

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

ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС Co(II) В ИСКАЖЕННОЙ ТЕТРАЭДРИЧЕСКОЙ КООРДИНАЦИИ

Настоящая работа посвящена изучению методом э.п.р. тетраэдрических комплексов Co(II) типа $CoX_2 \cdot A_2$, где X — Cl, Br, A — однозамещенные в бензольном ядре производные анилина. Предыдущее исследование соединений такого типа с пиридином и его производными в качестве лиганда A дало первый пример анализа иона Co(II) в поле сильно искаженного тетраэдра (симметрия C_{2v}) (1). Важность дальнейшего изучения соединений этого типа обусловлена необходимостью расширить знания о свойствах Co(II) в различных тетраэдрических структурах, о влиянии на них искажений тетраэдра и о роли природы лигандов в формировании этих факторов.

Исследовались поликристаллические образцы, в которых молекулы $CoX_2 \cdot A_2$ были разбавлены в соответствующих соединениях цинка при соотношениях Co:Zn от 1:10 до 1:50. Тетраэдрическое строение этих соединений и их изоструктурность доказаны рентгенографически (2-4). Измерения проводились на радиоспектрометре РЭ13-01, приспособленном для работы при низких температурах. Типичный спектр э.п.р., записанный при 4,2° К, приведен на рис. 1. При температуре жидкого азота интенсивность сигнала резко уменьшается, а ширина его увеличивается. Температурная зависимость спектра и его вид аналогичны рассмотренным в (1); спектры пиридиновых комплексов отличаются только меньшей анизотропией. Отсутствие тонкой структуры спектра указывает на значительную величину расщепления δ нижнего орбитального синглета за счет отклонения симметрии кристаллического поля от кубической (рис. 2). Это показывает, что наблюдаемый сигнал относится к переходу только внутри нижнего дублета и позволяет описать спектр спин-гамилтонианом

$$\mathcal{H} = g_x \beta H_x S_x' + g_y \beta H_y S_y' + g_z \beta H_z S_z' \quad (1)$$

с эффективным спином $S' = 1/2$. Составляющие g -тензора, определенные по методике (5), для спектров э.п.р. порошков в случае трехосной анизотропии $\{g\}$, приведены в табл. 1. Сверхтонкая структура не разрешается.

Наблюдаемую анизотропию g -тензора нельзя описать в приближении осевой симметрии кристаллического поля. Учет ромбической компоненты приводит к перемешиванию спиновых функций и основное состояние

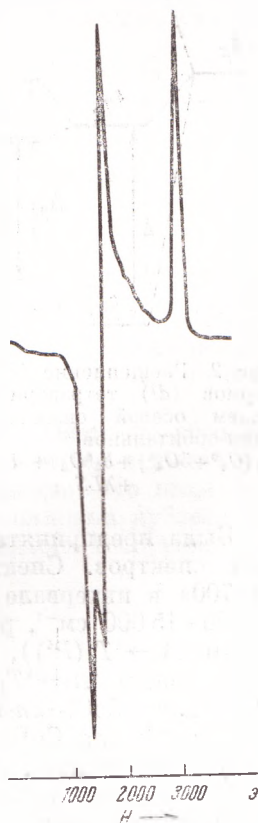


Рис. 1. Спектр э.п.р. поликристаллического образца $CoCl_2 \cdot 2n$ -толуидин при $T = 4,2^\circ K$

описывается, так же как в (1), функциями

$$\psi_{1s} = \alpha |^{-3/2}\rangle + \beta |^{1/2}\rangle; \quad \psi_{2s} = \alpha |^{3/2}\rangle + \beta |^{-1/2}\rangle. \quad (2)$$

Величина β (а следовательно, и α , так как $\alpha^2 + \beta^2 = 1$) зависит от соотношения между ромбической и осевой компонентами кристаллического поля, для характеристики которого введен параметр $\gamma = B_2^2/B_2^0$. Коэффициенты β и γ связаны соотношением

$$\beta^2 = (2 + 3\gamma^2 + 2\sqrt{1 + 3\gamma^2}) / (2 + 6\gamma^2 + 2\sqrt{1 + 3\gamma^2}). \quad (3)$$

Для сравнения свойств изученных соединений необходимо вычислить величину γ для каждого случая. Для этой цели удобно использовать теоретические выражения для компонент g -тензора, в которых орбитальные и спиновые вклады разделены:

