

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

**Ядерный магнитный резонанс в ван-флековских магнетиках
и межмолекулярные взаимодействия
в молекулярных кристаллах и фазах Шеврёля**

С.П. Габуда, С.Г. Козлова, А.Г. Лундин

Рассмотрены особенности орбитального парамагнетизма и межмолекулярных взаимодействий в соединениях, включающих в себя октаэдрические молекулы MF_6 (M — атом переходного металла) и кубооктаэдрические группировки M_6X_8 в фазах Шеврёля. Обзор посвящается 100-летию со дня рождения С.А. Альтшулера, инициировавшего ЯМР-исследования ван-флековского магнетизма.

PACS numbers: 31.15.E-, 75.20.-g, 82.56.-b

DOI: 10.3367/UFN.0181.201105d.0521

Содержание

1. Введение (521).
2. Основные представления (522).
 - 2.1. Ван-флековские магнетики соединений редкоземельных элементов.
 - 2.2. Магнитное экранирование ядер ^{19}F в октаэдрических молекулах и комплексах переходных металлов с частично заполненными d^2 -, d^4 - и d^6 -оболочками.
 - 2.3. Анизотропия магнитного экранирования.
 - 2.4. Сопоставление магнитного экранирования ядер ^{19}F в октаэдрических комплексах переходных металлов с частично заполненными d^6 -оболочками и в диамагнитных гексафторидах.
3. Антисвязывающие электроны и орбитальная составляющая ван-флековского парамагнетизма (526).
 - 3.1. Орбитальный вклад в парамагнитную составляющую экранирования.
 - 3.2. Влияние антисвязывающих d -электронов на орбитальную составляющую магнитного экранирования ядер фтора в октаэдрических группировках $[MF_6]^{n-}$.
 - 3.3. Анализ на основе теории функционала плотности магнитного экранирования ядер ^{19}F в группировках $[MF_6]^n$.
 - 3.4. Антисвязывающие d^n -электроны в октаэдрических $[MF_6]^{n-}$ и кубооктаэдрических Mo_6S_8 группировках в представлении метода функции электронной локализации.
4. Межмолекулярное взаимодействие в системах с антисвязывающими d^n -электронами (531).
 - 4.1. Летучесть молекулярных гексафторидов.
 - 4.2. Температуры плавления и кипения молекулярных гексафторидов.
 - 4.3. Внутри-

и межмолекулярные расстояния в молекулярных гексафторидах.

5. Фазы Шеврёля и другие металлокластерные соединения, содержащие октаэдрические группировки ионов переходных металлов с частично заполненными d^n -оболочками (533).
 - 5.1. Магнитное экранирование ядер ^{95}Mo в фазах Шеврёля.
 - 5.2. Магнитное экранирование ядер ^{125}Te в фазах Шеврёля и других металлокластерных соединениях, содержащих октаэдрические группировки ионов переходных металлов.
 - 5.3. Перенос спиновой плотности и электропроводность фаз Шеврёля.
 - 5.4. Межмолекулярное взаимодействие в фазах Шеврёля в представлении метода "атомы в молекулах" (AIM).
6. Одномолекулярный переключатель ("нанотранзистор") на основе 12-ядерного металлокластера с переменным состоянием окисления (538).
7. Заключение (540).

Список литературы (540).

1. Введение

Ван-флековский, или температурно-независимый, парамагнетизм связывается с наличием в составе веществ ионов переходных и редкоземельных элементов (РЗЭ) с чётным числом электронов в частично заполненных d - и f -оболочках [1, 2]. Подобные системы могут характеризоваться синглетным основным состоянием и нулевым значением магнитного момента, а их вырожденное состояние не может быть снято действием кристаллического поля и сопутствующим перемешиванием орбиталей. Однако при наличии магнитного момента у ядер подобных ионов орбитали ψ_j^0 основного состояния подвергаются возмущению и к ψ_j^0 примешиваются различные возбуждённые состояния $\lambda\psi_k^0$. В результате этого возмущения у иона возникает "индуцированный" магнитный момент, а вещества, включающие в себя ван-флековские ионы, характеризуются температурно-независимой парамагнитной восприимчивостью [1].

С.П. Габуда, С.Г. Козлова. Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
просп. Акад. Лаврентьева 3, 630090 Новосибирск,
Российская Федерация. Тел. (393) 330-75-31. Факс (393) 330-94-89
E-mail: gabuda@niic.nsc.ru, sgk@niic.nsc.ru

А.Г. Лундин. Сибирский государственный технологический университет, просп. Мира 82, 660049 Красноярск,
Российская Федерация
Тел. (391) 227-39-25. Факс (391) 227-23-73. E-mail: arlund@rol.ru

Статья поступила 31 мая 2010 г., после доработки 20 февраля 2011 г.

Теоретическое рассмотрение вопросов о возможности наблюдения ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в подобных системах, его особенностях и извлекаемой при этом информации началось в Казани в 1956 г. [3]. Экспериментально магнитный резонанс в ван-флековском магнетике впервые был обнаружен для примесных ионов ванадия V^{3+} (электронная конфигурация $3d^2$) в корунде (Al_2O_3) [2]. В дальнейшем были проведены детальные исследования ЯМР ряда кристаллов соединений редкоземельных элементов с чётным числом электронов в их f-оболочках, результаты которых представлены в обзорах [4–6]. Одним из этих результатов являлся вывод о том, что ван-флековские ионы, такие как Tm^{3+} , не влияют существенно на ЯМР ядер диамагнитных ионов — ^{19}F (в $LiTmF_4$) и 1H (в гидрате этилсульфата туллия) [4, 5].

Однако выяснилось, что данный подход не может быть распространён на ван-флековские парамагнетики соединений переходных металлов. В частности, параметры спектров ЯМР ^{19}F молекулярного кристалла PtF_6 , в котором центральный ион Pt^{4+} характеризуется электронной конфигурацией $5d^4$, соответствуют параметрам ван-флековских ионов [7], хотя формально ионы $[F]^-$ таковыми не являются. Аналогичные выводы получены для ионных кристаллов K_2RuF_6 , K_2OsF_6 , $KIrF_6$, которые характеризуются сильным температурно-независимым парамагнетизмом и электронной конфигурацией центральных ионов $4d^4$ и $5d^4$ [8, 9]. Эти результаты свидетельствуют о том, что в данном случае смешанные волновые функции основного (ψ_j^0) и возбуждённых $\lambda\psi_k^0$ состояний относятся не к отдельным ионам, а к молекулярным орбитам молекул и молекулярных ионов и "индукрованные" магнитные моменты в той или иной степени наводятся на всех атомах подобных систем.

Смешанный характер основного состояния молекул, которые характеризуются температурно-независимым парамагнетизмом, может быть одной из основных причин существенного отличия их межмолекулярных взаимодействий от взаимодействий изоструктурных диамагнитных молекул. Известно, в частности, что давление насыщенного пара над поверхностью твёрдого PtF_6 на порядок ниже, чем для диамагнитного WF_6 [10], параметры молекулярной и кристаллической структуры которого практически идентичны параметрам твёрдого PtF_6 . Это означает, что ван-флековский парамагнетизм PtF_6 приводит к увеличению сил сцепления молекул и межмолекулярного взаимодействия, по сравнению с силами сцепления в диамагнитном WF_6 . На тот же характер соотношения сил межмолекулярного взаимодействия указывает и примерно 20%-ное увеличение температур плавления и кипения PtF_6 по отношению к температурам плавления и кипения WF_6 [11].

Характерные для ван-флековских магнетиков параметры спектров ЯМР наблюдаются также на ядрах диамагнитных лигандов X^{2-} (^{33}S , ^{77}Se , ^{125}Te и др.) более сложных кубооктаэдрических молекул и молекулярных ионов M_6X_8 [12, 13]. В этих соединениях ионы переходных металлов M (с электронными конфигурациями nd^2 и nd^4) располагаются в центрах граней, а атомы X — в вершинах кубооктаэдров.

Особый интерес представляют димерные группировки $\{[M_6X_7]C[M_6X_7]\}$, в которых кубооктаэдрические субъединицы соединены общей вершиной — ионом углерода C^{4+} . По данным ЯМР ^{13}C [14, 15] изменение

зарядового состояния подобной димерной группировки сопровождается аномальным изменением спектров, указывающим на включение и выключение связей металл — металл между двумя субъединицами — металлокластерными группировками $[M_6X_7]$. Подобная система может представить интерес как перспективная модель одномолекулярного переключателя ("нанотранзистора") с варьируемым состоянием окисления [16]. Также заслуживает внимания тот факт, что многие представители данного класса соединений, или так называемые фазы Шеврёля (например, Mo_6X_8), обладают металлическими свойствами и низкотемпературной сверхпроводимостью [17, 18], а тройное соединение $PbMo_6S_8$ в сверхпроводящем состоянии (при температурах, меньших ≈ 15 К) характеризуется рекордно высокими значениями плотности критических токов и магнитных полей, достигающих величины порядка 100 Тл [19, 20].

Детальные исследования макроскопических свойств [17, 18] не привели к прояснению механизма взаимосвязи исключительно больших значений критических магнитных полей с кластерным строением соединений фаз Шеврёля. В то же время при ЯМР-исследованиях этих систем [19–27] была обнаружена сильная неоднородность распределения локальных магнитных полей на ядрах ^{207}Pb , ^{117}Sn , ^{119}Sn , ^{95}Mo , ^{33}S и ^{77}Se . Оказалось, что найтовские сдвиги на ядрах ^{33}S и ^{77}Se на один-два порядка меньше, чем на ядрах металлических атомов, причём для ядер ^{33}S найтовский сдвиг характеризуется изменением знака. Вместе с тем по данным ЯМР-релаксации s- и p-электроны S, Se, Pb и Sn принимают участие в явлении сверхпроводимости, наряду с 4d-электронами Mo.

Позднее на примере изоэлектронных металлокластеров $[Re_6Te_8]$ было установлено [13], что неоднородность распределения локальных магнитных полей в подобных системах может быть связана с особенностями ван-флековского парамагнетизма и симметрией молекулярных орбиталей кубооктаэдрических группировок типа $[M_6X_8]$. Вследствие особенностей симметрии верхних заполненных орбиталей направление циркуляции орбитальных токов на анионах противоположно направлению циркуляции токов на атомах Re. В результате внешнее магнитное поле усиливается в области локализации катионов M и ослабляется вблизи анионов X , расположенных в вершинах кубооктаэдров $[M_6X_8]$.

В данном обзоре детально рассматриваются физические механизмы возникновения встречной циркуляции внутримолекулярных орбитальных токов и связанных с этим неоднородностей локальных магнитных полей, характера межмолекулярных взаимодействий и их влияния на микро- и макроскопические свойства некоторых ван-флековских магнетиков.

2. Основные представления

Ван-флековский парамагнетизм представляет собой проявление линейных по внешнему магнитному полю H членов спинового гамильтонiana во втором порядке теории возмущений. Магнитная восприимчивость χ_{v-v} ван-флековского магнетика согласно теории кристаллического поля выражается в виде [1]

$$\chi_{v-v} = 2(g_J\mu_B)^2 \sum_n (E_n - E_0)^{-1} |\langle 0|J|n \rangle|^2. \quad (1)$$

Таблица 1. Компоненты тензоров магнитного экранирования σ_i ядер ван-флековских ионов в некоторых кристаллах соединений РЗЭ [1]. $T = 4,2 \text{ К}$

Соединение	HoVO_4	TmSb	PrAlO_3	$(\text{Al}_x, \text{V}_{1-x})_2\text{O}_3$	LiTmF_4	
Ядро	^{165}Ho	^{169}Tm	^{141}Pr	^{51}V	^{169}Tm	^{19}F
Конфигурация иона	$\text{Ho}^{3+} (4f^{10})$	$\text{Tm}^{3+} (4f^{12})$	$\text{Pr}^{3+} (4f^2)$	$\text{V}^{3+} (3d^2)$	$\text{Tm}^{3+} (4f^{12})$	$\text{F}^- (2p^6)$
$-\sigma_x$	175 ± 5	88,7	$0,539 \pm 0,02$	$2,70 \pm 0,03$	68,9	-7,8 %
$-\sigma_y$	175 ± 5	88,7	$0,539 \pm 0,02$	$2,70 \pm 0,03$	68,9	-2,0 %
$-\sigma_z$	~ 0	88,7	$6,18 \pm 0,50$	~ 0	1,765	9,8 %
$-\sigma_{\text{isotr}}$	117	88,7	2,42	$\sim 1,8$	48,5	~ 0

Здесь E_n и $|n\rangle$ обозначают энергию и волновую функцию n -го состояния иона в кристаллическом поле, 0 относится к основному синглетному состоянию. Разность $E_n - E_0$ соответствует изменению энергии при одноэлектронном возбуждении $0 \rightarrow n$; \mathbf{J} — полный угловой момент иона, равный сумме орбитального (\mathbf{L}) и спинового (\mathbf{S}) моментов, μ_B — магнетон Бора, g_J — фактор спектроскопического расщепления [1].

Приложенное магнитное поле H поляризует электронную оболочку ван-флековского иона, индуцирует магнитный дипольный момент $\mu_{\text{ion}} = \chi_{v-v} H$ и усиливает магнитное поле в точке расположения ядра данного иона в кристалле. Индуцированные электронные магнитные моменты ван-флековских ионов μ_{ion} одинаковы как по величине, так и направлению. В этом состоит главное отличие ван-флековских магнетиков от обычных, подчиняющихся закону Кюри–Вейса, парамагнетиков, в которых магнитные моменты ионов находятся в вырожденных состояниях, вызывая неоднородное уширение спектров ЯМР.

Результатом усиления магнитного поля является сдвиг частоты ЯМР-поглощения v ядер ван-флековских ионов в область более высоких значений относительно ларморовской частоты ЯМР данного ядра v_L (при неизменном внешнем магнитном поле H_0). Относительное смещение $\sigma = (v_L - v)/v_L$ наблюдаемой частоты ЯМР-поглощения пропорционально магнитной восприимчивости χ_{v-v} и константе сверхтонкого электронно-ядерного взаимодействия A [1]:

$$\sigma = -\frac{A\chi_{v-v}}{g_J\mu_B\gamma\hbar} = -2A \frac{g_J\mu_B}{\gamma\hbar} \sum_n (E_n - E_0)^{-1} |\langle 0|J|n\rangle|^2. \quad (2)$$

Параметр σ , или константа магнитного экранирования ядра, в общем случае является тензором второго ранга [29, 30], компоненты которого связаны с конкретной структурой кристалла. Отрицательный знак константы согласуется с обозначениями, принятыми в расчётных методах теории функционала плотности (Density Functional theory, DFT) [31], реализованных в программных комплексах "Gaussian" [32], ADF (Amsterdam Density Functional) [33] и др.

2.1. Ван-флековские магнетики соединений редкоземельных элементов

При нормальных температурах магнитная восприимчивость соединений РЗЭ, включающих в себя ионы с чётным числом электронов в f-оболочках ($\text{Pr}^{3+} (4f^2)$, $\text{Ho}^{3+} (4f^{10})$, $\text{Tm}^{3+} (4f^{12})$ и др.), как правило, подчиняется закону Кюри–Вейса. Однако при низких температурах в подобных соединениях часто наблюдаются существен-

ные отклонения от этого закона и магнитная восприимчивость соединений РЗЭ становится не зависящей от температуры. Данное обстоятельство связывается с тем, что основное состояние этих систем является синглетным, отделённым от возбуждённых штартковских подуровней ионов РЗЭ малыми значениями расщеплений $\Delta E = E_1 - E_0 \approx 10 \text{ см}^{-1}$ [1].

Более полная информация о свойствах ван-флековских магнетиков соединений РЗЭ может быть получена с помощью методов магнитного резонанса [1]. Результаты детальных низкотемпературных исследований ван-флековских ионов в ряде соединений РЗЭ представлены в обзорах [4–6]. В частности, найдены параметры тензоров магнитного экранирования σ ядер ван-флековских ионов, типичные значения которых представлены в табл. 1.

Заслуживают внимания необычайно большие (или даже гигантские [1]) значения компонент тензора магнитного экранирования σ , очевидно, обусловленные вышеупомянутыми малыми значениями расщеплений ΔE штартковских подуровней ионов РЗЭ. Большие значения σ соответствуют увеличению частоты v магнитного резонанса ван-флековских ионов во много раз (до двух порядков) по отношению к ларморовской частоте v_L их свободных ядер. Поскольку частота магнитного спинового резонанса пропорциональна напряжённости магнитного поля, то при заданной частоте $v_L = \gamma H_0$ сигнал магнитного резонанса ван-флековских ионов смещается в сторону более низкого поля, равного $H_{\text{res}} = H_0/(1 - \sigma)$. Таким образом, отрицательным значениям константы магнитного экранирования σ ядер ван-флековских ионов соответствует отрицательное значение сдвига магнитного резонанса $\Delta H = H_{\text{res}} - H_0 = \sigma H_{\text{res}}$.

Результаты изучения спектров ЯМР ядер ^{19}F и ^1H немагнитных ионов F^- во фторидах и молекул H_2O в кристаллогидратах соединений, содержащих ван-флековские ионы РЗЭ, представлены в работах [4, 5, 34–37]. Установлено, что магнитные моменты ван-флековских ионов практически не оказывают влияния на ширину и форму резонансных линий ЯМР ^{19}F (как и ^1H в кристаллогидратах соединений РЗЭ), а их спектры ЯМР оказываются почти такими же, как и в диамагнитных кристаллах [1, 4, 5].

