1 \chi_1, \\ \psi_2 &= N_2 |3d_{xz}\rangle + k_2 |P_y\rangle + N'_2 \chi_2, \\ \psi_3 &= N_3 |3d_{yz}\rangle + k_3 |P_x\rangle + N'_3 \chi_3, \\ \psi_4 &= N_4 |3d_{z^2}\rangle + k_4 |4s\rangle + N'_4 \chi_4, \\ \psi_5 &= N_5 |3d_{x^2-y^2}\rangle + (1 - N_5^2)^{1/2} \chi_5,\end{aligned}\quad (1)$$

χ_i — линейные комбинации функций лигандов, $|P_i\rangle$ — функции $3d^8 4p$ -конфигурации, $|4s\rangle$ — примесь $3d^8 4s$ -конфигурации. Так как мы используем симметрию D_{2d} , то $N_2 = N_3$, $k_2 = k_3$.

Параметры спин-гамильтониана, вычисленные на этих функциях, имеют следующий вид:

$$\begin{aligned}g_{\parallel} &= 2 + \frac{8N_1^2 N_4^2 \lambda_d}{\Delta_1}, \quad g_{\perp} = 2 + \frac{2(N_1 N_2 \lambda_d - k_1 k_2 \lambda_p)(N_1 N_2 - k_1 k_2)}{\Delta_2}, \\ A_{\parallel} &= -k_0(N_1^2 P_d + k_1^2 P_p) + P_d \left[(-4/7) N_1^2 + (g_{\parallel} - 2) + \frac{3}{7} \frac{(g_{\perp} - 2) N_1 N_2}{N_1 N_2 - k_1 k_2} \right] + \\ &\quad + P_p \left(\frac{4}{5} k_1^2 + \frac{3}{5} \frac{(g_{\perp} - 2) k_1 k_2}{N_1 N_2 - k_1 k_2} \right), \\ A_{\perp} &= -k_0(N_1^2 P_d + k_1^2 P_p) + P_d \left(\frac{2}{7} N_1^2 + \frac{11}{14} \frac{(g_{\perp} - 2) N_1 N_2}{N_1 N_2 - k_1 k_2} \right) + \\ &\quad + P_p \left(-\frac{2}{5} k_1^2 - \frac{(g_{\perp} - 2) k_1 k_2}{N_1 N_2 - k_1 k_2} \right),\end{aligned}\quad (2)$$

где λ_d и λ_p — параметры спин-орбитальной связи, равные 829 и 925 см $^{-1}$ соответственно; $P_{d,p} = 2\gamma\mu_0\mu_N\langle r^{-3} \rangle_{3d,4p}$ $(^{13})$, k_0 — контактный параметр с.т.с., который имеет для Cu(II) величину порядка $0,3 \pm 0,05$ $(^{13})$, $\Delta_{1,2}$ — величины расщепления между основным состоянием и $d_{x^2-y^2}$ и d_{xz}, yz соответственно. На основании спектра отражения величина Δ_1 берется равной ~ 10000 см $^{-1}$, а переход $d_{xz}, yz \rightarrow d_{xy}$ предполагается расположенным в области < 7000 см $^{-1}$.

Задача заключается в том, чтобы, опираясь на экспериментальные данные, найти параметры N_1, N_2, N_4, k_1, k_2 , наилучшим образом описывающие исследуемую систему.

Первоначально мы рассмотрели возможность описания изученной системы без учета примесей p -состояний и получили, что при $k_i = 0$ экспериментальные результаты удовлетворительно описываются набором параметров: $k_0 = 0,41$; $N_1 = 0,82$; $N_2 = 0,85$; $N_4 = 0,95$; $\Delta_2 = 5000$ см $^{-1}$. Анализ изменений этих параметров и соотношений между ними при различных величинах примесей p -состояний показал, что несколько завышенная величина контактного члена k_0 может быть уменьшена до 0,35, если считать $k_1 = 0,20$ (при этом $N_1 = N_2 = 0,86$; $N_4 = 0,90$; $\Delta_2 = 5000$ см $^{-1}$). Параметр k_2 слабее влияет на теоретические величины g и A , поэтому оценить примесь к дублету d_{xz}, yz трудно. Из геометрических соображений $(^1)$ можно только предполагать, что эта примесь не меньше, чем примесь к уровню d_{xy} .

Итак, изучение э.п.р. Cu(II) в $Zn(NCS)_2Py_2$, с одной стороны, показало, что тетраэдр, образованный атомами азота, сжат по оси C_2 , с другой

стороны, дало новый пример поведения иона меди в поле искаженного тетраэдра. Следует отметить, что найденная для данного соединения величина примеси верхних конфигураций невелика и не оказывает существенного влияния на электронные свойства иона меди, как это имело место, например, в (1). Однако объяснение экспериментальных величин g и A невозможно без учета степени ковалентности связи металл—лиганд.

Небольшая величина примеси, полученная для изученного соединения на основании данных э.п.р., неплохо согласуется с величиной k_1 , оцененной для нашего случая из формулы Бейтса (1):

$$k = a \sqrt{m} 9p \sqrt{m} \frac{3d \langle r^3 \rangle 4p}{3d \langle r^4 \rangle 3d} \frac{\sqrt{5}}{35} \frac{\Delta_1}{\Delta'}, \quad (3)$$

в которой a — длина связи с лигандами, Δ' — интервал между $3d^9$ - и $3d^8 4p$ -конфигурациями, p и m характеризуют степень сжатия по оси Z . Предполагая что в $\text{Zn}(\text{NCS})_2 \text{Py}_2$ сжатие по оси Z не меньше, чем в $\text{Cu}(\text{DPM})_2$ (1), мы получили за счет уменьшения расщепления параметр $k_1 = 0,27$ по сравнению с 0,45 для $\text{Cu}(\text{DPM})_2$.

Авторы приносят благодарность М. А. Абловой за помощь в проведении экспериментальной части работы.

Казанский физико-технический институт
Академии наук СССР

Поступило
6 II 1973

Институт химии
Академии наук МССР
Кишинев

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ C. A. Bates, W. S. Moore et al., Proc. Phys. Soc., **79**, 73 (1962). ² C. A. Bates, Proc. Phys. Soc., **83**, 465 (1964). ³ M. Sharnoff, J. Chem. Phys., **41**, 2203 (1964). ⁴ I. Siegel, J. A. Lorenc, J. Chem. Phys., **45**, 2315 (1966). ⁵ G. J. Kokoszka, C. W. Reimann, H. C. Allen, J. Phys. Chem., **71**, 121 (1967). ⁶ К. Voronkova, M. M. Zaripov et al., Phys. Stat. Sol., (b), **55**, 747 (1973). М. А. Порай-Кошиц, Г. Н. Тищенко, Кристаллография, **4**, 239 (1959). D. P. Graaddon, J. Chem. Educ., **47**, 711 (1970). ⁹ R. H. Sands, Phys. Rev., **99**, 1222 (1955). ¹⁰ R. Neiman, D. Kivelson, J. Chem. Phys., **35**, 156 (1961). ¹¹ С. А. Альтшулер, Б. М. Козырев, Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп, второе изд., «Наука», 1972. ¹² К. Бальхаузен, Введение в теорию поля лигандов, М., 1964. ¹³ A. Abragam, J. Horowitz, M. H. L. Pryce, Proc. Roy. Soc., **230**, 169 (1955).