

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

ИСКАЖЕНИЕ ТЕТРАЭДРИЧЕСКОЙ КООРДИНАЦИИ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА Cu(II) В $\text{Zn(NCS)}_2\text{A}_2$

Немногочисленные исследования иона меди (II) в тетраэдрическом окружении, имеющем те или иные отклонения от структуры правильного тетраэдра, показали (¹⁻⁷), что заключения об электронной природе комплекса (вид d -функции основного состояния, вклад в него орбиталей атомов лигандов, примесь конфигураций $3d^84p$ и $3d^84s$ и т. д.), а следовательно о параметрах спинового гамильтониана, описывающего спектр э.п.р., требуют конкретного анализа. Особый интерес представляет изучение зависимости этих характеристик и определяемых ими свойств комплексов от вида и степени искажения тетраэдра. Продолжая исследование в этой области (^{6, 7}), мы изучили ряд соединений $\text{Zn(NCS)}_2\text{A}_2$ (A — производные пиридина: $\alpha\text{-CH}_3\text{—NC}_5\text{H}_4$ (1); NC_5H_5 (2), $\beta\text{-CH}_3\text{—NC}_5\text{H}_4$ (3); $\gamma\text{-CH}_3\text{—NC}_5\text{H}_4$ (4)), в которых ионы Zn частично замещались ионами Cu ($\text{Cu} : \text{Zn} \approx 1 : 100$). В медных соединениях аналогичного состава ионы Cu имеют октаэдрическое окружение, однако при совместной кристаллизации этих веществ медь входит в тетраэдрическую структуру цинка (⁸).

Исследовались поликристаллические образцы в широком температурном интервале (300–4,2° K). Типичный спектр при $T=77^\circ\text{K}$ на частоте ~ 36 ГГц приведен на рис. 1. Кроме сигналов I и III, обусловленных ионами Cu(II), занявшими места Zn, в спектре наблюдаются сигналы II и IV, обязанные механической примеси октаэдрической меди. Вид спектра э.п.р. тетраэдрических центров Cu(II) указывает на преимущественно осевую симметрию окружения Cu(II) (⁹). Сверхтонкая структура параллельного перехода наблюдается во всех соединениях, а в перпендикулярной ориентации с.т.с. не разрешается, хотя ширина линии в интервале от 77 до 4,2° K практически не изменяется.

Протяженность части спектра, обязанной переходам в перпендикулярной ориентации, сохраняется при измерениях на двух частотах ($\nu=9$ и 36 ГГц), что говорит об отсутствии уширения за счет неразрешенной анизот-

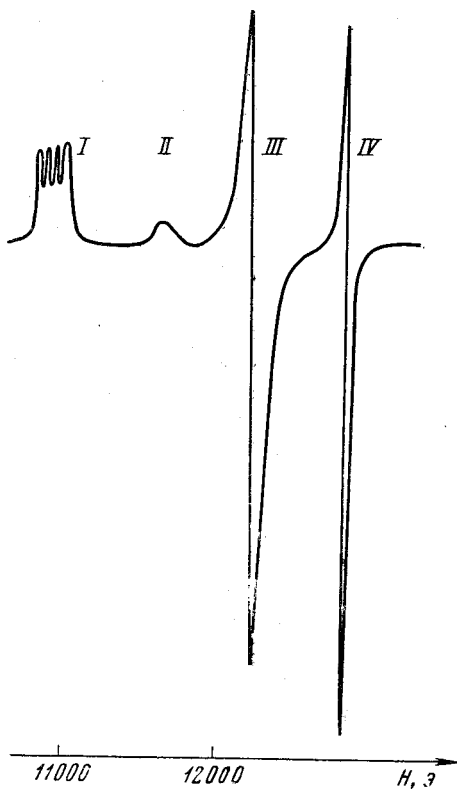


Рис. 1. Спектр э.п.р. Cu(II) , внедренного в $\text{Zn(NCS)}_2(\beta\text{-CH}_3\text{—NC}_5\text{H}_4)_2$, при 77°K ($\nu \approx 36$ ГГц)

