

С 3428

ФТТ, 1967, т. 9, в. 5,
с. 1410-1413

13/18

С-133

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

P-2900



Б. Савицка, Е. Савицки, А.З. Хрынкевич

ЭФФЕКТ МЕССБАУЭРА
В КОВАЛЕНТНЫХ КОМПЛЕКСАХ ЖЕЛЕЗА
ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

ЛАБОРАТОРИЯ НЕЙТРОННОЙ ФИЗИКИ

1966

P - 2800

Б. Савицка, Е. Савицки, А.З. Хрынкевич

ЭФФЕКТ МЕССБАУЭРА
В КОВАЛЕНТНЫХ КОМПЛЕКСАХ ЖЕЛЕЗА
ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Направлено в "Физику твердого тела"

УУУ / 1 / 19.

Ученый секретарь
Института физики твердого тела
Академии наук СССР
И. П. БУДУГАЛОВ

В работе описываются результаты измерений, выполненных с помощью эффекта Мессбауэра при низких температурах в комплексных соединениях типа ферроцианидов $M_e [Fe(CN)_6]_2 \cdot 3H_2O$ (рис. 1). Исследовались образцы с различными металлами M_e : Mn, Ni, Cu, Zn и Cd.

Особенностью ковалентного комплекса $Fe(CN)_6$, который образуется в результате сильной химической связи между лигандами CN^- и центральным ионом Fe^{3+} , является спин иона железа ($s = 1/2$), малый по сравнению со спином $s = 5/2$, наблюдаемым в большинстве соединений трехвалентного железа. Низкоспиновая конфигурация переходных металлов в ковалентных комплексах объясняется^{/1/} в рамках модели кристаллического поля спариванием $3d$ -электронов металла в сильном электрическом поле цианидов CN^- . В электрическом поле кубической симметрии октаэдрически расположенных лигандов уровень $3d$ свободного иона расщепляется на триплет t_{2g} (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) и дублет e_g ($d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$). В случае лигандов CN^- это расщепление сильнее обменного взаимодействия электронов, вследствие чего на низлежащем триплете образуются пары электронов с противоположной ориентацией спинов. Таким образом, ион Fe^{3+} в комплексе $Fe(CN)_6$ обладает низкоспиновой конфигурацией $3d$ оболочки ($t_{2g}^5, s = 1/2$) в отличие от высокоспиновой конфигурации ($t_{2g}^4 e_g^2, s = 5/2$).

Измерения химических сдвигов и квадрупольных расщеплений с помощью эффекта Мессбауэра дают информацию об электронной структуре ковалентных комплексов^{/2-4/}. Согласно измерениям магнитной восприимчивости^{/5,6/} некоторые ферроцианиды обладают при низких температурах ферромагнитными свойствами. Можно было ожидать, что до сих пор экспериментально не наблюдалось наличия эффективных магнитных полей на ядрах железа в комплексах. Расширение мессбауэровских исследований на ферромагнитную фазу ковалентных комплексов было интересным с точки зрения их электронной структуры, а также теории происхождения внутренних эффективных магнитных полей.

Измерения мессбауэровских спектров были выполнены на электромеханической установке с синусоидальным режимом движения. Источником $14,4$ кэВ гамма-квантов

служил Co^{57} в матрице металлического хрома. Низкотемпературные измерения производились в металлическом кристате, который обеспечивал однородную температуру поглотителей с точностью $\pm 0,3^\circ K$ в диапазоне температур от $4,2^\circ K$ до $30^\circ K$. Температура измерялась германевым термометром сопротивления.

Полученные нами при температуре $4,2^\circ K$ мессбауэровские спектры ферроцианидов марганца, меди и никеля обладают зеемановской структурой (рис. 2), что свидетельствует о наличии эффективных магнитных полей на ядрах железа, а также о магнитном упорядочении комплексных ионов.

Температуры Кюри T_c определялись измерением пропускания $14,4$ кэв гамма-квантов в зависимости от температуры при нулевой скорости источника. Как видно из рис. 3, с увеличением температуры и приближением к точке Кюри пропускание уменьшалось и выше этой точки становилось постоянным.