В качестве примера можно привести данные низкотемпературного исследования кристалла двойного фторида лития-туллия LiTmF_4 в области частот ЯМР ^{19}F [36]. В последней колонке табл. 1 приведены значения компонент тензора магнитного экранирования ядер ^{19}F , полученные при температуре 4,2 К. Ось z тензора ориентирована вдоль связи $\text{Tm}-\text{F}$. Наблюданное значение продольной составляющей $\sigma_z = -9,8\%$ тензора

Таблица 2. Параметры тензоров магнитного экранирования ядер ^{19}F в молекулярных гексафторидах и гексафторокомплексах ван-флековских ионов с частично заполненными d-оболочками [39]

Соединение	Конфигурация	$\chi, \text{см}^3 \text{ моль}^{-1}$	$\Delta E, \text{см}^{-1*}$	$-\sigma_{ }, \text{м.д.}$	$-\sigma_{\perp}, \text{м.д.}$	$-\sigma_{\text{изотр}}, \text{м.д.}$	$A_s, \text{МГц}$	$f_s, \%$
$\text{OsF}_6 (T < 115 \text{ К})$	5d^2	—	1112,6	13700	7700	9700	—	—
$\text{PtF}_6 \ ^{19}\text{F}$ $\text{PtF}_6 \ ^{195}\text{Pt}$	5d^4	812	3992,4	6900	3700	4800 ± 60	263,6	0,585
				$\sigma_{\text{изотр}} (^{195}\text{Pt}) = -4521,3 \text{ м.д.}^*$				
$\text{K}[\text{IrF}_6]$	5d^4	784 ± 7	4887,7	3360	1900	2390	155,7	0,346
$\text{K}_2[\text{OsF}_6]$	5d^4	659 ± 5	5113,5	1880	1240	1560	129,4	0,287
$\text{K}_2[\text{RuF}_6]$	4d^4	4250 ± 40	1564,7	9820	5300	6810	73,2	0,163
$\text{K}_2[\text{NiF}_6]$	3d^6	—	14260	210 ± 20	-200 ± 20	-60 ± 20	—	—
$\text{K}_2[\text{PdF}_6]$	4d^6	—	17172	180 ± 20	-180 ± 20	-60 ± 20	—	—
$\text{K}_3[\text{RhF}_6]$	4d^6	—	14349	100 ± 5	-422 ± 5	-250 ± 5	—	—
$\text{K}_2[\text{PtF}_6]$	5d^6	—	20874	160 ± 20	-230 ± 20	-100 ± 20	—	—

* Данные из [40]; м.д. — миллионная доля (ppm).

экранирования ^{19}F обусловлено прямым вкладом локального магнитного поля $H_{\text{loc}} = \mu R^{-3}(3 \cos^2 \theta - 1)$ ван-флековского иона Tm^{3+} , дипольный момент которого $\mu_{\text{ion}} = \chi_{v,v} \mathbf{H}$, R — расстояние $\text{Tm}-\text{F}$, θ — угол между вектором $\mathbf{R}(\text{Tm}-\text{F})$ и вектором магнитного поля \mathbf{H} . При ориентации магнитного поля вдоль связи $\text{Tm}-\text{F}$ это поле складывается с внешним магнитным полем H_0 , что позволяет наблюдать сигнал ядер ^{19}F при меньших (на 9,8 %) значениях приложенного магнитного поля $H = H_0 + H_{\text{loc}}$. Тензор экранирования сильно неаксиален, а его поперечные составляющие σ_x и σ_y соответствуют сдвигу сигналов ЯМР ^{19}F в сторону больших (от 2 % до 7,8 %) значений приложенного магнитного поля $H = H_0 + H_{\text{loc}}$. Изотропная составляющая экранирования $\sigma_{\text{изотр}}$ для ядер ^{19}F оказывается близкой к нулю, что свидетельствует о чисто дипольном механизме магнитного экранирования ядер ^{19}F в LiTmF_4 .

Найденные особенности, очевидно, связаны со слабым перекрыванием f-орбиталей ван-флековских ионов РЭ с волновыми функциями лигандов. Однако для соединений переходных металлов, включающих в себя ван-флековские ионы с чётным числом электронов в их частично заполненных d-оболочках, можно ожидать проявления эффектов делокализации электронов и переноса спиновой плотности индуцированных магнитных моментов d-ионов на ионы немагнитных лигандов, поскольку d-электроны ионов переходных элементов менее экранированы по сравнению с f-электронами.

2.2. Магнитное экранирование ядер ^{19}F в молекулах и комплексах переходных металлов с частично заполненными d^2 -, d^4 - и d^6 -оболочками

В октаэдрических молекулах и молекулярных ионах $[\text{MF}_6]^{x-}$ ($x = 0, 1, 2, 3$) кристаллическое поле с симметрией O_h расщепляет d-уровень центрального иона $[\text{M}]^{(6-x)+}$ на дублет e_g и триплет t_{2g} , который вследствие спин-орбитального взаимодействия дополнительно расщепляется на дублет $U_{3/2g}$ и синглет $E_{5/2g}$. Для электронной конфигурации центрального иона d^4 уровень $U_{3/2g}$ оказывается верхним заполненным и невырожденным состоянием, а синглет $E_{5/2g}$ — нижним незаполненным. Эти состояния могут перемешиваться под действием магнитного поля, что обуславливает температурно-независимый параметромагнетизм соединений данного типа,

характерный для ван-флековских магнетиков. Как установлено экспериментально, магнитные свойства гексафторида платины PtF_6 и изоэлектронных молекулярных соединений IrF_5 , RhF_5 [38], комплексов KIrF_6 , K_2OsF_6 и K_2RuF_6 (табл. 2) действительно характеризуются температурно-независимым параметромагнетизмом, причём область устойчивости данного состояния достигает комнатной и более высоких температур [7, 8, 38, 39, 41–44].

Значения расщеплений ΔE между верхними заполненными (Highest Occupied Molecular Orbital — HOMO) и нижними незаполненными (Lowest Unoccupied Molecular Orbital — LUMO) молекулярными орбиталями свободных молекул и анионов $[\text{MF}_6]^{x-}$ (см. табл. 2) были рассчитаны в рамках теории функционала плотности с использованием программного комплекса ADF-2008-02 [32, 33] при учёте скалярных релятивистских поправок и вклада спин-орбитальных взаимодействий. Полученные величины ΔE для d-элементов в несколько десятков и сотен раз превышают соответствующие значения расщеплений ΔE для ионов РЭ. По этой причине область существования температурно-независимого состояния магнитной восприимчивости достигает температур, превышающих комнатную температуру, а индуцированные магнитные моменты ван-флековских ионов d-элементов и средние значения изотропных составляющих магнитного экранирования ядер $\sigma_{\text{изотр}}$ оказываются существенно меньшими, чем соответствующие величины для ван-флековских f-ионов.

В таблице 2 представлены экспериментальные значения $\sigma_{\text{изотр}}$ и компонент тензора магнитного экранирования ядер ^{19}F в молекулярных гексафторидах и изоэлектронных комплексах ионов переходных металлов с частично заполненными d^2 -, d^4 - и d^6 -оболочками [7–9, 38, 41–44]. Можно отметить, что $\sigma_{\text{изотр}}$, или коэффициент усиления магнитного поля, в точках расположения ядер немагнитных лигандов F^- в комплексах $[\text{MF}_6]^{x-}$ с электронными конфигурациями центральных ионов d^2 и d^4 достигает значений порядка нескольких долей процента (или нескольких тысяч миллионных долей — м.д.) от величины приложенного магнитного поля.

Эти значения оказываются на порядок меньше, чем приведённые в табл. 1 данные для компонент σ_i ядер ^{19}F в структуре LiTmF_4 . Однако для рассматриваемых соединений переходных металлов значения изотроп-

ных составляющих экранирования не равны нулю, $\sigma_{\text{isotr}}(^{19}\text{F}) \neq 0$, в отличие от таковых для LiTmF₄. Это означает, что механизм экранирования ядер ¹⁹F в соединениях переходных металлов не является чисто дипольным, а изотропные составляющие σ_{isotr} соответствуют "индуцированным" магнитным моментам ионов F⁻ в ван-флековских молекулах и комплексах фторидов переходных металлов.

Механизм возникновения "индуцированных" магнитных моментов ионов F⁻, характеризующихся замкнутой 8-электронной оболочкой, является следствием перекрытия волновых функций 2s-электронов ионов F⁻ с волновыми функциями d-электронов ионов переходных металлов. С использованием формулы (2) и экспериментальных значений магнитных восприимчивостей χ и констант магнитного экранирования σ_{isotr} была рассчитана константа сверхтонкого электронно-ядерного взаимодействия A ядер ¹⁹F. Найденные значения константы A позволяют вычислить коэффициенты $f_s = A_s/A_s[F^0]$, где $A_s[F^0] = 4,51 \times 10^{10}$ Гц — табличное значение константы сверхтонкого взаимодействия ядра ¹⁹F с неспаренным 2s-электроном в свободном атоме фтора [8, 39, 45]. Рассчитанные коэффициенты f_s характеризуют величины наведённой спиновой плотности 2s-электронов на ядрах ионов F⁻ в рассматриваемых кристаллах.

Полученные значения параметров свидетельствуют о том, что немагнитные ионы F⁻ в кристаллах соединений переходных металлов с частично заполненными d-оболочками могут характеризоваться индуцированными магнитными моментами и связанными с ними константами сверхтонкого взаимодействия. Это означает, что в рассматриваемых системах существенными являются вклады перекрывания d-орбиталей с волновыми функциями лигандов, а функции $|n\rangle$ в формулах (1) и (2) представляют собой комбинации волновых функций n-x состояний d-ионов с волновыми функциями диамагнитных лигандов, причём коэффициенты f_s характеризуют вклад орбиталей атомов фтора в общую молекулярную орбиталь системы.

2.3. Анизотропия магнитного экранирования

Другим следствием перекрытия волновых функций 2s-электронов ионов F⁻ с волновыми функциями d-электронов ионов переходных металлов является возникновение сильной анизотропии магнитного экранирования ядер немагнитных лигандов. Основной механизм данного явления обусловлен эффектом гибридизации 2s- и 2p-орбиталей ионов F⁻, благодаря которому возникновение наведённой спиновой плотности 2s-электронов на ядрах ¹⁹F сопровождается переносом спиновой плотности на 2p_σ-орбитали, "замороженные" на связях M—F. Вследствие этого константа сверхтонкого взаимодействия ядер ¹⁹F в общем случае представляется как

$$A = A_s + (A_{p\sigma} - A_{p\pi})(3 \cos^2 \theta - 1), \quad (3)$$

где θ — угол между ориентацией связи M—F и направлением магнитного поля. Изотропное слагаемое A_s определяется переносом спиновой плотности в 2s-состояния, а второе слагаемое — анизотропным сверхтонким взаимодействием, обусловленным переносом электронного спина в состояния с отличным от нуля орбитальным моментом на σ- и π-орбиталах. Таким образом, "индуцированные" магнитные моменты $\mu_{\text{ion}} = \chi_{v,v} H$ центральных ионов создают в области локализации ядер ¹⁹F

локальные магнитные поля H_{loc} , которым соответствует константа экранирования

$$\sigma = -\frac{A\chi_{v,v}}{gJ\mu_B\gamma\hbar} = -\frac{[A_s + (A_{p\sigma} - A_{p\pi})(3 \cos^2 \theta - 1)]\chi_{v,v}}{gJ\mu_B\gamma\hbar}. \quad (4)$$

Как правило, превалирует составляющая, связанная с переносом электронного спина на 2p_σ-орбитали, поэтому, как правило, $A_{p\sigma} > A_{p\pi}$. При $\theta = 0$ вклад анизотропной составляющей экранирования приводит к увеличению H_{loc} и к смещению сигнала магнитного резонанса ионов F⁻ (при заданной частоте $v_L = \gamma H_0$) в сторону более низкого поля, равного $H_{\text{res}\parallel} = H_0/(1 - \sigma_{\parallel})$. При $\theta = 90^\circ$ вклад анизотропной составляющей экранирования приводит к уменьшению H_{loc} и смещению сигнала магнитного резонанса ионов F⁻ в сторону более высокого магнитного поля: $H_{\text{res}\perp} = H_0/(1 - \sigma_{\perp})$.

В случае поликристаллических образцов с изотропной ориентацией связи M—F сигналы ЯМР ¹⁹F отдельных кристаллов, входящих в образец, относятся к области магнитных полей от $H_{\text{res}\parallel}$ до $H_{\text{res}\perp}$, а форма огибающей спектра описывает распределение относительного числа кристаллов с ориентацией связей M—F в интервале углов ($\theta, \theta + d\theta$). Точная форма такой огибающей соответствует системам с одноосной анизотропией тензора магнитного экранирования ядер [46].

На рисунке 1 представлены спектры ЯМР ¹⁹F поликристаллов некоторых ван-флековских магнетиков — молекулярных гексафторидов и изоэлектронных комплексов ионов переходных металлов с частично заполненными d²-, d⁴- и d⁶-оболочками [7–9, 38, 41–44].

Сводка экспериментальных значений продольных (σ_{\parallel}) и поперечных (σ_{\perp}) по отношению к ориентации связей M—F компонент тензоров магнитного экранирования ядер ¹⁹F в подобных кристаллах представлена в табл. 2. Наиболее важным результатом является обнаруженная корреляция между значениями изотропной составляющей экранирования σ_{isotr} и анизотропией экранирования $\Delta\sigma = \sigma_{\perp} - \sigma_{\parallel}$ в зависимости от числа d-электронов на центральном ионе (рис. 2). Подобная корреляция может быть прямым следствием неизменности параметров гибридизации 2s- и 2p-орбиталей ионов F⁻

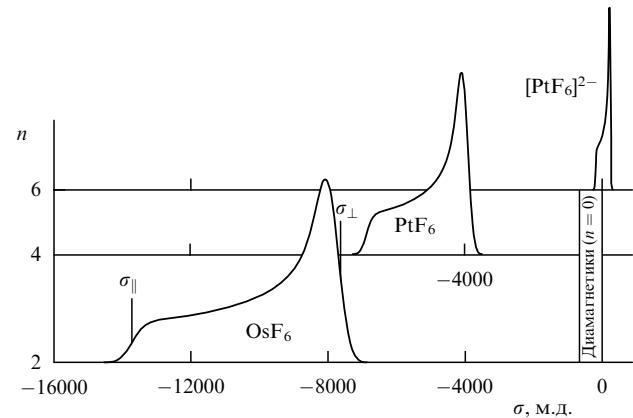


Рис. 1. Спектры поглощения ЯМР ¹⁹F в поликристаллах ван-флековских магнетиков OsF₆, PtF₆ и K₂PtF₆. Показаны положения продольной σ_{\parallel} и поперечной σ_{\perp} составляющих асимметричных спектров. Положение начала отсчёта шкалы σ соответствует значению для идеализированного иона [F]⁻.

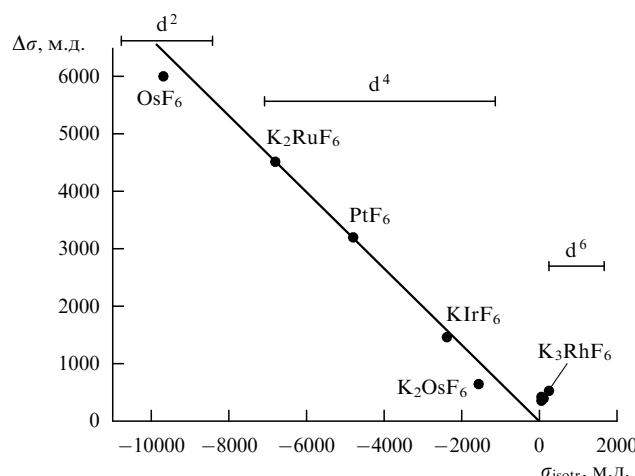


Рис. 2. Корреляционная диаграмма зависимости анизотропии $\Delta\sigma = \sigma_{\perp} - \sigma_{\parallel}$ от σ_{isotr} для тензоров магнитного экранирования ядер ^{19}F в октаэдрических молекулах и ионах MF_6 .

в ряду октаэдрических молекул и связанной с этим неизменностью соотношения между коэффициентами переноса спиновой плотности с ван-Флековских ионов на 2s- и 2p-орбитали "немагнитных" анионов F^- .

Вместе с тем можно отметить некоторое отклонение от найденной корреляции для октаэдрических комплексов переходных металлов с частично заполненными d^6 -оболочками (см. рис. 1 и 2). Для этих комплексов подуровни $U_{3/2g}$ и $E_{5/2g}$ триплетного HOMO-состояния t_{2g} оказываются заполненными, а LUMO-состояние e_g отделено от основного щелью шириной порядка 15000–20000 см⁻¹ (см. табл. 2). Это означает, что "индуцированные" магнитные моменты ионов Pt^{4+} , Ni^{4+} , Pd^{4+} , Rh^{3+} с электронными конфигурациями d^6 малы и, следовательно, должны быть малыми и значения σ_{isotr} и $\Delta\sigma$. Наблюдаемое отклонение от линейной зависимости $\Delta\sigma(\sigma_{\text{isotr}})$ может указывать на наличие неучтённых механизмов экранирования ядер, вклад которых оказывается существенным в случае очень малых значений "индуцированных" магнитных моментов ван-Флековских ионов.