Таблица 1

№ соединения	Экспериментальные данные						Вычисленные параметры		
	$g_{\parallel}$ $\pm 0,001$	$ A_{\parallel} \cdot 10^{-4}$, см ⁻¹	$g_{\perp}$ $\pm 0,003$	$ A_{\perp} \cdot 10^{-4}$, см ⁻¹	$A'_{\parallel} \cdot 10^{-4}$, см ⁻¹	$A'_{\perp} \cdot 10^{-4}$, см ⁻¹	$N_1^2 + k_1^2$	N_1^2	k_1^2
1	2,426	57 ± 3	2,117	< 50	—	—	> 0,81	—	~ 0,10
2	2,406	68 ± 1	2,162	< 16	11,0	7,8	0,81	0,748	0,062
3	2,385	81 ± 1	2,135	< 18	11,0	8,2	0,80	0,743	0,057
4	2,370	97 ± 1	2,108	< 30	10,9	9,9	0,78	0,73	0,050

тропии и позволяет сделать оценки $A_{\perp}^*$ из ширины линии. Для всех соединений, кроме $\text{Cu, Zn(NCS)}_2(\alpha\text{-CH}_3\text{—NC}_5\text{H}_4)_2$, в параллельной ориентации наблюдается сверхтонкая структура от лигандов. Наиболее четко она разрешена для $\text{Cu, Zn(NCS)}_2(\gamma\text{-CH}_3\text{—NC}_5\text{H}_4)_2$ и состоит из 9 линий с соотношением интенсивностей, близким к 1 : 4 : 10 : 16 : 19 : 16 : 10 : 4 : 1, как следует ожидать в случае сверхтонкой структуры от четырех атомов азота. Для лигандов $\beta\text{-CH}_3\text{—NC}_5\text{H}_4$ и NC_5H_5 разрешение хуже.

Спектр анализировался с учетом того, что две пары атомов азота неэквивалентны. Наилучшее совпадение экспериментальных спектров с теоретическими, рассчитанными на ЭВМ, получено при минимальной неэквивалентности для $(\text{Cu, Zn})_2(\text{NCS})_2(\gamma\text{-CH}_3\text{—NC}_5\text{H}_4)_2$ и увеличении ее за счет уменьшения одной из величин расщепления при переходе к $(\text{Cu, Zn})(\text{NCS})_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2$.

Изучение температурной зависимости спектров э.п.р. в интервале от 300 до 77° К позволяет предполагать, что время спин-решеточной релаксации увеличивается в ряду лигандов $\alpha\text{-CH}_3\text{—NC}_5\text{H}_4$, NC_5H_5 , $\beta\text{-CH}_3\text{—NC}_5\text{H}_4$, $\gamma\text{-CH}_3\text{—NC}_5\text{H}_4$.

Для изученных соединений были сняты спектры отражения на «Unicam» SP-700 при комнатной температуре в диапазоне от 20 000 до 5000 см⁻¹. К d-d-переходам отнесена широкая полоса с центром в области 11 000–9000 см⁻¹. Для соединений №№ 3, 4 эта полоса имеет плечо в области 7000–5000 см⁻¹.

Основные экспериментальные результаты приведены в табл. 1. Следует обратить внимание на заметное изменение как g-факторов, так и величин с.т.с. в изученном ряду соединений и на отличие их от величины, характерных для Cu(II) в октаэдрической координации⁽¹⁰⁾. В то же время расщепления от азотов близки к наблюдаемым в октаэдрических комплексах ($A_{\parallel\text{N}} \approx 10 \cdot 10^{-4}$ см⁻¹ для $\text{Cu, Zn(phen)}_3^{2+}$ в⁽¹¹⁾). Интересно отметить, что полученные величины сверхтонкого расщепления $A_{\parallel}$ занимают промежуточное положение между сильно заниженными значениями констант $A_{\parallel} = 4 \cdot 10^{-4}$ см⁻¹ для Cu в NH_4F ⁽⁵⁾; $A_{\parallel} \approx 20 \cdot 10^{-4}$ см⁻¹ в Cu(DPM)_2 ⁽¹⁾; $A_{\parallel} = 25 \cdot 10^{-4}$ см⁻¹ в $\text{Cs}_2(\text{Cu, Zn})\text{Cl}_4$ ^(2, 3), с одной стороны, и $A_{\parallel} = 123 \cdot 10^{-4}$ см⁻¹ в $\text{Cu, ZnCl}_2(\text{phen})$ ⁽⁴⁾, с другой стороны.