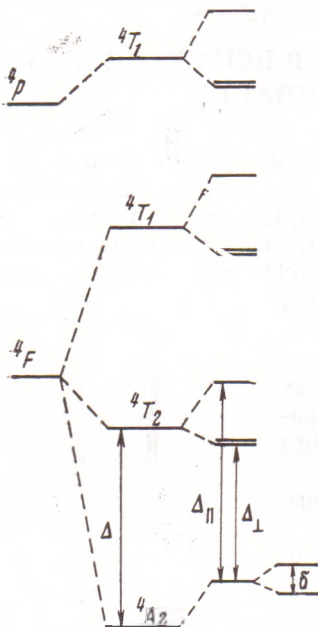
$$g_x = g_x^0 \cdot 2(\beta^2 + \sqrt{3}\beta\alpha), \quad g_y = g_y^0 \cdot 2(\beta^2 - \sqrt{3}\beta\alpha), \\ g_z = g_z^0 \cdot (\beta^2 - 3\alpha^2). \quad (4)$$

Здесь g_i^0 — значение g -тензора, характеризующее состояние с $S = 3/2$ в отсутствие большого расщепления δ . Если пренебречь перемешиванием функций триплетов 4T_2 и 4T_1 , которое имеет место при низкой симметрии, это значение определяется выражением

$$g_i^0 = 2 - 8\lambda K_i / \Delta_i. \quad (5)$$

Видно, что анизотропия величины g_i^0 является следствием расщепления триплетта 4T_2 при симметрии C_{2v} на три уровня и, возможно, разной степени ковалентности соответствующих орбиталей (уменьшение константы спин-орбитальной связи по сравнению с величиной, соответствующей свободному иону, учтено параметром K_i).

Рис. 2. Расщепление 4F и 4P термов (d^7) тетраэдрическим полем осевой симметрии и спин-орбитальной связью $b_4(O_4^0 + 5O_4^4) + b_2^2O_2 + b_4^0O_4 + \lambda LS$



Была предпринята попытка определить расщепления Δ_i из электронных спектров. Спектры отражения сняты на спектрометре «Упiсам SP-700» в интервале 5000–20 000 см^{-1} . Наблюдалась линия в области 17 000–15 000 см^{-1} , расщепленная на три компонента (отнесена к переходам ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P^4)$), и широкая линия в области 8000 см^{-1} , отнесенная к переходам ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(F)$. Из положения этой линии оценена величина Dq (для $\text{CoCl}_2 \cdot 2n$ -толуидин, $Dq \approx 433$ см^{-1} , для $\text{CoCl}_2 \cdot 2m$ -анизидин ≈ 422 см^{-1} ; для $\text{CoBr}_2 \cdot 2m$ -анизидин ≈ 416 см^{-1}). Экспериментально получить Δ_i не удалось. Поэтому, используя средние значения $\Delta = 10Dq$, оценили возможные величины параметра K ($K \approx 0,77-0,79$).

Нетрудно заметить, что уравнения (4) легко разрешаются относительно β , если предположить $g_x^0 = g_y^0$. Тогда γ можно получить из (3). Найденные таким путем γ и g_i^0 приведены в табл. 2. Различия величины g_x и g_y обусловлены в большей мере перемешиванием спиновых состояний, чем анизотропией орбитального вклада, приводящего к различию g_x^0 и g_y^0 . Поэтому ошибка при вычислении γ в этом приближении должна быть несущественной.

Следует отметить, что величины γ , приведенные в табл. 2, указывают на перемешивание спиновых функций в основном состоянии, а следовательно, на заметную (хотя и меньшую, чем в соединениях пиридинового

ряда (1)) ромбичность кристаллического поля вокруг иона кобальта в рассматриваемых веществах*.

Сравнение параметров, полученных для изученных соединений, свидетельствует о чувствительности величины γ к замене заместителей в анилине. Орбитальные же вклады в g_i^0 претерпевают изменение главным образом при переходе от хлоридов к бромидам и в меньшей степени реагируют на вид заместителя в А. Это позволяет считать, что замена

Таблица 1

Экспериментальные значения g -тензора исследованных галогенидов Co(II) при $T = 4,2^\circ \text{K}$

Соединение	$g_x \pm 0,02$	$g_y \pm 0,005$	$g_z \pm 0,05$
$\text{CoCl}_2 \cdot 2n\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4 - \text{CH}_3$	4,96	4,063	2,210
$\text{CoCl}_2 \cdot 2m\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4 - \text{OCH}_3$	5,67	3,171	2,009
$\text{CoBr}_2 \cdot 2n\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4 - \text{CH}_3$	5,25	3,811	2,157
$\text{CoBr}_2 \cdot 2m\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4 - \text{OCH}_3$	5,62	3,374	2,051