2.4. Сопоставление магнитного экранирования ядер ^{19}F в октаэдрических комплексах переходных металлов с частично заполненными d^6 -оболочками и в диамагнитных гексафторидах

Остаётся невыясненной особенность, связанная с изменением знака σ_{isotr} для комплексов с электронными конфигурациями ионов переходных металлов d^6 . Заметим, что положительный знак константы σ_{isotr} соответствует ослаблению локального магнитного поля, вносящему определённый вклад в диамагнитную составляющую магнитной восприимчивости системы. В то же время, как видно из рис. 1, форма спектра ЯМР ^{19}F поликристаллического K_2PtF_6 с электронной конфигурацией $5d^6$ центрального иона Pt^{4+} полностью соответствует форме спектров ЯМР ван-Флековских парамагнетиков с конфигурациями центральных ионов d^4 и d^2 . В рамках модели ван-Флековского магнетизма это может означать, что в случае конфигурации центральных ионов d^6 "индуцированные" магнитные моменты этих ионов меняют знак, что приводит к наведённому диамагнетизму, или "размагничиванию" ионов фтора, в подобных системах. Альтернативой является предположение о

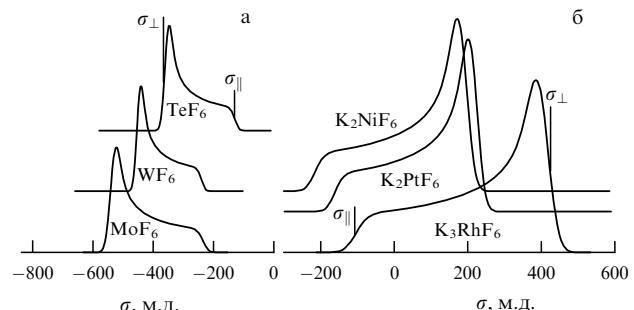


Рис. 3. Сопоставление спектров ЯМР ^{19}F октаэдрических молекул с незаполненными d^0 -оболочками, замкнутыми d^{10} - и f^{14} -оболочками (а) и комплексов с частично заполненными d^6 -оболочками центральных ионов (б). $T \approx 77$ К, $v_L = 200$ МГц.

том, что изменение знака происходит только у индуцированных магнитных моментов диамагнитных ионов F^- , причём магнитная восприимчивость системы в целом соответствует слабому парамагнетизму.

Сопоставление спектров ЯМР ^{19}F диамагнитных гексафторидов, включающих в себя ионы переходных металлов с незаполненными d^0 -оболочками (как и с замкнутыми d^{10} - и f^{14} -конфигурациями), и комплексов с электронными конфигурациями ионов переходных металлов d^6 (рис. 3) свидетельствует в пользу указанного выше альтернативного предположения. В обоих случаях продольные (σ_{\parallel}) составляющие тензоров магнитного экранирования ядер ^{19}F фактически совпадают. Следовательно, в обоих случаях практически отсутствуют эффекты "индуцированных" магнитных моментов центральных ионов. При этом для диамагнетиков характерно смещение поперечных составляющих σ_{\perp} в сторону более слабых магнитных полей, т.е. усиление магнитного поля на ядрах ^{19}F при ориентации поля перпендикулярно связям $M-F$. Поскольку для комплексов с электронными конфигурациями ионов переходных металлов d^6 имеет место противоположный эффект — смещение σ_{\perp} в сторону сильных полей, необходимо допустить, что в данном случае это происходит в результате действия дополнительного, молекулярного, механизма "размагничивания", или ослабления магнитного поля, на ядрах ^{19}F .

В таблице 3 приведены экспериментальные значения компонент тензоров магнитного экранирования ядер ^{19}F в диамагнетиках типа $\text{K}_2[\text{TiF}_6]$, изоструктурных $\text{K}_2[\text{PtF}_6]$ и диамагнитных молекулярных гексафторидах MoF_6 , WF_6 и TeF_6 , характеризующихся замкнутыми p^6 -, d^{10} - и f^{14} -оболочками [7, 39, 41–44]. Из сопоставления с данными табл. 2 можно видеть, что своеобразная "зеркальность" соотношения величин поперечных σ_{\perp} и продольных σ_{\parallel} составляющих тензоров экранирования ядер ^{19}F в диамагнетиках и ван-Флековских парамагнетиках является общим правилом. Микроскопический механизм возникновения подобного явления будет рассмотрен в разделе 3.

3. Антисвязывающие d-электроны и орбитальная составляющая ван-Флековского парамагнетизма

Антисвязывающими (antibonding) принято называть электроны, заселяющие так называемые молекулярные

Таблица 3. Экспериментальные значения главных компонент тензоров магнитного экранирования ядер ^{19}F в диамагнитных гексафторидах и гексафторкомплексах ряда переходных металлов

Соединение	ΔE , см $^{-1}$ *	χ_{exp} , см 3 моль $^{-1}$	$-\sigma_{ }$, м.д.	$-\sigma_{\perp}$, м.д.	$-\sigma_{\text{isotr}}$, м.д.
MoF_6 (4p 6)	31891	-26	245	530	430 ± 20
TeF_6 (4d 10)	34617	-66	133	350	277 ± 6
WF_6 (4f 14)	39483	-53	230	440	370 ± 20
$\text{K}_2[\text{TiF}_6]$ (3p 6)	38989	—	162 ± 15	484 ± 15	377 ± 25
$\text{K}_2[\text{ZrF}_6]$ (4p 6)	45264	—	$\sim 0 \pm 20$	420 ± 20	280 ± 20
$\text{Cs}_2[\text{SnF}_6]$ (4d 10)	45312	—	95 ± 10	180 ± 10	150 ± 10

* Результаты DFT-расчёта для свободных молекул и молекулярных ионов с учётом скалярных релятивистских поправок и спин-орбитального взаимодействия.

разрыхляющие орбитали, характеризующиеся наличием узлов и изменением знака фазы при переходе от одного атома к другому. Хорошо известно влияние антисвязывающих 2p-электронов на строение молекул O_2 и F_2 , которое приводит к большому уменьшению энергии связи U и к заметному увеличению длины связи в ряду $\text{N}_2 \rightarrow \text{O}_2 \rightarrow \text{F}_2$. Можно отметить, что d-электроны ионов переходных металлов в соединениях с координационным типом связи всегда заселяют разрыхляющие орбитали молекул и молекулярных ионов, однако особенности их влияния на магнитное экранирование, на структуру молекул и взаимодействия в подобных соединениях до сих пор остаются недостаточно систематизированными.

3.1. Орбитальный вклад в парамагнитную составляющую экранирования

Возникновение "индуцированных" магнитных моментов у ионов F^- , входящих в состав октаэдрических молекул MF_6 и молекулярных ионов $[\text{MF}_6]^{n-}$, в общем случае связывается с влиянием перекрывания орбиталей атомов M и F , обусловливающего частичное "размораживание" орбитальных моментов p- и d-электронов [29]. В рамках теории возмущений волновые функции молекулярных ионов, подобных октаэдрическим группировкам $[\text{MF}_6]^{n-}$, представляются в виде линейных комбинаций исходных (невозмущённых) волновых функций. Внешнее магнитное поле, ориентированное параллельно направлению связи $M-\text{F}$, не может нарушить аксиальную симметрию подобной системы.

Однако если магнитное поле ориентировано перпендикулярно связи $M-\text{F}$, то симметрия системы подвергается возмущению, а возмущённые состояния представляют собой смеси основного и возбуждённых состояний. Такие смешанные состояния описывают некоторое орбитальное движение электронов (или орбитальный парамагнитный ток). Генерируемые при этом локальные магнитные поля на ядрах определяются составляющими тока, относящимися к отдельным атомам, и эти составляющие в гетероатомных соединениях в общем случае могут иметь различные знаки. Как будет показано в разделе 3.2, индуцированные магнитные поля на ядрах могут быть как сонаправленными по отношению к внешнему магнитному полю, так и направленными противоположно ему, что может приводить как к усилению магнитного поля (парамагнетизму), так и к его ослаблению ("размагничиванию"). Следствием подобных процессов является возникновение сдвигов сигна-

лов ЯМР в сторону как слабых, так и сильных магнитных полей.

Выражение для поперечной (по отношению к связи $M-\text{F}$) и изотропной составляющих тензора экранирования, полученное У. Рамзаем (W. Ramsay), в самом общем случае может быть представлено в виде [29]

$$\sigma_{\text{orb} \perp} = -\left(\frac{he}{mc}\right)^2 \sum_n (E_n - E_0)^{-1} |\langle 0|L|n\rangle| |\langle 0|Lr^{-3}|n\rangle| + \text{с.с.},$$

$$\sigma_{\text{isotr}} = \frac{2}{3} \sigma_{\text{orb} \perp}, \quad (5)$$

где E_0 , E_n , $\langle 0| |n\rangle$ — собственные функции и собственные значения основного и возбуждённых состояний невозмущённой системы (молекулы или кристалла), L — орбитальный момент импульса относительно ядра, с.с. — комплексно-сопряжённое выражение. Первый из двух матричных элементов в формуле (5) описывает ток, возникающий в системе под воздействием магнитного поля, второй — величину магнитного поля этого тока в точке размещения ядра. Отмеченная выше неоднозначность направления сдвигов сигналов ЯМР (в сторону как слабых, так и сильных магнитных полей) обусловлена вкладом матричного элемента $|\langle 0|Lr^{-3}|n\rangle|$.

3.2. Влияние антисвязывающих d-электронов на орбитальную составляющую магнитного экранирования ядер фтора в октаэдрических группировках $[\text{MF}_6]^{n-}$

Общий характер энергетического спектра и волновые функции октаэдрических молекул и комплексных ионов хорошо изучены. На рисунке 4 схематически представлены молекулярные орбитали фрагмента $M-\text{F}$ в октаэдрической группировке MF_6 и общая схема её энергетических уровней. На схеме уровни Ферми располагаются между уровнями связывающих (t_{2g}) и разрыхляющих (t_{2g}^*) орбиталей.

Детальный вид молекулярных σ - и π -орбиталей октаэдрического комплекса, участвующих в формировании основных вкладов в парамагнитную составляющую экранирования σ_{para} , представлен в табл. 4. Для расчётов компонент тензоров экранирования ядер с учётом формулы (5) удобно использовать правила воздействия операторов орбитального момента на атомные p- и d-орбитали, которые в табл. 5 представлены в виде соответствующих "таблиц умножения".

Для комплексов ионов переходных металлов с незаполненными d-оболочками (электронная конфигурация

Таблица 4. Молекулярные σ - и π -орбитали октаэдрического комплекса, участвующие в формировании основных вкладов в $\sigma_{\text{пара}}$

Симметрия	Орбитали ¹ центрального иона	Линейные комбинации p_{σ} - и p_{π} -орбиталей лигандов ²	Заселённость в основном состоянии
e_g^*	$(1-a^2)^{1/2} d_{x^2-y^2}$ $(1-a^2)^{1/2} d_{z^2}$	$+a\{(1/2)(\sigma_2 + \sigma_5 - \sigma_3 - \sigma_6)\}$ $+a\{(1/\sqrt{12})(2\sigma_1 + 2\sigma_4 - \sigma_2 - \sigma_5 - \sigma_6 - \sigma_3)\}$	Не заселены —"
t_{2g}^*	$(1-b^2)^{1/2} d_{xy}$ $(1-b^2)^{1/2} d_{xz}$ $(1-b^2)^{1/2} d_{yz}$	$-b\{(1/2)(\pi_{2y} + \pi_{5x} + \pi_{3x} + \pi_{6y})\}$ $-b\{(1/2)(\pi_{1y} + \pi_{4x} + \pi_{2x} + \pi_{5y})\}$ $-b\{(1/2)(\pi_{1x} + \pi_{4y} + \pi_{3x} + \pi_{6y})\}$	Частично или полностью заселены для конфигураций центральных ионов d^2 , d^4 и d^6
t_{2g}	$b d_{xy}$ $b d_{xz}$ $b d_{yz}$	$+(1-b^2)^{1/2}\{(1/2)(\pi_{2y} + \pi_{5x} + \pi_{3x} + \pi_{6y})\}$ $+(1-b^2)^{1/2}\{(1/2)(\pi_{1y} + \pi_{4x} + \pi_{2x} + \pi_{5y})\}$ $+(1-b^2)^{1/2}\{(1/2)(\pi_{1x} + \pi_{4y} + \pi_{3x} + \pi_{6y})\}$	Заселены —" —"
e_g	$a d_{x^2-y^2}$ $a d_{z^2}$	$-(1-a^2)^{1/2}\{(1/2)(\sigma_2 + \sigma_5 - \sigma_3 - \sigma_6)\}$ $-(1-a^2)^{1/2}\{(1/\sqrt{12})(2\sigma_1 + 2\sigma_4 - \sigma_2 - \sigma_5 - \sigma_6 - \sigma_3)\}$	Заселены —"

¹ a и b — коэффициенты перемешивания орбиталей центрального атома и лигандов.

² Нижние индексы относятся к расположению лигандов: 1 — на оси z , 2 — на оси x , 3 — на оси y , 4 — на оси $-z$, 5 — на оси $-x$, 6 — на оси $-y$.

Таблица 5. "Правила умножения" для операторов орбитального момента и атомных p - и d -орбиталей

	p_x	p_y	p_z	d_{z^2}	d_{yz}	d_{xz}	d_{xy}	$d_{x^2-y^2}$
L_x	0	$-p_z$	p_y	$\sqrt{3} d_{xz}$	d_{xy}	$-(\sqrt{3} d_{z^2} + d_{x^2-y^2})$	$-d_{yz}$	d_{xz}
L_y	p_z	0	$-p_x$	$-\sqrt{3} d_{yz}$	$\sqrt{3} d_{z^2} - d_{x^2-y^2}$	$-d_{xy}$	d_{xz}	d_{yz}
L_z	0	p_x	0	0	$-d_{xz}$	d_{yz}	$2d_{x^2-y^2}$	$-2d_{xy}$

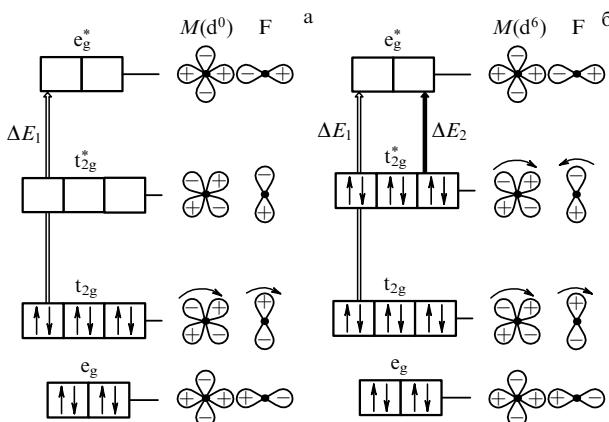


Рис. 4. Схема уровней энергии и молекулярные орбитали молекул MF_6 с конфигурациями центральных атомов d^0 (а) и d^6 (б). Вертикальные стрелки связывают состояния, смешивающиеся под действием оператора момента импульса. Действие оператора I_z на орбитали t_{2g} и t_{2g}^* условно показано дуговыми стрелками.

d^0 верхними заполненными орбиталами являются связывающие t_{2g} -орбитали (см. рис. 4). Химический сдвиг в данном случае обусловлен смешиванием данного t_{2g} -состояния (π -типа) с незаселённым разрыхляющим e_g^* -состоянием σ^* -типа, что схематически представлено на рис. 4а. Для октаэдрических комплексов в этом случае величина ΔE составляет несколько десятков тысяч cm^{-1} ($\Delta E = 10Dq$) (см. табл. 2 и 3). Значит, на качественном уровне постоянная экранирования для диамагнитных комплексов ионов переходных элементов должна соответствовать увеличению магнитного поля в точке локализации ядра, т.е. параметризму, и сдвигу сигналов ЯМР в сторону слабого поля.

Для молекул и комплексов $[MF_6]^{n-}$, содержащих центральные ионы с электронной конфигурацией d^6 , заполненным оказывается антисвязывающее t_{2g}^* -состоя-

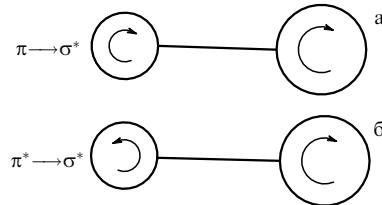


Рис. 5. Электронная циркуляция, соответствующая возбуждениям $\pi \rightarrow \sigma^*$ и $\pi^* \rightarrow \sigma^*$ в фрагменте $F - M$ под воздействием возмущающего магнитного поля H_0 .

ние π^* -типа, располагающееся выше уровня Ферми (рис. 4б). Под действием оператора момента состояния e_g^* смешивается как с состоянием t_{2g} , так и с состоянием t_{2g}^* . Нетрудно увидеть, что вклад этого нового источника экранирования может быть существенным, так как априори $\Delta E_2(t_{2g}^* \rightarrow e_g^*) < \Delta E_1(t_{2g} \rightarrow e_g^*)$.

Качественно можно видеть также, что два вклада не суммируются, а вычитаются, на что впервые было обращено внимание в [13], где использовался подход, изложенный в более ранней работе [47]. Направление циркуляции электронных токов, обусловленных перемещиванием состояний t_{2g} и e_g^* , одинаково как для лигандов, так и для центрального атома (рис. 5а). При перемещивании t_{2g}^* - и e_g^* -состояний эти направления должны быть противоположными, как показано на рис. 5б.