Величины g-факторов позволяют считать, что в рассмотренных соединениях ион Cu(II) находится внутри тетраэдра, сжатого по оси C_2 ⁽⁶⁾. Хотя неэквивалентность лигандов приводит к формальной ромбической симметрии окружения иона металла, вид спектров э.п.р. указывает на слабое различие в энергиях d_{xz} - и d_{yz} -орбиталей и коэффициента ковалентности при соответствующих функциях. Поэтому при анализе результатов мы этим различием пренебрегаем. В приближении симметрии D_{2d} основное состояние Cu(II) , полученное при одновременном учете спин-орбитальной связи и осевой компоненты поля лигандов, имеет вид⁽²⁾

* Параметр $A_{\perp}$ для $\text{Cu, Zn(NCS)}_2(\alpha\text{-CH}_3\text{—NC}_5\text{H}_4)_2$ оценен менее надежно, так как форма спектра э.п.р. для этого соединения не позволила провести сравнение ширины линии на двух частотах.

$$\Psi_{1\pm} = \mp \frac{i}{\sqrt{2}} \cos \omega \left(|xz \mp \frac{1}{2}\rangle \mp i |yz, \mp \frac{1}{2}\rangle \right) \mp \sin \omega |xy, \mp \frac{1}{2}\rangle, \quad (1)$$

где $\operatorname{tg} 2\omega = \sqrt{2}\lambda_{\perp} / \left(\frac{1}{2}\lambda_{\parallel} - \Delta_1 \right)$; $\lambda_{\perp} = -(N_1 N_2 \lambda_d - k_1 k_2 \lambda_p)$; $\lambda_{\parallel} = -(N_2^2 \lambda_d - k_2^2 \lambda_p)$;

Δ_1 — расщепление нижнего триплета осевым полем. С учетом ковалентности связи металл — лиганд и примеси верхних конфигураций $3d^8 4p$ и $3d^8 4s$ одноэлектронные состояния записываются в виде линейных комбинаций d -орбиталей центрального иона, функций лигандов (χ_i) и верхних состояний ($|p_i\rangle, |4s\rangle$):

$$\begin{aligned} |xy\rangle &= N_1 |3d_{xy}\rangle + k_1 |Pz\rangle + \alpha_1 \chi_1; \\ |xz\rangle &= N_2 |3d_{xz}\rangle + k_2 |Py\rangle + \alpha_2 \chi_2; \\ |yz\rangle &= N_2 |3d_{yz}\rangle + k_2 |Px\rangle + \alpha_2 \chi_2; \\ |z^2\rangle &= N_3 |3d_{z^2}\rangle + k_3 |4s\rangle + \alpha_3 \chi_3; \\ |x^2 - y^2\rangle &= N_4 |3d_{x^2 - y^2}\rangle + \alpha_4 \chi_4. \end{aligned} \quad (2)$$

Вероятность нахождения неспаренного электрона на лигандах оценивалась из дополнительного расщепления от азотов. При оценке предполагалось, что для азота NCS-группы имеет место sp -, а для азота пиридина (и его производных) sp^2 -гибридизация. Расщепления от двух пар неэквивалентных азотов описываются уравнениями

$$\begin{aligned} A_{\parallel N'} &= \left(\frac{\alpha_1'}{\sqrt{2}} \right)^2 \cdot 2\gamma\beta_0\beta_N \left[-\frac{8\pi}{6} |s(o)|^2 + \frac{4}{10} \langle r^{-3} \rangle_p \right], \\ A_{\parallel N''} &= \left(\frac{\alpha_1''}{\sqrt{2}} \right)^2 \cdot 2\gamma\beta_0\beta_N \left[-\frac{8\pi}{9} |s(o)|^2 + \frac{8}{15} \langle r^{-3} \rangle_p \right]. \end{aligned} \quad (3)$$