Таблица 2

Параметры, вычисленные из уравнений (4) при условии $g_x^0 = g_y^0$

Соединение	β^2	γ	g_{\parallel}^0	g_{\perp}^0	$\langle g^0 \rangle$	$\delta, \text{см}^{-1}$ ($\lambda - 179 \div$ -150 см^{-1})
$\text{CoCl}_2 \cdot 2n\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4 - \text{CH}_3$	0,9967	0,067	2,240	2,262	2,255	4,1—3,4
$\text{CoCl}_2 \cdot 2m\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4 - \text{OCH}_3$	0,9740	0,194	2,242	2,268	2,259	4,8—3,9
$\text{CoBr}_2 \cdot 2n\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4 - \text{CH}_3$	0,9917	0,107	2,231	2,284	2,266	9,54—7,95
$\text{CoBr}_2 \cdot 2m\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4 - \text{OCH}_3$	0,9794	0,171	2,234	2,293	2,273	10,6—8,8

n -толуидина на m -анизидин увеличивает ромбическое искажение кристаллического поля вокруг кобальта, тогда как осевая компонента остается практически неизменной.

Можно ожидать, что наблюдаемое изменение небольшого по абсолютной величине параметра B_2^2 не должно сильно проявляться в изменении расщепления δ . В случае осевой симметрии кристаллического поля расщепление δ нижнего орбитального синглета на два спиновых дублета связано с орбитальными вкладами в составляющие g -тензора следующим образом (7):

$$\delta = -\frac{8\lambda^2 K_{\parallel}}{\Delta_{\parallel}} + \frac{8\lambda^2 K_{\perp}}{\Delta_{\perp}}. \quad (6)$$

Хотя присутствие ромбического искажения делает такое определение δ не очень строгим, оценки по (6) приведены в табл. 2 (константа λ взята в интервале $-179 \div -150 \text{ см}^{-1}$).

Полученное в рамках принятой схемы анализа экспериментальных данных некоторое увеличение $\langle g^0 \rangle$ для CoBr_2A_2 по сравнению с CoCl_2A_2 соответствует расположению лигандов Br и Cl в спектрохимическом ряду и уменьшению Dq для бромидов. Отметим также, что в бромидовых комплексах наблюдается увеличение осевого искажения комплексов.

Для всех рассмотренных соединений справедливо неравенство $g_{\parallel}^0 < g_{\perp}^0$, что в модели теории кристаллического поля соответствует сплюсненному тетраэдру. Увеличение анизотропии g_i^0 в бромидовых по сравнению с хло-

* Можно привести еще один известный нам пример вычисления γ для Co(II), внедренного в $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2\text{ZnCl}_4$, где $\gamma = 0,037$ (6).

ридами должно быть связано в таком приближении с большим отклонением угла $L-Co-L$ в $CoBr_2A_2$ от тетраэдрического, чем в $CoCl_2A_2$. Отметим, что рентгеноструктурный анализ привел к заключениям ⁽²⁾ о почти правильном тетраэдрическом окружении кобальта в интересующих соединениях. Выводы о симметрии комплексов, сделанные на основании данных э.п.р., свидетельствуют о тонких возможностях этого метода. С другой стороны, не исключено, что немаловажную роль в формировании осевой и ромбической компонент кристаллического поля играет электронная неэквивалентность лигандов.

Казанский физико-технический институт
Академии наук СССР

Поступило
9 VII 1973

Институт химии
Академии наук МССР
Кишинев

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. В. Яблоков, В. К. Воронкова и др., ФТТ, **13**, 997 (1971). ² Г. Б. Боккий, Т. И. Малиновский, А. В. Аблоу, Кристаллография, **1**, 49 (1956). ³ А. В. Аблоу, Т. И. Малиновский, ДАН, **123**, 677 (1958). ⁴ А. В. Аблоу, З. П. Бурнашева, ЖНХ, **5**, 604 (1960). ⁵ F. K. Kneubühl, J. Chem. Phys., **33**, 1074 (1966). ⁶ G. E. Shankle, J. N. McElearney et al., J. Chem. Phys., **56**, 3750 (1972). ⁷ А. Абрагам, Б. Блини, Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов, **1**, М., 1972.