Поскольку в целом молекула или комплексный ион являются слабыми парамагнетиками, то направление циркуляции орбитального тока системы соответствует парамагнетизму, т.е. циркуляции по часовой стрелке. Это направление всегда контролируется менее электроотрицательным элементом, которым в данном случае является центральный атом. Если центральный ион находится в заполненном антисвязывающем состоянии

Таблица 6. Результаты нашего расчёта параметров октаэдрических группировок $[MF_6]^{n-}$ в сравнении с экспериментальными данными

Молекула, молекулярный ион	Электронная конфигурация центрального иона	U , эВ	D (M–F), Å		$-\sigma_{\parallel} (^{19}\text{F})$, м.д.		$-\sigma_{\perp} (^{19}\text{F})$, м.д.	
			Расчёт	Эксперимент [40]	Расчёт	Эксперимент	Расчёт	Эксперимент
WF ₆	5d ⁰	–40,8	1,859	1,826	333,2	230	615	440
MoF ₆	4d ⁰	–38,4	1,861	1,815	440	245	753	530
TeF ₆	4d ¹⁰	–26,4	1,889		115	133	564	350
PtF ₆	5d ⁴	–23,8	1,895	1,850	4080	6900	1600	3700
[IrF ₆] [–]	5d ⁴	–33,9	1,925		2280	3360	900	1900
[OsF ₆] ^{2–}	5d ⁴	–34,8	1,995		1370	1880	430	1240
[RuF ₆] ^{2–}	4d ⁴	–33,6	1,979		4920	9820	1004	5300
[NiF ₆] ^{2–}	3d ⁶	–29,6	1,832		39	210 ± 20	–122	–200 ± 20
[PdF ₆] ^{2–}	4d ⁶	–27,3	1,975		6	180 ± 20	–110	–180 ± 20
[RhF ₆] ^{3–}	4d ⁶	–24,7	2,084		11	100 ± 5	–460	–422 ± 5
[PtF ₆] ^{2–}	5d ⁶	–29,9	1,996			160 ± 20		–230 ± 20

t_{2g}^* (электронная конфигурация d⁶), то тогда на атомах лигандов возникает орбитальный ток "размагничивания", направление циркуляции которого противоположно направлению циркуляции на центральном атоме (рис. 5б). Следовательно, парамагнитная составляющая экранирования, обусловленная перемешиванием t_{2g}^* - и e_g^* -состояний, может менять знак, что приводит к сдвигу сигналов ЯМР ^{19}F (и других анионов) в сторону более сильных полей, по отношению к сигналам ЯМР диамагнетиков.

3.3. Анализ на основе теории функционала плотности магнитного экранирования ядер ^{19}F в группировках $[MF_6]^n$

Современные методы количественного анализа магнитного экранирования ядер разработаны в [48–50]. Эти методы основываются на теории функционала плотности (Density-Functional Theory, DFT), реализованной в программном комплексе ADF 2008 [31–33]. Резкий рост интереса к теории функционала плотности [51–54] связан с возможностью существенного увеличения скорости и точности квантовых расчётов по сравнению с таковыми в других эффективных методах (Хартри–Фока, Меллера–Плессета и др.). В таблице 6 представлены результаты проведённых нами DFT-расчётов молекулярных параметров и тензоров магнитного экранирования ядер ^{19}F в изолированных группировках $[MF_6]^n$.

Можно отметить качественное согласие рассчитанных параметров с экспериментальными данными, в том числе связанных с влиянием антисвязывающих d⁴- и d⁶-электронов. Данный факт является подтверждением модели орбитальных токов, обусловленных перемешиванием основного и возбуждённых состояний под действием магнитного поля.

3.4. Антисвязывающие dⁿ-электроны в октаэдрических $[MF_6]^{n-}$ и кубооктаэдрических Mo_6S_8 -группировках в представлении метода функции электронной локализации

Одним из наиболее наглядных методов анализа электронной плотности, в том числе антисвязывающих электронов, является метод функции электронной локализации (Electron Localization Function, ELF), предложенный

в работе [55] на основе теории самосогласованного поля Хартри–Фока и позднее модифицированной для теории функционала плотности [56]. В этом методе анализируется функция вида

$$\text{ELF}(\mathbf{r}) = \left[1 + \left(\frac{D(\mathbf{r})}{D_h(\mathbf{r})} \right)^2 \right]^{-1}, \quad (6)$$

где

$$D(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N |\nabla \varphi_j(\mathbf{r})|^2 - \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})},$$

$$D_h(\mathbf{r}) = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \rho^{5/3}(\mathbf{r}), \quad \rho(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N |\varphi_j(\mathbf{r})|^2.$$

Здесь $\rho(\mathbf{r})$ — электронная плотность, $D_h(\mathbf{r})$ — плотность кинетической энергии для однородного электронного газа Томаса–Ферми, $D(\mathbf{r})$ — избыток плотности локальной кинетической энергии электронов (фермионов), обусловленный паулиевским отталкиванием, по отношению к плотности локальной кинетической энергии бозонов; суммирование проводится по всем N молекулярным орбитальным φ_j .

Из формулы (6) следует, что значение $\text{ELF}(\mathbf{r}) \approx 0,5$ реализуется в тех точках пространства, в которых $D_h(\mathbf{r}) \approx D(\mathbf{r})$ и электронная плотность близка к плотности однородного электронного газа. Это означает, что изоповерхность со значением $\text{ELF}(\mathbf{r}) \approx 0,5$ соответствует поверхности Ферми рассматриваемой системы. Можно также видеть, что области, в которых $D(\mathbf{r}) > D_h(\mathbf{r})$ и $\text{ELF}(\mathbf{r}) < 0,5$, соответствуют распределению делокализованных электронов, а области, в которых $\text{ELF}(\mathbf{r})$ принимает значения от 0,5 до 1, — распределению электронов с высокой степенью локализации электронных пар с антипараллельными спинами ("бозонов").

Таким образом, функция $\text{ELF}(\mathbf{r})$ не только эффективно отражает электронное строение, внутри- и межмолекулярные взаимодействия, но и является удобным средством анализа распределения антисвязывающих электронов и неподелённых электронных пар в атомных и молекулярных системах.

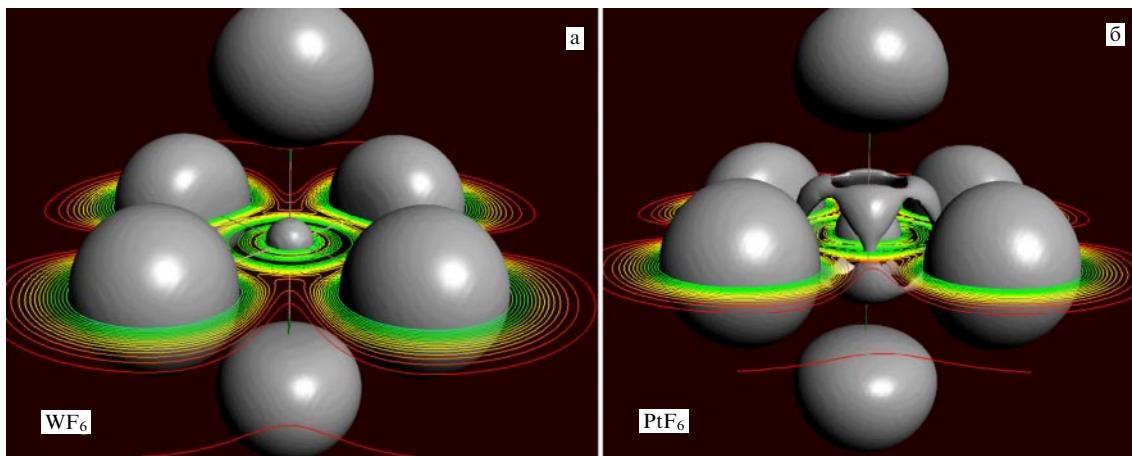


Рис. 6. (См. в цвете онлайн.) Изоповерхности функций электронной локализации (ELF) молекул WF_6 и PtF_6 рассчитанные при одном и том же значении — $\text{ELF} = 0,65$. В экваториальных плоскостях молекул показаны карты ELF.

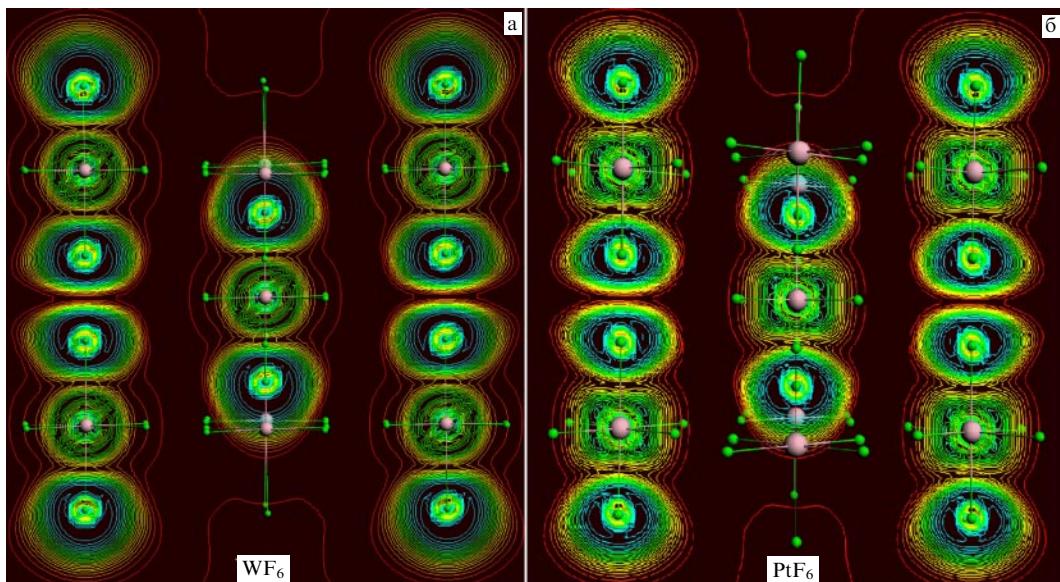


Рис. 7. (См. в цвете онлайн.) Карты функций электронной локализации в элементарной ячейке ОЦК-структур WF_6 и PtF_6 .

Для картографирования $\text{ELF}(\mathbf{r})$ предложено использовать цветовую индикацию изолиний [56]. Различными оттенками синего цвета маркируются изолинии, соответствующие значениям $\text{ELF}(\mathbf{r})$ в интервале от 0,5 до 1. Эти изолинии характеризуют распределение степени локализации неподелённых электронных пар на анионах и антисвязывающих электронов на катионах. Области с $\text{ELF}(\mathbf{r})$ в интервале от 0 до $\approx 0,5$, маркируемые различными оттенками красного и жёлтого цветов, относятся ко всему спектру делокализованных электронов ковалентных и ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

На рисунках 6 и 7 представлены карты ELF для молекул WF_6 и PtF_6 и изоповерхности функций электронной локализации, рассчитанные нами с использованием программного комплекса ADF-2008 в рамках теории функционала плотности [38, 41–43]. Главной особенностью изоповерхности функции электронной локализации PtF_6 является кубооктаэдрическая структура в окрестности центрального катиона Pt^{6+} , отсутствующая в WF_6 . Эта структура, характеризующаяся значением $\text{ELF}(\mathbf{r}) > 0,5$, соответствует распределению сте-

пени локализации антисвязывающих 5d^4 -электронов. Можно заметить также, что области максимальной локализации антисвязывающих 5d^4 -электронов сосредоточены вблизи вершин куба, вписанного в октаэдр из шести анионов F^- . Данную особенность можно связать с эффектом отталкивания неподелённых 2p^2 -электронных пар ионов $[\text{F}^-]_6$ и несвязывающих 5d^4 -электронов центральных ионов Pt^{6+} .

Анализ функции электронной локализации позволяет также обнаруживать эффекты межмолекулярного взаимодействия. На рисунке 7б показана карта $\text{ELF}(\mathbf{r})$, рассчитанная нами для группировки из девяти молекул PtF_6 , расположенных в вершинах и центре элементарной ячейки объёмноцентрированной кубической (ОЦК) структуры (в сечении плоскостью (110)). Характер функции $\text{ELF}(\mathbf{r})$ в области межмолекулярных контактов $\text{F}\cdots\text{F}$ свидетельствует о ван-дер-ваальсовом взаимодействии (изолинии жёлтого цвета) и о слабом обменном взаимодействии, характеризующемся общими изолиниями в данной области, ограничивающими так называемый связевой путь [56].

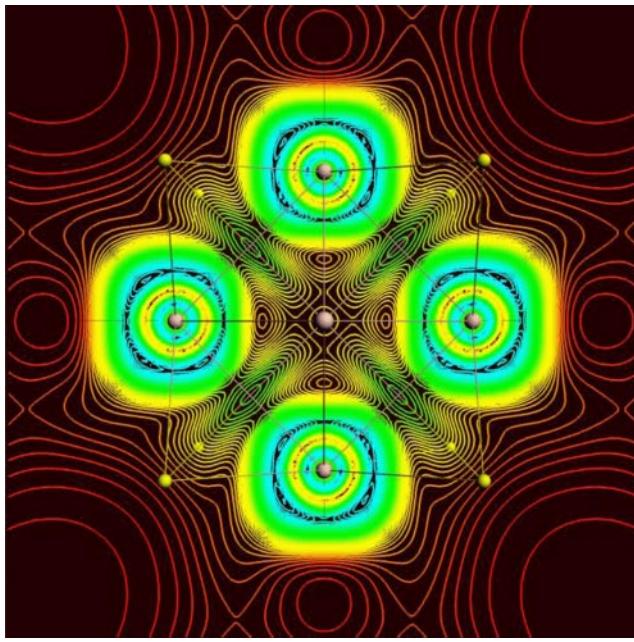


Рис. 8. (См. в цвете онлайн.) Карта ELF кубооктаэдрической молекулы Mo_6S_8 в сагиттальном сечении, содержащем 4 атома Mo. Атомы S (меньшие шары) расположены ниже и выше плоскости 4Mo. Симметрия O_{h} , $D(\text{Mo}-\text{S}) = 2,467 \text{ \AA}$, $D(\text{Mo}-\text{Mo}) = 2,665 \text{ \AA}$, энергия образования $U(\text{Mo}_6\text{S}_8) = -98,41 \text{ эВ}$.

Другой вклад в межмолекулярное взаимодействие молекул PtF_6 может возникать вследствие некоторого перекрывания областей максимальной локализации несвязывающих $5d^4$ -электронов центрального иона Pt^{6+} , вытянутых в направлении восьми ионов Pt^{6+} , находящихся в вершинах элементарной ОЦК-ячейки. Подобное перекрывание не было обнаружено в пределах точности проводившихся расчётов, что, вероятно, может быть обусловлено большой величиной расстояний Pt–Pt.

На возможность конечной величины перекрывания несвязывающих d^4 -электронов указывают результаты расчётов кубооктаэдрической молекулы Mo_6S_8 (рис. 8). В этих молекулах ван-флековские ионы Mo^{n+} с электронными конфигурациями $4d^4$ (4Mo^{2+}) и $4d^2$ (2Mo^{4+}), располагаются вблизи центров граней куба, образованного восьмью ионами S^{2-} . Внутримолекулярные расстояния $D(\text{Mo}-\text{Mo}) = 2,66 \text{ \AA}$ в данном случае оказываются почти в два раза больше суммы ионных радиусов Mo^{2+} и Mo^{4+} . Тем не менее карта ELF, показанная на рис. 8, демонстрирует сильное обменное взаимодействие Mo–Mo, характеризующееся образованием областей замкнутых изолиний, или так называемых дисинаптических бассейнов, свойственных ковалентным связям [56]. Можно отметить также, что межмолекулярные контакты Mo–Mo в кристаллах Mo_6S_8 оказываются несколько больше (на $\approx 5\%$) внутримолекулярных расстояний $D(\text{Mo}-\text{Mo}) = 2,66 \text{ \AA}$, но при этом Mo_6S_8 и Mo_6Se_8 характеризуются металлическими и полуметаллическими свойствами соответственно [17], связанными с внутри- и межмолекулярными перекрываниями $4d_{z^2}$ -орбиталей Mo–Mo на расстояниях, существенно превышающих ионные радиусы катионов Mo^{2+} и Mo^{4+} .

Возвращаясь к проблеме возможного перекрывания орбиталей антисвязывающих $5d^4$ -электронов ионов Pt^{6+} в молекулярном кристалле PtF_6 , можно отметить, что

межмолекулярные расстояния Pt–Pt примерно в два раза превышают расстояния Mo–Mo в Mo_6S_8 и приблизительно в четыре раза — сумму ионных радиусов Mo^{2+} и Mo^{4+} . Поскольку волновые функции экспоненциально зависят от расстояния, то можно ожидать, что не только при двукратном, но и при четырёхкратном увеличении расстояний между ван-флековскими ионами Pt^{6+} их обменное взаимодействие окажется не исчезающим малым.

4. Межмолекулярное взаимодействие в системах с антисвязывающими d^n -электронами

Как отмечалось, ионы переходных металлов с чётным числом электронов в их частично заполненных d -оболочках во многих случаях могут характеризоваться синглетным основным состоянием и нулевым значением магнитного момента. В молекулярных системах, содержащих подобные ионы, d -электроны заселяют разрыхляющие орбитали и относятся к числу антисвязывающих. Магнитные поля ядерных спинов возмущают основное состояние, смешивают его с возбуждёнными состояниями и "индуктируют" возникновение ненулевых магнитных моментов ионов. Представляется неожиданным, что результатом подобного возмущения является также возникновение рассматриваемых в разделах 4.1–4.3 дополнительных вкладов в межмолекулярное взаимодействие.

4.1. Летучесть молекулярных гексафторидов

На наличие необычных сил сцепления между молекулами гексафторплатиноидов указывают данные о летучести их кристаллов. Летучесть молекулярных веществ (и давление паров p над ними) непосредственно определяется энергией межмолекулярного взаимодействия, точнее работой выхода U' молекулы из кристалла в газовую fazu:

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{U'}{RT}, \quad (7)$$

где R — газовая постоянная, T — абсолютная температура, P_0 — давление паров при $T \rightarrow \infty$. На рисунке 9 представлены экспериментальные данные о зависимости давления паров гексафторидов переходных и актинидных элементов (а также ксенона) от степени заселения их d -оболочек (для Xe — его внешней 5s-оболочки) [10].