Величина спиновой плотности на ядре азота $|s(o)|^2$ принята равной $33,4 \cdot 10^{-24}$, параметр $\langle r^{-3} \rangle_p$ — равным $24,1 \cdot 10^{24} \text{ см}^{-3}$ ⁽¹²⁾. Суммы $N_1^2 + k_1^2$, определенные из условия нормировки $N_1^2 + k_1^2 + (\alpha_1')^2 + (\alpha_1'')^2 = 1$, приведены в табл. 1.

Выражения для g -факторов основного состояния

$$g_{\parallel} = \sin^2 \omega [2 + 8A] + \cos^2 \omega [-2B_1 - 2] - \frac{4}{\sqrt{2}} A \sin 2\omega; \quad (4)$$

$$g_{\perp} = \sin^2 \omega \cdot 2 - \cos^2 \omega \cdot 2A + \sin 2\omega \cdot \sqrt{2}(B_2 + A),$$

где $A = \lambda_d N_1^2 N_2^2 / \Delta_2 \simeq \lambda_d N_2^2 N_4^2 / \Delta_2$; $B_1 = N_2^2 - k_2^2$; $B_2 = N_1 N_2 - k_1 k_2$ (Δ_2 — величина расщепления между основным состоянием и $\Psi_4 = |x^2 - y^2\rangle$), проанализированы для всей области разумных значений параметров A , B_1 и B_2 . Величины B_2 , при которых теоретические g -факторы согласуются с экспериментальными, указывают на отличную от нуля примесь $4p$ -состояний.

Параметр k_1^2 , характеризующий величину p -примеси, удобнее оценить из анализа величин сверхтонких расщеплений. Формулы для с.т.с., вычисленные на функциях (1), громоздки. Однако величины g -факторов указывают, что значение ω близко к 90° и основное состояние описывается главным образом функцией $|xy\rangle$, поэтому выражения для параметров с.т.с. могут быть записаны в виде

$$\begin{aligned} A_{\parallel} &= \theta + P_d \left[-\frac{4}{7} N_1^2 \sin^2 \omega + g_{\parallel} - 2(\sin^2 \omega - \cos^2 \omega) + \right. \\ &+ \left. \frac{3}{7} \frac{(g_{\perp} - 2 \sin^2 \omega) N_1 N_2}{N_1 N_2 - k_1 k_2} \right] + P_p \left[\frac{4}{5} k_1^2 + \frac{3}{5} \frac{(g_{\perp} - 2) k_1 k_2}{N_1 N_1 - k_1 k_2} \right]; \\ A_{\perp} &= \theta + P_d \left[\frac{2}{7} N_1^2 \sin^2 \omega + \frac{11}{4} \frac{(g_{\perp} - 2 \sin^2 \omega) N_1 N_2}{N_1 N_2 - k_1 k_2} \right] + \end{aligned}$$

$$+P_p \left[-\frac{2}{5} k_1^2 - \frac{13}{10} \frac{(g_{\perp}-2)k_1k_2}{N_1N_2-k_1k_2} \right].$$

Примесь верхнего дублета в выражениях (5) учтена только в тех членах, вклады которых могут повлиять на величину с.т.с. с изменением ω в области 84–87°. Параметр θ характеризует контактное сверхтонкое взаимодействие.

Оценки параметров N_1^2 и k_1^2 для изученных соединений приведены в табл. 1. Анализ различных вкладов в величину сверхтонкого расщепления показал, что параметр $A_{\parallel}$ занижен по сравнению с характерным для октаэдрических координаций как из-за наличия p -примеси, так и из-за большего орбитального вклада. Изменение величин сверхтонких расщеплений в изученном ряду соединений связано, в первую очередь, с уменьшением орбитального вклада при переходе от $(\text{Cu}, \text{Zn})(\text{NCS})_2(\alpha\text{-CH}_3\text{—NC}_5\text{H}_4)_2$ к $(\text{Cu}, \text{Zn})(\text{NCS})_2(\gamma\text{-CH}_3\text{—NC}_5\text{H}_4)_2$, что обусловлено, в свою очередь, увеличением искажения структуры.