Аномально низкая летучесть твёрдого XeF_6 объясняется тем фактом, что, согласно рентгеноструктурным данным [57, 58], его кристаллическая структура не содержит дискретных молекул XeF_6 , но образована тетрамерными молекулами $[\text{XeF}_6]_4$, стабилизованными, вероятно [39], прямыми электронно-дефицитными связями Xe–Xe. Очевидно, что испарение мономерных молекул XeF_6 из подобного кристалла сопряжено с разрывом внутримолекулярных связей в тетрамерах. Данный факт является независимым подтверждением выводов о том, что в гексафторидах переходных металлов имеют место определённые вклады в межмолекулярное взаимодействие, связанные с электронными конфигурациями центральных ионов.

Вместе с тем представляется неожиданным, что параметры летучести в ряду изоструктурных гексафто-

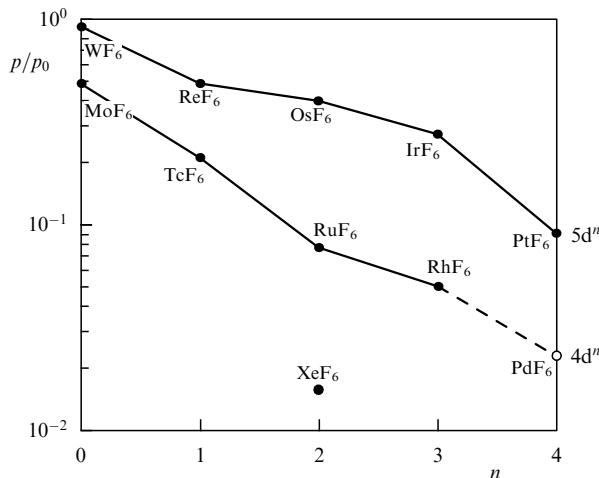


Рис. 9. Давление пара p над гексафторидами переходных металлов и ксеноном, $T = 288$ К, $p_0 = 1$ атм. Для виртуального соединения PdF_6 приведено экстраполированное значение p/p_0 [10].

ридов WF_6 , ReF_6 , OsF_6 , IrF_6 , PtF_6 (см. рис. 9) изменяются практически монотонно с увеличением числа $4d^n$ - и $5d^n$ -электронов и не зависят от того, является ли основное состояние этих молекул спин-спаренным (для PtF_6) или спин-неспаренным (для триад гексафторидов Tc , Ru , Rh и Re , Os , Ir). Приведённые факты можно было бы интерпретировать как подтверждение модели высокоспинового состояния центрального иона Pt^{6+} с его $5d^4$ -конфигурацией, но это противоречит как данным ЯМР, так и магнитным свойствам PtF_6 , свидетельствующим о температурно-независимом (ван-Флековском) парамагнетизме. Согласно этим данным, основное состояние PtF_6 является смешанным, а величина примеси неспаренной спиновой плотности, перенесённой с ионов Pt^{6+} на $2s$ -орбитали ионов F^- , мала (0,58 %). Возможным объяснением данного парадокса может быть тот факт, что в кюри-вейсовских парамагнетиках, к которым относятся TcF_6 , RhF_6 , ReF_6 и IrF_6 , доля перенесённой спиновой плотности с центральных ионов на $2s$ -орбитали лигандов (F^-) также мала, а её величина пропорциональна числу d-электронов [39]. Но тогда приходится допустить, что перенос спиновой плотности на атомы лигандов не зависит от того, является ли спиновое состояние центрального иона чистым (для нечётного n) или смешанным (для систем с чётным n).

4.2. Температуры плавления и кипения молекулярных гексафторидов

Энергия межмолекулярного взаимодействия U может быть оценена также по данным о температурах плавления кристаллов T_m на основе формулы Линдемана $T_m = cUv^{2/3}$ [57], где c — константа, считающаяся одинаковой для кристаллов со сходной структурой, v — молярный объём. Температуры плавления молекулярных кристаллов WF_6 и PtF_6 по справочным данным [11] составляют $T_m(\text{WF}_6) = 275$ К и $T_m(\text{PtF}_6) = 334$ К. Структуры и молекулярные объёмы этих кристаллов практически совпадают, следовательно, энергия межмолекулярного взаимодействия $U(\text{PtF}_6)$ на ≈ 20 % больше, чем $U(\text{WF}_6)$.

На рисунке 10 представлены зависимости термодинамических параметров изоструктурных гексафторплатиноидов

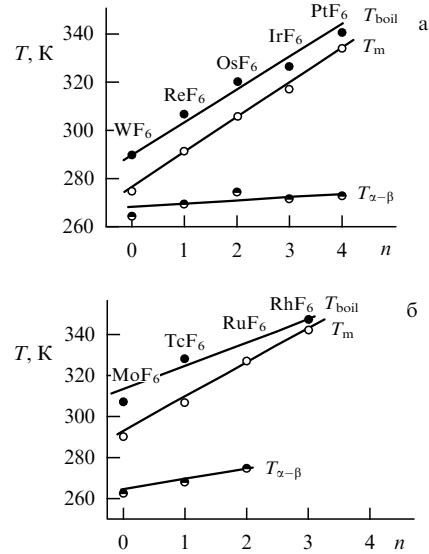


Рис. 10. Зависимость температур плавления T_m (○), кипения T_{boil} (●) и полиморфных $\alpha \leftrightarrow \beta$ -превращений в рядах гексафторидов переходных металлов от числа n $5d^n$ -электронов (а) и $4d^n$ -электронов (б).

ноидов от числа электронов в $4d$ - и $5d$ -оболочках центральных ионов по данным [11]. Из диаграммы следует парадоксальный вывод о том, что температуры плавления гексафторплатинатов и гексафторпалладатов пропорциональны n — показателю числа $4d^n$ - и $5d^n$ -электронов на центральном ионе. Особого внимания заслуживает также тот факт, что симбатно с температурами плавления изменяются и температуры кипения гексафторидов. Это означает, что межмолекулярное взаимодействие в гексафторидах переходных металлов пропорционально числу антисвязывающих $4d$ - и $5d$ -электронов центральных ионов, в полном согласии с данными о летучести их кристаллов. Таким образом, антисвязывающие электроны в гексафторидах переходных металлов уменьшают энергию внутримолекулярного взаимодействия, но увеличивают энергию межмолекулярного взаимодействия.

Заслуживает внимания также особенность, связанная со слабой зависимостью температур твердотельных $\alpha \leftrightarrow \beta$ -превращений от n , т.е. от показателя числа $4d^n$ - и $5d^n$ -электронов на центральных ионах. Как видно из рис. 9, для гексафторплатиноидов значения температур полиморфных $\alpha \leftrightarrow \beta$ -переходов практически нечувствительны к изменению числа антисвязывающих электронов n .

На первый взгляд, данный результат противоречит данным о зависимости энергии межмолекулярного взаимодействия от n . Однако данное противоречие может быть снято, если предположить, что полиморфные $\alpha \leftrightarrow \beta$ -переходы в гексафторплатиноидах связаны с внутримолекулярным превращением в молекулах MF_6 , обусловленным псевдоэффектом Яна–Теллера [59]. Как известно [60–62], высокая (O_h) симметрия октаэдрических молекул MF_6 может быть достигнута при использовании гибридных орбиталей d^2sp^3 центрального атома. Однако из-за влияния псевдовырождения данный тип гибридизации оказывается неустойчивым по отношению к переходу к гибридизации орбиталей типа sd^5 , при которой расположение шести лигандов соответствует искажённому октаэдру [59].

4.3. Внутри- и межмолекулярные расстояния в молекулярных гексафторидах

Согласно данным высокоточных рентгеноструктурных исследований ряда гексафторидов переходных металлов [40], проведённых на монокристаллах, изоструктурные кристаллы PtF_6 и WF_6 относятся к ромбической сингонии (пространственная группа симметрии $P\bar{n}ma$ и элементарная ячейка содержит четыре молекулы). Параметры элементарных ячеек при $T = -140^\circ\text{C}$

для PtF_6 :

$$a = 9,374 \text{ \AA}, \quad b = 8,527 \text{ \AA}, \quad c = 4,933 \text{ \AA}, \\ V_0 = 394,32 \text{ \AA}^3, \quad \langle D(\text{Pt}-\text{F}) \rangle = 1,848 \text{ \AA};$$

для WF_6 :

$$a = 9,466 \text{ \AA}, \quad b = 8,608 \text{ \AA}, \quad c = 4,988 \text{ \AA}, \\ V_0 = 406,44 \text{ \AA}^3, \quad \langle D(\text{W}-\text{F}) \rangle = 1,823 \text{ \AA}.$$

В результате анализа межатомных расстояний установлено, что для PtF_6 средние значения внутримолекулярных расстояний $\langle D(\text{Pt}-\text{F}) \rangle_{\text{exp}} = 1,850 \text{ \AA}$ (расчётное значение $1,895 \text{ \AA}$), тогда как для WF_6 аналогичные внутримолекулярные расстояния $\langle D(\text{W}-\text{F}) \rangle_{\text{exp}} = 1,823 \text{ \AA}$ (расчётное значение $1,859 \text{ \AA}$). Различие между расчётными и экспериментальными значениями $D(M-\text{F})$ объясняется вкладом молекулярных либраций, тогда как изменение ΔD этого расстояния при переходе от WF_6 к PtF_6 , составляющее в эксперименте $\Delta D = 0,027 \text{ \AA}$ (расчётное значение $0,036 \text{ \AA}$), может быть обусловлено только влиянием сил отталкивания, порождаемых антисвязывающими $5d^4$ -электронами иона Pt^{6+} .

Но в то же время из приведённых данных видно, что все три параметра (a , b и c) решётки PtF_6 меньше, чем те же параметры кристаллической решётки WF_6 и, следовательно, объём, приходящийся на одну молекулу PtF_6 ($98,58 \text{ \AA}^3$), меньше объёма молекулы WF_6 ($101,60 \text{ \AA}^3$) на $3,03 \text{ \AA}^3$. Как отмечают авторы [39], направление и число межмолекулярных контактов $\text{F} \cdots \text{F}$ для обоих кристаллов одинаковы. Значит, обнаруживаемые изменения параметров могут быть обусловлены только сокращением межмолекулярных расстояний $\text{F} \cdots \text{F}$, что согласуется с данными анализа функции электронной локализации (см. рис. 7).

Таким образом, данные высокоточных рентгенодифракционных исследований монокристаллов WF_6 и PtF_6 [40] представляют собой ещё одно экспериментальное подтверждение существования межмолекулярных сил сцепления, обусловленных влиянием антисвязывающих $5d^4$ -электронов ван-флековских ионов Pt^{6+} .

Вместе с тем представляется неожиданным, что объёмы элементарных ячеек и средние расстояния $M-\text{F}$ в рядах изоструктурных гексафторидов изменяются практически монотонно с увеличением числа $5d^n$ - и $4d^n$ -электронов (соответственно рис. 11а и б) и не зависят от того, является ли основное состояние этих молекул спин-спаренным (для PtF_6) или спин-неспаренным (для триад гексафторидов Tc, Ru, Rh и Re, Os, Ir). Как отмечено в разделе 4.2, возможным объяснением данного парадокса может быть тот факт, что в кюри-вейсовских парамагнетиках, к числу которых относятся TcF_6 , RhF_6 , ReF_6 и IrF_6 , доля перенесённой спиновой плотности с центральными ионами на $2s$ -орбитали лигандов (F^-) также является малой, а её величина пропорциональна числу d-электро-

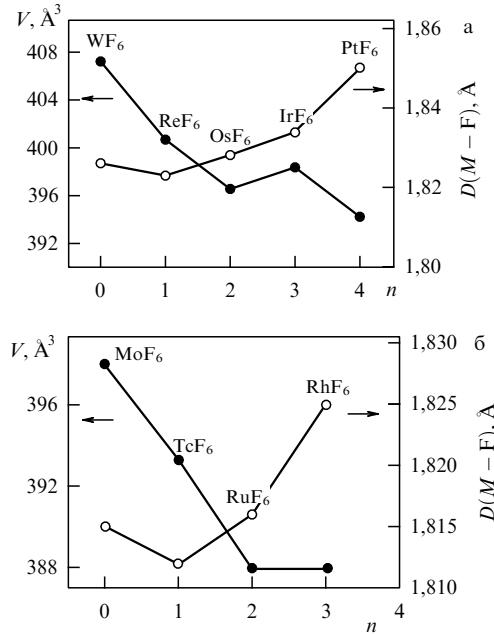


Рис. 11. Зависимости объёмов элементарных ячеек и внутримолекулярных расстояний $M-\text{F}$ в гексафторидах $5d^n$ (а) и $4d^n$ (б) от числа антисвязывающих электронов.

нов [39]. Но тогда приходится допустить, что перенос спиновой плотности на атомы лигандов не зависит от того, является ли спиновое состояние центрального иона чистым (для нечётного n) или смешанным (для систем с чётным n). В обоих случаях возникновение сил сцепления, связанных с влиянием $5d^n$ - и $4d^n$ -электронов, может быть обусловлено спариванием наведённой спиновой плотности ионов F^- соседних молекул MF_6 .

5. Фазы Шеврёля и другие металлокластерные соединения, содержащие октаэдрические группировки ионов переходных металлов с частично заполненными d"-оболочками

Фазами Шеврёля называются некоторые халькогениды молибдена — бинарные Mo_6X_8 ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), а также интеркалиационные MMo_6X_8 ($M = \text{Mg}, \text{Sn}, \text{Pb}, \dots$) [19] и M_2Mo_6X_8 [63–73]. Интерес к фазам Шеврёля связан с перспективами их использования для разработки сверхпроводящих соленоидов [19, 20], катодных материалов [63–73], различныхnanoустройств, молекулярных "машин" и др. [74].

Относящиеся к фазам Шеврёля соединения построены из кубооктаэдрических молекул Mo_6X_8 и молекулярных ионов $[\text{Mo}_6X_8]^{n-}$ (рис. 12), включающих в себя ионы Mo^{2+} и Mo^{4+} с электронными конфигурациями $4d^2$ и $4d^4$ с чётным числом электронов в частично заполненных d-оболочках. Ионы Mo^{2+} и Mo^{4+} располагаются вблизи центров граней тригонально искажённых кубов, образованных анионами X^{2-} , причём два из восьми анионов находятся на осях C_3 (на рисунке отмечены тёмными треугольниками) и шесть X^{2-} располагаются в общих положениях.

Кристаллическая структура фаз Шеврёля относится к слегка (ромбоэдрически) искажённому типу CsCl ($\text{R}\bar{3}$), в котором позиция с координатами (000) вакантна (в

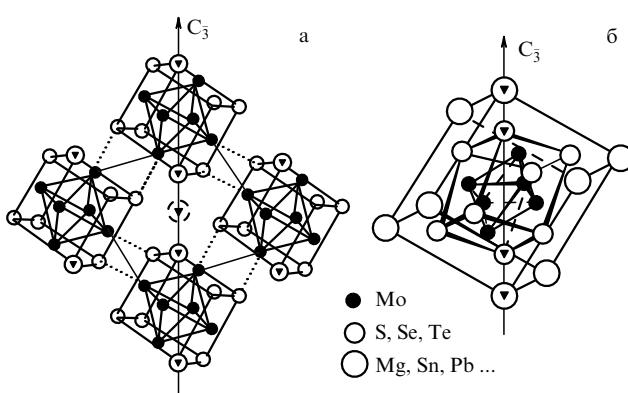


Рис. 12. (а) Упаковка молекул Mo_6X_8 вокруг центральной ваканси (штриховой кружок) в бинарных фазах Шеврёля. (б) Элементарная ячейка тройных соединений MMo_6X_8 . Пунктирные линии — межмолекулярные связи $\text{Mo}-\text{X}$, тонкие линии — межмолекулярные связи $\text{Mo}-\text{Mo}$, $D(\text{Mo}-\text{Mo}) = 2,836 \text{ \AA}$, $D_{\text{in}}(\text{Mo}-\text{Mo}) = 2,684 \text{ \AA}$ (в Mo_6Se_8).

бинарных системах) либо занята атомами M (в тройных MMo_6X_8 -системах), угол ромбоэдричности $\approx 89,5^\circ$. Кубооктаэдры Mo_6X_8 соединены межмолекулярными связями $\text{Mo}-\text{Mo}$, длина которых $D(\text{Mo}-\text{Mo}) = 2,836 \text{ \AA}$ лишь на $\approx 5\%$ превышает длину внутримолекулярных связей $D_{\text{in}}(\text{Mo}-\text{Mo}) = 2,684 \text{ \AA}$ (в Mo_6Se_8). Кроме того, все атомы Mo образуют короткие межмолекулярные связи с атомами X в общих положениях, формируя жёсткий трёхмерный каркас. Таким образом, структура бинарных фаз Шеврёля фактически является псевдомолекулярной, и для них не обнаруживаются эффекты ориентационного беспорядка [25], свойственного системам с высокосимметричными октаэдрическими молекулами MF_6 в твёрдых телах [75].

Другой тип упорядочения связан с формально дробно-валентным состоянием ионов [76], представленных ионами $[\text{Mo}]^{x+}$ в бинарных, и в тройных системах. Однако структурные и магнитные свойства фаз Шеврёля [17, 22] свидетельствуют в пользу электронных структур с чётным числом электронов в частично заполненных d-оболочках и связанного с этим зарядового разупорядочения ионов Mo^{4+} и Mo^{2+} . Соотношение этих ионов в бинарных соединениях должно составлять 2 : 4, а в тройных — 1 : 5. И только для соединения SnMo_6X_8 , для которого можно предполагать зарядовое состояние олова Sn^{4+} , вероятным является зарядово-однородное распределение ионов Mo^{2+} . Вариабельность состояния окисления атомов молибдена, связанная с переходами электронных конфигураций $4\text{d}^2 \leftrightarrow 4\text{d}^4$ (характерных для ван-Флековских ионов переходных металлов), представляет собой один из существенных элементов, определяющих межмолекулярное взаимодействие и свойства соединений данного типа.

Таблица 7. Компоненты тензоров магнитного экранирования ядер ^{95}Mo в соединениях группы фаз Шеврёля

Соединение	Mo_6Se_8 [26]	Mo_6Te_8 [26]	$\text{Pb}_{1,125}\text{Mo}_6\text{S}_{7,5}$ [23]	SnMo_6S_8 [21]	$\text{Sn}_{1,2}\text{Mo}_{6,5}\text{Se}_8$ [23]
Электронная конфигурация $[\text{Mo}]^{x+}$	$(4\text{d}^2)_2 + (4\text{d}^4)_4$	$(4\text{d}^2)_2 + (4\text{d}^4)_4$	$(4\text{d}^2)_1 + (4\text{d}^4)_5$	4d^4	4d^4
$-\sigma_{ }$, м.д.	545	3050	—	330	—
$-\sigma_{\perp}$, м.д.	2200	4900	—	730	—
$-\sigma_{\text{isot}}$, м.д.	1650	4280	3500	600	2100

5.1. Магнитное экранирование ядер ^{95}Mo в фазах Шеврёля

Ближайшее окружение (координационная сфера) ионов $[\text{Mo}]^{n+}$ в фазах Шеврёля составляют пять анионов X^{2-} , расположенных в вершинах слегка искажённой квадратной пирамиды идеализированной симметрии C_{4v} (см. рис. 12). При этом четыре аниона X^{2-} в основании пирамиды принадлежат данной кубооктаэдрической молекуле или молекулярному иону $[\text{Mo}_6\text{X}_8]^{x-}$ ($x = 0, 2, 4$), а вершина представлена анионом X^{2-} соседней группировки $[\text{Mo}_6\text{X}_8]^x$. Кристаллическое поле квадратно-пирамидального окружения расщепляет d-уряды центрального иона $[\text{Mo}]^{n+}$ на четыре подуровня, из которых основным является дублет $U_{3/2g}$, построенный из орбиталей d_{xz} и d_{yz} . Ближайшим к основному уровню возбуждённым уровнем является синглет $E_{5/2g}$ (d_{xy}), отделённый от основного состояния большим промежутком, $\Delta E = 3,71 Dq$. Для электронной конфигурации d^4 центрального иона уровень $U_{3/2g}$ оказывается верхним заполненным и невырожденным состоянием, а $E_{5/2g}$ — нижним незаполненным. Под влиянием магнитного поля эти состояния могут смешиваться, однако ожидаемые значения индуцируемых магнитных полей на ядрах ^{95}Mo оказываются малыми, что обусловлено большой величиной ΔE . Этот вывод, по-видимому, качественно согласуется с экспериментальными данными ЯМР ^{95}Mo в SnMo_6S_8 (табл. 7), для которого можно предположить зарядовое состояние олова Sn^{4+} и, следовательно, однородное зарядовое распределение ионов Mo^{2+} с электронными конфигурациями 4d^4 .

Для бинарных Mo_6Se_8 и Mo_6Te_8 , содержащих ионы Mo^{4+} с электронными конфигурациями 4d^2 , индуцированное магнитное поле на ядрах ^{95}Mo может быть сопоставимым со значением, найденным для ядер ^{51}V примесных ионов V^{3+} (электронная конфигурация 3d^2) в структуре корунда Al_2O_3 [2] (см. табл. 1). Для зарядово-упорядоченного распределения ионов Mo^{2+} и Mo^{4+} спектр ЯМР ^{95}Mo должен быть представлен двумя линиями с отношением интенсивностей 2 : 1, из которых более интенсивная линия от ионов Mo^{2+} , как и в SnMo_6S_8 , характеризуется малым абсолютным значением σ . Для динамически разупорядоченного зарядового распределения усреднённый спектр — это одиночная линия в центре тяжести исходного спектра со значением константы магнитного экранирования $\langle \sigma \rangle \approx \approx 1/3 \sigma(\text{Mo}^{4+})$. Поскольку в эксперименте [26] были найдены лишь одиночные линии ЯМР ^{95}Mo в Mo_6Se_8 и Mo_6Te_8 , то данный результат может рассматриваться в качестве свидетельства наличия динамически разупорядоченного зарядового распределения, обусловленного быстрым электронным обменом $\text{Mo}^{2+} \leftrightarrow \text{Mo}^{4+}$.

Заслуживает внимания также тот факт, что в эксперименте [26] была установлена аксиальная симметрия тензора магнитного экранирования ядер ^{95}Mo в бинар-

ных Mo_6Se_8 и Mo_6Te_8 (см. табл. 7). Данный результат представляется неожиданным, поскольку вторая координационная сфера ионов Mo, включающая 4Mo (см. рис. 12), является существенно неаксиальной. Подобный факт может указывать на малую величину вклада в магнитное экранирование, связанного с межмолекулярным взаимодействием Mo–Mo. Это взаимодействие, нарушающее аксиальную симметрию второй координационной сферы Mo, связывается с электропроводностью фаз Шеврёля, в том числе бинарного Mo_6S_8 . Однако Mo_6Se_8 является полуметаллом, а Mo_6Te_8 — полупроводником, поэтому возможно, что вклад в магнитное экранирование, связанный с межмолекулярным взаимодействием Mo–Mo, не является существенным.

5.2. Магнитное экранирование ядер ^{125}Te в фазах Шеврёля и других металлокластерных соединениях, содержащих октаэдрические группировки ионов переходных металлов

Более полная информация о характере электронной структуры кубооктаэдрических металлокластеров может быть получена из данных анализа магнитного экранирования ядер ^{33}S , ^{77}Se , ^{125}Te диамагнитных лигандов в составе фаз Шеврёля и других металлокластерных соединений, включающих в себя октаэдрические, преимущественно смешанно-валентные, группировки ионов переходных металлов с электронными конфигурациями d^2 и d^4 [12–16, 21–25, 27].

Для тройных фаз Шеврёля характерны малые значения коэффициентов усиления магнитного поля в точках расположения ядер немагнитных лигандов Se^{2-} ($\sigma_{\text{isotr}} = -200$ м.д. в $\text{Pb}_{1,125}\text{Mo}_6\text{Se}_{7,5}$ и $\sigma_{\text{isotr}} = -500$ м.д. в $\text{Sn}_{1,2}\text{Mo}_{6,5}\text{Se}_8$ [23]), а для PbMo_6S_8 отмечено даже ослабление магнитного поля на ядрах анионов S^{2-} ($\sigma_{\text{isotr}}[^{33}\text{S}] = +2000$ м.д. или 0,2 % [21]). Подобное поведение констант магнитного экранирования может быть связано с влиянием заполненного антисвязывающего π^* -состояния кубооктаэдрических комплексов с электронными конфигурациями d^4 у ионов переходных метал-

лов. В этом случае на атомах электроотрицательных лигандов возникает орбитальный ток "размагничивания", направление циркуляции которого противоположно направлению циркуляции на ионах электроположительных атомов, как показано на рис. 5. Это означает, что парамагнитная составляющая экранирования, обусловленная перемешиванием π^* - и σ^* -состояний, как и в случае октаэдрических комплексов, может менять знак, что приводит к сдвигу сигналов ЯМР ^{33}S , ^{77}Se , ^{125}Te (и других анионов) в сторону более высоких полей по отношению к сигналам ЯМР диамагнетиков.

Для бинарных фаз Шеврёля и других октаэдрических металлокластеров, содержащих ионы переходных металлов с электронными конфигурациями d^2 , наблюдаются более сложные эффекты. Наиболее характерные особенности формы спектров ЯМР и магнитного экранирования ядер диамагнитных лигандов в подобных системах иллюстрируют спектры ЯМР ^{125}Te непроводящих соединений Mo_6Te_8 , $\text{Re}_6\text{Te}_{15}$ и $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]$, представленные на рис. 13. Эти особенности в большинстве случаев могут быть обусловлены влияниями межмолекулярного взаимодействия, а также зарядового разупорядочения позиций анионов при высоких температурах, а при понижении температуры — влиянием зарядового упорядочения и изменения симметрии [68], с проявлениями которых могут быть связаны температурные изменения спектров ЯМР ^{77}Se в Mo_6Se_8 (см. рис. 13).

Ближайшее окружение катионов Re^{4+} в $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]$ составляют четыре аниона Te^{2-} , находящиеся в одной из шести граней куба (Te_8), и располагающийся на четверной оси молекулярный лиганд $[\text{CN}]^-$ (рис. 14), завершающий квадратно-пирамидальную координацию Re^{4+} . Из сопоставления карт функции электронной локализации Mo_6S_8 (см. рис. 8) и $[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ (см. рис. 14) видно, что в этих комплексах имеет место тот же тип электронной структуры с обменным взаимодействием Re–Re, характеризующимся образованием "дисинаптических бассейнов" ковалентных связей [56].

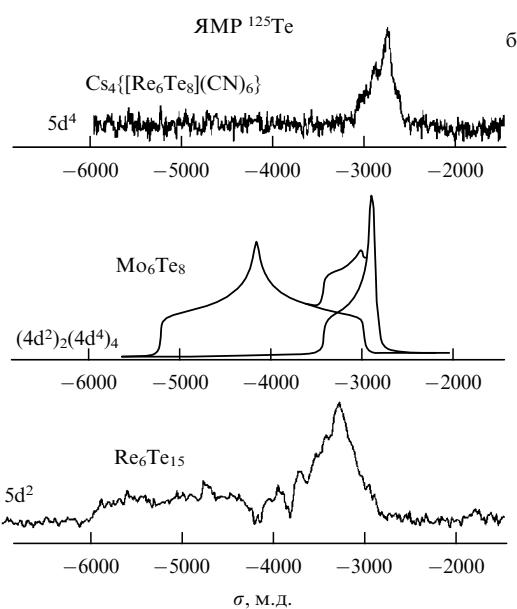
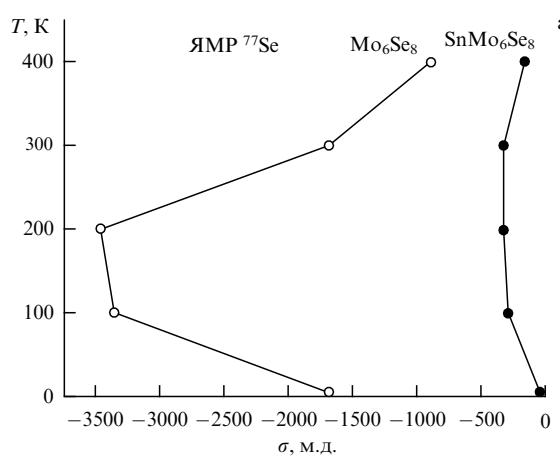


Рис. 13. (а) Температурная зависимость констант магнитного экранирования ядер ^{77}Se в Mo_6Se_8 и SnMo_6Se_8 по данным [22]. (б) Спектры ЯМР ^{125}Te бинарных $\text{Re}_6\text{Te}_{15}$ [13] и Mo_6Te_8 [12] и комплекса $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]$ [13]ss].

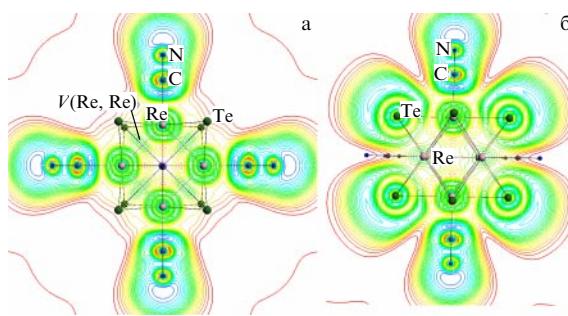


Рис. 14. (См. в цвете онлайн.) Карты функции электронной локализации (ELF) аниона $[(\text{Re}_6\text{Te}_8)(\text{CN})_6]^{4-}$ в проекциях на плоскости (100) (а) и (110) (б). Атомы Re, расположенные в центрах граней куба, образованного атомами Te, вместе с CN-анионами формируют вписанные друг в друга октаэдры. $V(\text{Re}, \text{Re})$ — дисинаптический бассейн.

Ионы Re^{3+} в комплексе $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]$ характеризуются электронной конфигурацией $5d^4$. В данном случае, как отмечено в разделе 5.1, ожидаемые значения индуцируемых магнитных дипольных моментов $\mu_{\text{ion}} = -\chi_{v-v}\mathbf{H}$ ионов Re^{3+} оказываются малыми, что обусловлено большой величиной энергии возбуждения: $\Delta E = 3,71 Dq$. Однако, как и в случае октаэдрических комплексов $[\text{PtF}_6]^{2-}$ с электронной конфигурацией центрального иона $5d^6$ (см. рис. 1), поперечная составляющая тензора магнитного экранирования $\sigma_{\perp}^{(125\text{Te})} \approx -2700$ м.д. оказывается смещённой в сторону сильного магнитного поля по отношению к продольной составляющей $\sigma_{\parallel}^{(125\text{Te})} \approx -3000$ м.д. Значит, в данном случае внешнее магнитное поле, как и в $[\text{PtF}_6]^{2-}$, индуцирует на атомах лигантов Te^{2-} орбитальный ток "размагничивания", направление циркуляции которого противоположно направлению циркуляции на центральном атоме Re, как схематически показано на рис. 5. С другой стороны, для бинарного $\text{Re}_6\text{Te}_{15}$ наблюдается общее смещение спектра ЯМР ^{125}Te в сторону более слабых магнитных полей относительно спектра $[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]^{4-}$. Такое смещение можно отнести к увеличению ван-Флековской магнитной восприимчивости при переходе катионов Re^{3+} в $[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ в состояние окисления Re^{5+} с электронной конфигурацией $5d^2$ в $\text{Re}_6\text{Te}_{15}$. Подобные изменения полностью аналогичны изменениям тензоров экранирования в молекулярных гексафторидах (см. табл. 2 и рис. 1), обусловленных переносом индуцированной спиновой плотности ван-Флековских ионов на 4s-орбитали диамагнитных лигандов Te^{2+} .

Особенность магнитного экранирования ядер ^{19}F в $[\text{PtF}_6]^{2-}$ и ^{125}Te в комплексе $[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ заключается в наличии слабо выраженной тонкой структуры спектра ЯМР ^{125}Te (см. рис. 13), связываемой со слабым (около $0,5^\circ$) тригональным искажением кубооктаэдров. Как следствие, возникает физическая неэквивалентность анионов Te^{2-} , расположенных на ось C_3 и в общих позициях (см. рис. 12) с соотношением заселённостей 2 : 6. В фазах Шеврёля кубооктаэдрические молекулы Mo_6Te_8 характеризуются аналогичным (около $0,5^\circ$) тригональным искажением. Однако спектр ЯМР ^{125}Te (см. рис. 13) в данном случае свидетельствует о неожиданно сильном различии линий, относящихся к двум структурным позициям анионов Te^{2-} . При этом изменение сигнала от ядер ^{125}Te на ось C_3 относительно невелико, тогда как для

ядер ^{125}Te в общих позициях изотропная составляющая тензора экранирования испытывает скачок от исходного значения $\sigma_{\text{isotr}} \approx -2700$ м.д. до $\sigma_{\text{isotr}} \approx -4000$ м.д. и анизотропия экранирования $\Delta\sigma$ составляет от ≈ 600 до ≈ 2100 м.д. Подобное изменение тензора экранирования указывает на резкое изменение орбитальных токов, наводимых на ионах Te^{2-} в общих позициях, что может быть обусловлено влиянием межмолекулярных взаимодействий ($(\text{Mo}_6\text{Te}_8) \cdots (\text{Mo}_6\text{Te}_8)$ (изображённых на рис. 12 пунктирными линиями), не затрагивающих ионы Te^{2+} на осях симметрии C_3).

Заслуживает внимания сходство спектров ЯМР ^{125}Te бинарных Mo_6Te_8 и $\text{Re}_6\text{Te}_{15}$ (см. рис. 13), которое отражает сходство ближайшего окружения катионов Re и Mo в двух соединениях. В обоих случаях это слегка искажённая квадратная пирамида идеализированной симметрии C_{4v} , образованная анионами двух типов — апикальными и фациальными. Фациальные анионы располагаются над гранями октаэдров Re_6 и Mo_6 , а апикальные — над их вершинами.

Особенностью структуры бинарных Mo_6X_8 , как видно из рис. 12, является двойственность расположения шести (из каждого восьми) анионов, являющихся одновременно и фациальными (для изолированных молекул Mo_6X_8), и апикальными (в структуре кристалла). В $\text{Re}_6\text{Te}_{15}$ апикальные анионы Te^{2-} , в отличие от таковых в Mo_6Te_8 , не входят в состав соседних кубооктаэдрических группировок, но занимают позицию лиганда CN^- в комплексе $[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]^{4-}$. Несмотря на такое различие, изотропная составляющая σ_{isotr} тензора экранирования ядер ^{125}Te апикальных лигандов в $\text{Re}_6\text{Te}_{15}$ (на осях C_4) и в Mo_6Te_8 оказывается почти в два раза больше, чем константа экранирования ядер ^{125}Te фациальных лигандов (на осях C_3). Это означает, что для переноса спиновой плотности ван-Флековских ионов Re и Mo на диамагнитные ионы Te^{2+} необходимыми являются перекрывания σ -типа между d-орбиталами катионов и 4s-орбиталами анионов.