Так как в этом ряду соединений (табл. 1) степень ковалентности связи Cu—N для производных пиридина растет, а ковалентность связи с азотом группы NCS , являясь более слабой, остается неизменной, понижение симметрии, по-видимому, обусловлено увеличением неэквивалентности лигандов. Отсутствие рентгеноструктурных данных не позволяет решить вопрос, связано ли это только с изменением различия электронных свойств двух пар азотов или происходят изменения геометрии молекул. С понижением симметрии можно также связывать показанное в таблице небольшое уменьшение примеси $4p$ -состояния в ряду соединений №№ 1–4. Отметим, что примешивание этого состояния влияет не только на константы с.т.с., но и на величины g -факторов. Это явно видно на примере $(\text{Cu}, \text{Zn})(\text{NCS})_2(\alpha\text{-CH}_3\text{—NC}_5\text{H}_4)_2$, для которого $g_{\perp}$ имеет заниженное по сравнению с другими веществами значение и выпадает из тенденции изменения $g_{\parallel}$, $A_{\parallel}$ и $g_{\perp}$ в соединениях №№ 1–4.

На основании полученных результатов и их анализа можно ожидать, что небольшие изменения в окружении иона меди в сторону повышения его симметрии (при прочих сравнимых условиях) должны привести к существенным изменениям параметров с.т.с. как за счет увеличения $g_{\parallel}$, так и за счет возрастания вклада $4p$ -состояния. С учетом этого вывода переход от параметров спин-гамильтонiana, наблюдаемых для $(\text{Cu}, \text{Zn})(\text{NCS})_2(\alpha\text{-CH}_3\text{—NC}_5\text{H}_4)_2$, к параметрам, сообщенным для $\text{Cs}_2(\text{Cu}, \text{Zn})\text{Cl}_4$ (^{2, 3}), а от параметров для $(\text{Cu}, \text{Zn})(\text{NCS})_2(\gamma\text{-CH}_3\text{—NC}_5\text{H}_4)_2$ к $(\text{Cu}, \text{Zn})\text{Cl}_2(\text{phen})$ (⁴) представляется вполне закономерным, если в качестве определяющей причины наблюдаемых изменений g и A считать уменьшение и увеличение искажений поля тетраэдрической симметрии по сравнению с изученными нами соединениями.

Казанский физико-технический институт
Казанского филиала Академии наук СССР

Поступило
2 IX 1974

Институт химии
Академии наук МССР
Кишинев

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ C. A. Bates, W. S. Moore et al., Proc. Phys. Soc., v. 79, 73 (1962).
- ² M. Sharnoff, J. Chem. Phys., v. 42, 3383 (1965).
- ³ M. Sharnoff, C. W. Reimann, J. Chem. Phys., v. 43, 2993 (1965).
- ⁴ G. F. Kokoszka, C. W. Reimann, H. C. Allen, J. Phys. Chem., v. 71, 121 (1967).
- ⁵ I. H. Parker, J. Phys., Ser. C., v. 4, 2967 (1971).
- ⁶ V. K. Voronkova, M. M. Zaripov et al., Phys. Stat. Sol. (b), v. 55, 747 (1973).
- ⁷ В. К. Воронкова, Ю. В. Яблоков и др., ДАН, т. 241, 853 (1973).
- ⁸ D. P. Graddon, J. Chem. Educ., v. 47, 711 (1970).
- ⁹ R. Neiman, D. Kivelson, J. Chem. Phys., v. 35, 156 (1961).
- ¹⁰ С. А. Альтшулер, Б. М. Козырев, Электронный парамагнитный резонанс, «Наука», 1972.
- ¹¹ H. C. Allen, G. F. Kokoszka, R. G. Inskeep, J. Am. Chem. Soc., v. 86, 1023 (1964).
- ¹² A. H. Maki, B. R. McGarvey, J. Chem. Phys., v. 29, 35 (1958).