В то же время, как было показано в разделе 5.1, антисвязывающие d-электроны ионов Re и Mo заселяют атомные d_{xz} - и d_{yz} -орбитали, которые формируют молекулярные орбитали π^* -типа с апикальными и фациальными лигандами Te^{2+} . Подобные орбитали вносят вклад в анизотропную составляющую тензора экранирования и в общее уширение спектра ЯМР ^{125}Te и не влияют на величину изотропной составляющей тензора экранирования. Как будет рассмотрено в разделе 5.3, вероятный механизм возникновения наведённых магнитных моментов у ионов Te^{2+} в металлокластерных соединениях может быть связан с перемешиванием d_{z^2} -, d_{xz} - и d_{yz} -орбиталей ионов Re и Mo под действием оператора момента импульса.

5.3. Перенос спиновой плотности и электропроводность в фазах Шеврёля

Из данных, приведённых в разделах 5.1, 5.2, следует, что решающую роль в возникновении существенного различия магнитного экранирования ядер Te^{2+} , расположенных в апикальных (на осях C_4) и фациальных (на осях C_3) позициях в $\text{Re}_6\text{Te}_{15}$ (а в Mo_6Te_8 — в общих позициях), играет различие симметрии локальных положений ионов Te^{2-} . Для апикальных позиций лигандов Te^{2+} существенным является σ -перекрывание их 4s- и $4p_z$ -орбиталей с d_{z^2} -орбиталами ионов Re^{n+} и Mo^{n+} и образование

молекулярных орбиталей σ -типа, аналогичных e_g -орбиталям в октаэдрических комплексах (см. рис. 4 и табл. 4). Магнитное поле \mathbf{H} возмущает эти орбитали в соответствии с приведёнными в табл. 5 правилами действия оператора момента:

$$L_x |d_{z^2}\rangle \rightarrow |d_{xz}\rangle, \quad L_y |d_{z^2}\rangle \rightarrow -|d_{yz}\rangle.$$

В результате этого возмущения к основному состоянию σ -типа примешиваются возбуждённые состояния π^* -типа (см. табл. 4), представленные комбинациями d_{xz} - и d_{yz} -орбиталей Re^{n+} и Mo^{n+} с 4p-орбиталами Te^{2-} . В итоге у ионов Re^{n+} и Mo^{n+} появляются "индукционные" магнитные моменты $\mu_{\text{ion}} = \chi_{v.v} \mathbf{H}$, а на 4s-оболочках ионов Te^{2-} возникает наведённая спиновая плотность, приводящая к большим значениям изотропных составляющих тензоров магнитного экранирования σ_{isotr} .

Особый интерес представляет тот факт, что магнитная поляризация в фазах Шеврёля и аналогичных металлокластерах может возникать только при наличии перемешивания орбиталей, в том числе d_{z^2} -орбитали основного состояния и орбитали d_{xz} и d_{yz} , заселаемых антисвязывающими электронами ван-флековских ионов. Ранее отмечалось, что d_{z^2} -орбитали участвуют в формировании спин-спаренных состояний внутрикластерных связей Mo–Mo [26], что согласуется с данными DFT-расчётов и результатами анализа ELF (см. рис. 8, 14). Однако d_{z^2} -орбитали соседних кубооктаэдров Mo_6X_8 не перекрываются, а межмолекулярные "связи" Mo–Mo (показанные тонкими линиями на рис. 12) могут осуществляться только за счёт σ -перекрываний d_{xz} – d_{xz} и d_{yz} – d_{yz} .

Таким образом, перемешивание d_{z^2} -, d_{xz} - и d_{yz} -орбиталей под влиянием оператора момента импульса является существенным для электропроводности фаз Шеврёля, зависящей также от величины межмолекулярного расстояния Mo–Mo и степени перекрывания d-орбиталей.

5.4. Межмолекулярное взаимодействие в фазах Шеврёля в представлении метода "атомы в молекулах" (AIM)

С целью детального анализа межмолекулярного взаимодействия в фазах Шеврёля нами были проведены расчёты оптимальной структуры и карт ELF(\mathbf{r}) ряда модельных систем, перечисленных в табл. 8. На рисунке 15 представлена структура димера $(\text{Mo}_6\text{S}_8)_2$, рассчитанная с использованием программного комплекса ADF-2008 [32] в рамках теории функционала плотности (DFT) [31]. Характер взаимного расположения атомов и рассчитан-

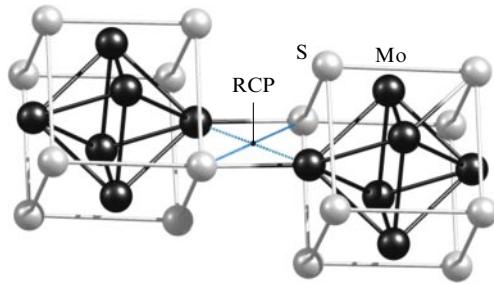


Рис. 15. Димер $(\text{Mo}_6\text{S}_8)_2$ и локализация кольцевой критической точки (RCP) [69]. Пунктирные линии — оси повышенной электронной плотности $\rho(r)$.

ные оптимальные параметры структуры димеров (кроме гипотетического аниона $[(\text{Mo}_6\text{S}_8)_2]^{8-}$) близки к структуре $(\text{Mo}_6\text{Te}_8)_2$.

В центральной части рис. 15 представлена область контакта кубооктаэдров (мономеров), в которой формируются межмолекулярные связи Mo···S, приводящие к "химической" неэквивалентности ионов двух структурных типов анионов — мостиковых, занимающих одновременно апикальные и фациальные положения, и концевых, занимающих только фациальные позиции. В таблице 8 приведены расчётные значения межатомных расстояний Mo–X и валентных углов Mo–X–Mo в области контакта кубооктаэдров для оптимизированных структур димеров $[(\text{Mo}_6X_8)_2]^{n-}$. Можно отметить, что внутри- и межмолекулярные расстояния Mo–X немного различаются, а валентный угол существенно меньше оптимального значения 90° , $\angle(\text{Mo}-\text{S}-\text{Mo}) = 80,5^\circ$.

Для проведения количественного анализа функции электронной локализации был использован квантовомеханический метод Р. Бейдера AIM (Atoms in Molecules) [77], базирующийся на фундаментальном принципе стационарного действия Ю. Швингера [78]. Метод AIM [69] основан на топологическом анализе функции распределения электронной плотности $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ (\mathbf{r} и \mathbf{R} — координаты электронов и ядер), а структура и межатомные взаимодействия полностью определяются набором и типами критических точек, в которых градиент электронной плотности $\nabla\rho(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ равен нулю. Вторые производные $\nabla^2\rho(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ (лапласиан), вычисленные в критических точках, образуют действительную симметричную матрицу 3×3 .

Установлено [77], что в случае невырожденных состояний матрицы возможны всего четыре типа критических точек электронной плотности $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{R})$: 1) точки

Таблица 8. Зависимость структурных параметров межмолекулярного контакта и характеристик кольцевых критических точек (RCP) от электронной конфигурации ван-флековских ионов в димерах 6-ядерных кластеров $[(\text{Mo}_6X_8)_2]^{n-}$ ($X = \text{S}, \text{Te}; n = 0, 4, 8$). ρ — электронная плотность, $\nabla^2\rho$ — лапласиан, E — плотность полной энергии

Димер	$d^2:d^4$	$\angle(\text{Mo}-X-\text{Mo})$, град	$D(\text{Mo}-X)$, Å	$D(\text{Mo}\cdots X)$, Å	ρ , а.е.	$\nabla^2\rho$	E , эВ Å $^{-3}$
$(\text{Mo}_6\text{S}_8)_2$	2:4	80,5	2,529	2,559	0,025	0,0353	-0,55
$[(\text{Mo}_6\text{S}_8)_2]^{4-}$	1:5	85,5	2,586	2,614	0,019	0,0322	-0,11
$[(\text{Mo}_6\text{S}_8)_2]^{8-}$	0:6	—	—	—	0,019	0,0335	-0,08
$[(\text{Mo}_6\text{Te}_8)_2]$	2:4	77,9	2,847	2,880	0,019	0,0262	~0
$[(\text{Mo}_6\text{Te}_8)_2]^{4-}$	1:5	80,0	2,896	2,958	0,016	0,0241	0,13

* Без оптимизации структуры; постулированы геометрические параметры оптимизированного комплекса $[(\text{Mo}_6\text{S}_8)_2]^{4-}$.

локальных максимумов, соответствующих позициям ядер; 2) связующие седловые точки, характеризующие парные взаимодействия между атомами; 3) седловые точки второго типа, характеризующие кольцевые связи, — так называемые кольцевые критические точки, обозначаемые как RCP (Ring Critical Point); 4) клеточные критические точки, в которых электронная плотность достигает локального минимума.

На основании результатов DFT-расчёта электронных структур димеров $[(\text{Mo}_6X_8)_2]^{n-}$ ($X = \text{S}, \text{Te}$) был проведён топологический анализ функции $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ с использованием программы XAIM (аббревиатура от — X Atoms in Molecules) [79]. Было обнаружено, что область контакта кубооктаэдров Mo_6X_8 характеризуется седловой точкой второго типа — RCP, совпадающей с точкой пересечения линий межмолекулярных контактов $\text{Mo}—\text{Mo}$ и $X—X$ (см. рис. 15). Результаты расчёта и параметры найденной точки приведены в табл. 8.

Наличие в области контакта кубооктаэдров RCP свидетельствует о существенно многоцентровом (четырёхцентровом) характере межмолекулярного взаимодействия мономеров, возникающего в ромбовидной группировке четырёх атомов $\text{Mo}—X—\text{Mo}—X$. Основными параметрами этого взаимодействия являются знак и плотность энергии данного четырёхцентрового взаимодействия. Отрицательный знак взаимодействия соответствует притяжению, причём, как можно заметить, основную роль играет, по-видимому, относительное число катионных позиций с электронными конфигурациями ван-флековских ионов d^2 . Влиянием притяжения между ионами Mo в пограничной группировке из четырёх атомов $\text{Mo}—\text{S}—\text{Mo}—\text{S}$ можно объяснить уменьшение валентного угла $\angle(\text{Mo}—\text{S}—\text{Mo})$ до $80,5^\circ$ относительно оптимального значения 90° .

Результаты проведённых расчётов согласуются с данными анализа магнитного экранирования ядер, согласно которым межмолекулярное взаимодействие $\text{Mo}—\text{Mo}$ связано с перемещением d_{z^2} -орбиталей с d_{xz} - и d_{yz} -орбиталью, а также с величиной индуцированных магнитных моментов ван-флековских ионов. Показательно, что для модельных димеров с зарядовыми состояниями 4— и 8— малыми являются и индуцированные магнитные моменты, и плотность энергии кольцевой критической точки.

Другим параметром, оказывающим существенное влияние на знак и плотность энергии четырёхцентрового взаимодействия $\text{Mo}—X—\text{Mo}—X$, является, по-видимому, анионный радиус, влияющий на расстояние $\text{Mo}—\text{Mo}$. В частности, увеличенный ионный радиус Te^{2-} по отношению к радиусу аниона S^{2-} может быть одной из причин отталкивательного характера энергии кольцевой критической точки и отсутствия металлической электропроводимости Mo_6Te_8 . Поскольку для димера $[(\text{Mo}_6\text{S}_8)_2]^{8-}$ также получено малое значение плотности энергии в RCP, то можно предположить, что изменение

зарядового состояния кубооктаэдрических анионных комплексов также является существенным для электропроводимости соединений группы тройных фаз Шеврёля.

6. Одномолекулярный переключатель ("нанотранзистор") на основе 12-ядерного металлокластера с переменным состоянием окисления

Результаты рассмотрения кубооктаэдрических молекул в составе фаз Шеврёля могут являться основанием для расширения круга потенциальных одномолекулярных переносчиков электрона и переключателей тока. Одним из примеров может служить модель одноэлектронного транзистора на основе одиночных π -сопряжённых органических молекул [80, 81], структура которых воспроизводит некоторые природные соединения — переносчики электронов в биологических системах. Другой тип переносчиков электрона представляют собой металлокластерные соединения, в частности ферредоксины [82, 83]. В качестве простейших моделей подобных систем могут служить рассмотренные в разделе 5 шестиядерные Mo_6 - и Re_6 -кластерные комплексы, свойства которых зависят от их состояния окисления и от электронной конфигурации ионов переходных металлов. В частности, в работе [14] рассмотрены 12-ядерные кластеры $[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6]^{n-}$ с варьируемым состоянием окисления ($n = 6, 8$). В уникальной конструкции подобных кластеров две 6-ядерные субъединицы $[\text{Re}_6]$ связаны между собой треугольной мостиковой группировкой $[\text{CS}_3]^{10-}$. Атом C^{4-} в данной конструкции занимает общую для двух субъединиц $[\text{Re}_6]$ фациальную позицию, и атомы S^{2-} находятся в общих для двух субъединиц $[\text{Re}_6]$ апикальных позициях (рис. 16).

Детальное исследование структурных изменений в кластерах $[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6]^{n-}$ при переходе от степени окисления $n = 6$ к $n = 8$ проводили методом рентгеноструктурного анализа на монокристаллических образцах состава $\text{K}_6\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6 \times 20\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_6\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6$ [14]. Было обнаружено, что изменение структуры кластера (см. рис. 16) при вариации степени окисления затрагивает, главным образом, область контакта треугольной мостиковой группировки $[\text{CS}_3]^{10-}$ с субъединицами Re_6 . В состоянии с $n = 6$ расстояние $\text{Re}^{\text{in}} \dots \text{Re}^{\text{in}}$ оказывается на $\approx 0,3 \text{ \AA}$ меньше, а расстояние $\text{C}^{\text{br}} \dots \text{S}^{\text{br}}$ на $\approx 0,12 \text{ \AA}$ больше, чем для кластера в степени окисления $n = 8$ (табл. 9). Таким образом, при удалении одной пары d -электронов из данного кластера расстояние между ближайшими атомами Re^{in} двух субъединиц Re_6 сокращается примерно на 10 %, что может указывать на возникновение сильного притяжения, связываемого с электронным обменом $\text{Re}^{\text{in}} \dots \text{Re}^{\text{in}}$.

Для уточнения природы этого притяжения проводили DFT-расчёты данных структур, карт ELF и их анализ

Таблица 9. Зависимость внутримолекулярных расстояний и параметров RCP от электронной конфигурации ван-флековских ионов в 12-ядерных металлокластерах

Кластер	$d^2:d^4$	$\text{Re}^{\text{in}} \dots \text{Re}^{\text{in}}$	$\text{C}^{\text{br}} \dots \text{S}^{\text{br}}$	$\sigma(^{13}\text{C})$, м.д.	ρ , а.е.	$\nabla^2\rho$, а.е.	E , эВ A^{-3}
$\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}$	1:11	2,885 \AA	3,428 \AA	—	0,052	0,102	-2,145
$[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6]^{6-}$	1:11	2,901 \AA	3,454 \AA	-257,6	0,046	0,094	-1,65
$[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6]^{8-}$	0:12	3,168 \AA	3,330 \AA	157,4	0,034	0,099	-0,55

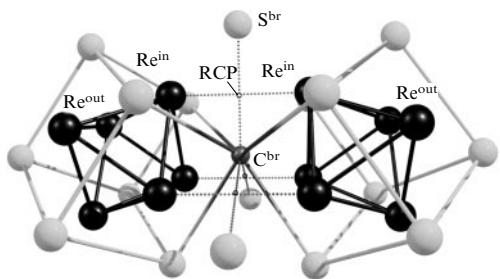


Рис. 16. Молекула $\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}$ и локализация трёх кольцевых критических точек (RCP) [67]. В анионе $[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6]^{6-}$ цианогруппы занимают апикальные позиции у Re^{out} . Пунктирные линии — оси повышенной электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$.

[14–16] посредством квантово-механического метода AIM [77]. Особый интерес представляли три области ромбовидного расположения двух катионов Re^{in} и мостиковых атомов C^{br} и S^{br} (см. рис. 16), которое аналогично расположению катионов Mo^{n+} и анионов S^{2-} в области контакта кубооктаэдров в димере $(\text{Mo}_6\text{S}_8)_2$ (см. рис. 15). Обнаружено, что в центрах ромбов $\text{Re}^{\text{in}}-\text{C}^{\text{br}}-\text{S}^{\text{br}}-\text{Re}^{\text{in}}$ локализована RCP, параметры которой приведены в табл. 9. Наличие критической точки данного типа свидетельствует о существенно многоцентровом ("трижды четырёхцентровом") характере межмолекулярного взаимодействия мономеров Re_6 в 12-ядерном кластере $\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}$. Судя по численным значениям параметров критической точки, при удалении одной пары d-электронов из кластера $[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6]^{8-}$ энергия многоцентрового взаимодействия (притяжения) атомов в окрестностях точки увеличивается в 3–4 раза, что может объяснять $\approx 10\%$ -ное уменьшение расстояния $\text{Re}^{\text{in}} \dots \text{Re}^{\text{in}}$ в $[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6]^{6-}$ (а также в молекулах $\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}$).

Изменение степени окисления 12-ядерных кластеров $n = 6 \leftrightarrow n = 8$ сопряжено с изменением зарядового состояния одного из 12 ионов рения $\text{Re}^{3+} \leftrightarrow \text{Re}^{5+}$ и их электронной конфигурации $5d^4 \leftrightarrow 5d^2$. Как было показано в разделе 5.3, подобные изменения в случае фаз Шеврёля сопровождаются резкими изменениями магнитного экранирования ядер ван-флековских ионов и их лигандов. Можно ожидать, что аналогичные изменения будут сопровождать также вариации степени окисления 12-ядерных кластеров при переходах от $n = 6$ к $n = 8$ [76].

Для уточнения магнитного поведения 12-ядерных кластеров при переходах степени окисления $n = 6 \leftrightarrow n = 8$ было проведено исследование поликристаллов $\text{K}_6\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6 \times 20\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_8\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6$ методом ЯМР ^{13}C [14, 16, 84]. Спектры ЯМР ^{13}C образцов, обогащённых изотопом ^{13}C , регистрировали при комнатной температуре на спектрометре "Avance-400 Bio-Spin" ("Bruker") с использованием вращения образца под магическим углом (Magic Angle Spinning, MAS); скорость вращения составляла до 20 кГц. Полученные спектры представлены на рис. 17. Для определения констант экранирования использовался внешний стандарт — тетраметилсиликан ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$), для которого значение $\sigma_{\text{stand}} = 177,4$ м.д.

В спектрах ЯМР ^{13}C обоих кластеров наблюдаются две спектральные линии от атомов углерода с соотношением интенсивностей $\approx 6:1$. В соответствии с формулой данных соединений более интенсивная линия однозначно

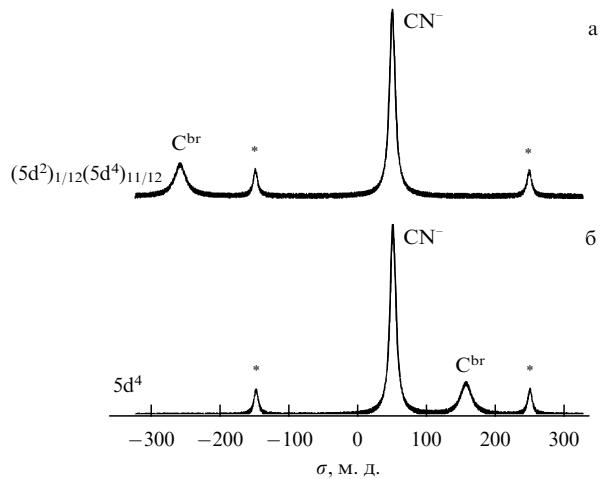


Рис. 17. ^{13}C -ЯМР MAS-спектры кластерных соединений $\text{K}_6\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6 \times 20\text{H}_2\text{O}$ (а) и $\text{K}_8\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6$ (б). Сателлитные сигналы от вращения образца отмечены звёздочкой (*).

относится к атомам углерода в составе CN^- -групп, тогда как менее интенсивная линия — к мостиковым (bridging) атомам углерода C^{br} .

Существенно, что изменение зарядового состояния 12-ядерного кластера практически не влияет на величину магнитного экранирования ядер углерода апикальных CN^- -групп, связанных с атомами Re^{out} . Тогда как при том же изменении зарядового состояния 12-ядерного кластера наблюдается гигантский скачок константы магнитного экранирования ядер мостиковых атомов углерода C^{br} , составляющий 420 м.д. (или 0,042 %). Данный скачок соответствует резкому увеличению параметров экранирования ядер $^{13}\text{C}^{\text{br}}$, причём данное увеличение, как и в фазах Шеврёля, связано с переходом одного из шести ближайших к C^{br} ионов Re^{in} из состояния с электронной конфигурацией $5d^4$ в состояние ван-флековского иона с электронной конфигурацией $5d^2$. Другими словами, изменение зарядового состояния кластера сопряжено с удалением d-электронов только из атомов Re^{in} , координирующих атом C^{br} , тогда как зарядовое состояние для всех шести Re^{out} остаётся неизменным и равняется +3, что соответствует электронной конфигурации $5d^4$ ионов рения.

Особого внимания заслуживает инверсия знака константы магнитного экранирования ядер мостиковых атомов углерода ^{13}C для $\text{K}_8\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6$. Подобное поведение константы магнитного экранирования ядер $^{13}\text{C}^{\text{br}}$ может быть связано с влиянием заполненного антисвязывающего π^* -состояния двух кубооктаэдрических субъединиц Re_6 , характеризующихся электронными конфигурациями d^4 составляющих катионов. В этом случае при воздействии магнитного поля на более электроотрицательном по сравнению с катионами Re^{3+} мостиковом анионе C^{4-} должен возбуждаться орбитальный ток "размагничивания", направление циркуляции которого противоположно направлению циркуляции на ионах Re^{3+} , в соответствии со схемой показанной на рис. 4. Это означает, что парамагнитная составляющая экранирования, обусловленная перемешиванием π^* - и σ^* -состояний, как и в случае октаэдрических комплексов, может менять знак и приводить к сдвигу сигналов

ЯМР ^{13}C , а также ^{33}S , ^{77}Se , ^{125}Te (и других анионов) в сторону более сильных полей по отношению к сигналам ЯМР диамагнетиков.

Однако наиболее важным результатом данного исследования является обнаружение гигантского для ядер углерода скачка константы магнитного экранирования ядер ^{13}C в $\text{K}_6\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6 \times 20\text{H}_2\text{O}$. Выше было отмечено, что этот скачок обусловлен переходом одного из шести ближайших к C^{br} ионов Re^{in} из состояния с электронной конфигурацией 5d^4 в состояние ван-флековского иона с электронной конфигурацией 5d^2 . Поскольку структура данного кластера характеризуется наличием плоскости симметрии, в которой располагаются атомы треугольной группировки мостиковых атомов $[\text{CS}_3]^{10-}$, необходимо допустить существование зарядового разупорядочения в группировке $[\text{Re}_6^{\text{in}}]$, обусловленного электронным обменом между двумя субъединицами Re_6 . Как и в случае фаз Шеврёля, подобный обмен также может реализоваться в результате перемешивания 5d_{z^2} -, 5d_{xz} - и 5d_{yz} -орбиталей под действием оператора орбитального момента импульса.

7. Заключение

Возникновение ван-флековского парамагнетизма во всех исследованных молекулярных соединениях переходных металлов, содержащих чётное число электронов в частично заполненных d-оболочках, удаётся объяснить перемешиванием состояний под действием магнитного поля. В результате такого перемешивания существенно модифицируются структурные параметры и физические свойства молекулярных систем. В частности, понижается давление насыщенных паров, повышаются температуры плавления и кипения гексафторидов переходных металлов.

Для фаз Шеврёля перемешивание состояний ван-флековских ионов может быть связано с металлическими свойствами. Изменение зарядового состояния в сочетании с перемешиванием состояний ван-флековских ионов является ключевым элементом в модели одномолекулярного переключателя на основе многоядерного металлокластера. Можно предполагать также, что возбуждение орбитальных токов "размагничивания" анионов (S^{2-} и др.) в фазах Шеврёля, обусловленное перемешиванием π^* - и σ^* -состояний в магнитном поле, является одним из факторов увеличения критических магнитных полей в сверхпроводящих фазах Шеврёля.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты 08-03-00826 и 11-00-637) и программы 21 Президиума РАН.

Список литературы

- Альтшулер С А, Теплов М А, в сб. *Проблемы магнитного резонанса* (Редкол. А М Прохоров и др.) (М.: Наука, 1978) с. 14
- Альтшулер С А, Ястребов В Н *ЖЭТФ* **47** 382 (1964) [Al'tshuler S A, Yastrebov V N *Sov. Phys. JETP* **20** 254 (1965)]
- Зарипов М М *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **22** 1220 (1956)
- Аминов Л К, Теплов М А *УФН* **147** 49 (1985) [Aminov L K, Teplov M A *Sov. Phys. Usp.* **28** 762 (1985)]
- Aminov L K, Malkin B Z, Teplov M A *Handbook Phys. Chem. Rare Earth* **22** 295 (1996)
- Тагиров М С, Таюрский Д А *ФНТ* **28** 211 (2002) [Tagirov M S, Tayurskii D A *Low Temp. Phys.* **28** 147 (1985)]
- Blinc R et al. *J. Chem. Phys.* **45** 1488 (1966)
- Габуда С П, Икорский В Н, Козлова С Г, Никитин П С *Письма в ЖЭТФ* **73** 41 (2001) [Gabuda S P, Ikorskii V N, Kozlova S G, Nikitin P S *JETP Lett.* **73** 35 (2001)]
- Gabuda S P, Kozlova S G *Phys. Rev. A* **79** 056501 (2009)
- Weinstock B *Chem. Eng. News* **42** (38) 86 (1964)
- Cantherford J H, Colton R, O'Donnell T A *Rev. Pure Appl. Chem.* **17** 123 (1967)
- Hamard C et al. *Physica B* **291** 339 (2000)
- Kozlova S G, Gabuda S P, Tersikh V V *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **25** 72 (2004)
- Mironov Yu V et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **44** 6867 (2005)
- Kozlova S G et al. *Polyhedron* **27** 3167 (2008)
- Gabuda S P, Kozlova S G, Mironov Yu V, Fedorov V E *Nanoscale Res. Lett.* **4** 1110 (2009)
- Alekseevskii N E et al. *J. Less Common Met.* **62** 329 (1978)
- Alekseevskii N E et al. *J. Low Temp. Phys.* **47** 169 (1982)
- Seeber B, in *Handbook of Applied Superconductivity* Vol. 1 (Ed. B Seeber) (Bristol: IOP, 1998) p. 429
- Niu H J, Hampshire D P *Phys. Rev. Lett.* **91** 027002 (2003)
- Алексеевский Н Е и др. *ЖЭТФ* **91** 677 (1986) [Alekseevskii N E et al. *Sov. Phys. JETP* **64** 401 (1986)]
- Алексеевский Н Е и др. *ЖЭТФ* **94** (3) 363 (1988) [Alekseevskii N E et al. *Sov. Phys. JETP* **67** 636 (1988)]
- Matsumura M et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **50** 3937 (1981)
- Sano N, Taniguchi T, Asayama K *Solid State Commun.* **33** 419 (1980)
- Hamard C et al. *Physica B* **259** 701 (1999)
- Hamard C, Peña O, Le Floch M *Solid State Commun.* **113** 489 (2000)
- Knoll R et al. *Physica B* **324** 157 (2002)
- Le Pollès L et al. *Solid State Commun.* **125** 597 (2003)
- Лундин А Г, Федин Э И *ЯМР-спектроскопия* (М.: Наука, 1986)
- Slichter C P *Principles of Magnetic Resonance* (Berlin: Springer-Verlag, 1978) [Сликтер Ч *Основы теории магнитного резонанса* (М.: Мир, 1981)]
- Kohn W *Rev. Mod. Phys.* **71** 1253 (1999); Кон В УФН **172** 336 (2002)
- Frisch M J et al., in *Gaussian 98* (Pittsburgh, PA: Gaussian, 1998)
- Amsterdam Density Functional (ADF) program, Release 2008.02 (Amsterdam: Vrije Univ., 2008)
- Егоров А В и др. *ФТТ* **26** 2223 (1985)
- Теплов М А *ЖЭТФ* **55** 2145 (1968) [Teplov M A *Sov. Phys. JETP* **28** 1136 (1969)]
- Еремин М В, Конов И С, Теплов М А *ЖЭТФ* **73** 569 (1977) [Eremin M V, Konov I S, Teplov M A *Sov. Phys. JETP* **46** 297 (1977)]
- Антипин А А и др. *ФТТ* **21** 111 (1979) [Antipin A A et al. *Sov. Phys. Solid State* **21** 65 (1979)]
- Сут Т *Can. J. Spectrosc.* **19** (5) 136 (1971)
- Габуда С П, Козлова С Г *Неподеленные электронные пары и химическая связь в молекулярных и ионных кристаллах* (Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2010)
- Drews T et al. *Inorg. Chem.* **45** 782 (2006)
- Лундин А Г и др. "Спектрометр ЯМР", Авт. свид. № 500700 (ГК СМ СССР) от 30.09.1975 г.
- Зеер Э П, Фалалеев О В, Иванов Ю И *Хим. физика* **8** 1067 (1989)
- Зеер Э П, Зобов В Е, Фалалеев О В *Новые ("кросс-сингулярные") эффекты в ЯМР поликристаллов* (Новосибирск: Наука, 1991)
- Gabuda S P, Kozlova S G *Platinum and Uranium Hexafluorides* (New York: Nova Sci. Publ., 2010)
- Freeman A J, Watson R E, in *Treatise on Magnetism* Vol. 2A (Eds G T Rado, H Suhl) (New York: Academic Press, 1965)
- Хеберлен У, Меринг М *Спектры ЯМР высокого разрешения в твердом теле* (М.: Мир, 1980)
- Cornwell C D *J. Chem. Phys.* **44** 874 (1966)
- Schreckenbach G, Ziegler T *J. Phys. Chem.* **99** 606 (1995)
- Schreckenbach G, Ziegler T *Int. J. Quantum Chem.* **61** 899 (1997)
- Wolff S K, Ziegler T *J. Chem. Phys.* **109** 895 (1998)
- Vosko S H, Wilk L, Nusair M *Can. J. Phys.* **58** 1200 (1980)
- Becke A D *Phys. Rev. A* **38** 3098 (1988)
- Perdew J P *Phys. Rev. B* **33** 8822 (1986)
- Becke A D *J. Chem. Phys.* **98** 1372 (1993)
- Becke A D, Edgecombe K E J. *Chem. Phys.* **92** 5397 (1990)
- Silvi B, Savin A *Nature* **371** 683 (1994)

57. Burbank R D, Jones G R *J. Am. Chem. Soc.* **96** 43 (1974)
58. Hoyer S, Emmler T, Seppelt K J *Fluorine Chem.* **127** 1415 (2006)
59. Ubbelohde A R *Melting and Crystal Structures* (Oxford: Clarendon Press, 1965) [Уббелоде А *Плавление и кристаллическая структура* (М.: Мир, 1969)]
60. Берсукер И Б, Вехтер Б Г, Огурцов И Я *УФН* **116** 605 (1975) [Bersuker I B, Vekhter B J, Ogurtsov I Ya *Sov. Phys. Usp.* **18** 569 (1975)]
61. Берсукер И Б *Эффект Яна–Теллера и вибронные взаимодействия в современной химии* (М.: Наука, 1987)
62. Кимбалл Дж, в сб. *Полупроводниковые вещества. Вопросы химической связи* (Пер. под ред. В П Жузе) (М.: ИЛ, 1960)
63. Chusid O et al. *Adv. Mater.* **15** 627 (2003)
64. Nunes R W, Mazin I I, Singh D J *Phys. Rev. B* **59** 7969 (1999)
65. Ball Ph *Nature News* (2003), doi:10.1038/news030414-14
66. Aurbach D et al. *Nature* **407** 724 (2000)
67. Aurbach D et al. *J. Power Sources* **97**–**98** 28 (2001)
68. Aurbach D et al. *Chem. Record* **3** 61 (2003)
69. Lancry E et al. *Chem. Mater.* **16** 2832 (2004)
70. Levi E et al. *Chem. Mater.* **18** 3705 (2006)
71. Levi M D et al. *Solid State Ionics* **176** 1695 (2005)
72. Levi E et al. *Chem. Mater.* **18** 5492 (2006)
73. Levi E et al. *Inorg. Chem.* **48** 1975 (2008)
74. Champin B, Mobian P, Sauvage J-P *Chem. Soc. Rev.* **36** 358 (2007)
75. Габуда С П, Лундин А Г *Внутренняя подвижность в твердом теле* (Новосибирск: Наука, 1986)
76. Икорский В Н и др. *Журн. структ. хим.* **27** (6) 64 (1986)
77. Bader R F W *Atoms in Molecules: A Quantum Theory* (Oxford: Clarendon Press, 1990) [Бейдер Р *Атомы в молекулах. Квантовая теория* (М.: Мир, 2001)]
78. Schwinger J *Phys. Rev.* **82** 914 (1951)
79. Ortiz J C, Bo Jané C, XAIM Program. Departament de Química Física i Inorganica, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona, Spain, 2009, <http://www.quimica.urv.es/XAIM/>
80. Kubatkin S et al. *Nature* **425** 698 (2003)
81. Danilov A et al. *Nano Lett.* **8** 1 (2008)
82. Лихтенштейн Г И *Многоядерные окислительно-восстановительные металлоферменты* (М.: Наука, 1979)
83. Likhentshtein G I *Chemical Physics of Redox Metalloenzyme Catalysis* (Heidelberg: Springer, 1987)
84. Fedorov V E et al., in *Proc. of the 33rd Intern. Conv. MIPRO (Microelectronics, Electronics and Electronic Technology. MEET Grid and Visualizations Systems, GVS)* (Eds P Biljanovic, K Skala) (Opatija, Croatia, 2010) p. 29

NMR in Van Vleck magnets and intermolecular interactions in molecular crystals and Chevrel phases

S.P. Gabuda, S.G. Kozlova

*A.V. Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
prosp. Akad. Lavrent'eva 3, 630090 Novosibirsk, Russian Federation
Tel. (7-393) 330-75 31. Fax (7-393) 330-94 89*

E-mail: gabuda@niic.nsc.ru, sgk@niic.nsc.ru

A.G. Lundin

*Siberian State Technological University,
prosp. Mira 82, 660049 Krasnoyarsk, Russian Federation
Tel. (7-391) 227-39 25. Fax (7-391) 227-23 73
E-mail: arlund@rol.ru*

Aspects of orbital paramagnetism and intermolecular interactions are discussed in relation to compounds containing octahedral MF_6 molecules (M —transition metal) and Chevrel phase cubooctahedron systems M_6X_8 . The 100th anniversary of the birth of Professor S.A. Altshuler, a pioneer in the use of NMR for studying Van Vleck magnetism, is a motivation for this review.

PACS numbers: 31.15.E –, 75.20.-g, 82.56.-b

DOI: 10.3367/UFNr.0181.201105d.0521

Bibliography — 84 references

Received 31 May 2010, revised 20 February 2010

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **181** (5) 521–541 (2011)

Physics – Uspekhi **54** (5) (2011)