В таблице 1 сопоставлены результаты наших измерений T_c с результатами Гольдена и др.^{/5/} и Бозорта и др.^{/6/}. Причины расхождений не ясны и могут быть связаны, например, с различным, не вполне стехиометрическим содержанием воды в исследованных соединениях.

Величины магнитных полей, указанные в таблице, определялись из расстояния крайних пиков в спектрах. В ферроцианидах цинка и кадмия при температуре $4,2^\circ K$ не наблюдалось магнитного расщепления, что, по-видимому, связано с диамагнетизмом ионов Zn^{2+} и Cd^{2+} . В таблице 1 указаны значения квадрупольных взаимодействий Δ_c для этих образцов при температуре $4,2^\circ K$, а для остальных - при температурах немного выше температур Кюри.

Наличие градиента электрического поля на ядре иона в ковалентном комплексе $Fe(CN)_6$ легко объясняется в рамках модели кристаллического поля присутствием электронной дырки в t_{2g} -оболочке уровня $3d$. При искажении кубической симметрии октаэдрического комплекса ионами металла и молекулами воды, расположенными статистическим образом в междуузлиях решетки, вырождение триплета снимается, и заселение орбиталей d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} зависит от их энергетических расстояний и от температуры. Экспериментально Δ_c очень сильно зависит от температуры в пределах $300-100^\circ K$ (рис. 4), при понижении температуры, когда наступает заселение электронной дырки самого высокого уровня триплета t_{2g} , Δ_c становится постоянным.

Интерпретация величин эффективных магнитных полей, наблюдаемых в железцианидах, более сложная. Теория происхождения магнитных полей на ядрах, развитая Ватсоном и Фрименом^{/7,8/}, основывалась на расчетах электронных волновых функций свободных ионов. Согласно этой теории основным механизмом возникновения H_e на ядрах железа является контактное взаимодействие ядра с электронами внутренних

оболочек, которые поляризуются в результате обменного взаимодействия с неспаренными электронами $3d$. Эта теория хорошо объясняет величины H_e порядка $500 \div 550$ кэ, наблюдаемые для ионов Fe^{3+} с высокоспиновой конфигурацией $S = 5/2$. Соответственно значение эффективного поля от одного неспаренного спина в $3d$ -оболочке, как в случае комплекса $Fe(CN)_6$, можно ожидать равным около $100 \div 110$ кэ, что значительно меньше наблюдаемых нами полей ($200 \div 270$ кэ).

Такое расхождение, по-видимому, связано со значительным изменением радиальных волновых функций $3d$ -оболочки иона в комплексе по сравнению с функциями для свободного иона. Метод молекулярных орбиталей объясняет делокализацию $3d$ -электронов при помощи связей между орбиталями металла и лигандов^{/9,10/}. В результате датиной связи за счет пар электронов металла и орбиталей лигандов $3d$ -электроны перемещаются в сторону лигандов, и, как показали Шульман и Сугано^{/10/}, эффективное число $3d$ -электронов у иона Fe^{3+} в комплексе $Fe(CN)_6$ падает до $4,35$. Согласно расчетам Ватсона и Фримена^{/7/} с увеличением радиуса $3d$ -оболочки, т.е. уменьшением плотности $3d$ -электронов, контактное взаимодействие, а следовательно, и эффективное поле H_e растет.

В свете нашей интерпретации большие величины магнитных полей на ядрах железа в комплексах подтверждают (так же как и малые изомерные сдвиги^{/4,10/}) роль датиной связи в соединениях этого типа.

В ближайшее время авторы собираются приступить к более тщательному изучению природы эффективных магнитных полей в ковалентных комплексах.

В заключение авторы желают выразить глубокую благодарность профессору Ф.Л. Шапиро за постоянный интерес к работе, Ю.М. Остаевичу за помощь и ценные дискуссии, а также доктору Й. Ейсымонту из Института химии Ягеллонского университета за изготовление образцов.

Т а б л и ц а 1
Значения температур Кюри T_c , эффективных магнитных полей H_e и квадрупольных расщеплений Δ_c в ферроцианидах

Me	T_c ($^\circ K$)		H_e (кэ)	Δ_c (мм/сек)
	(5)	(6)		
Mn	2	11	$15,8 \pm 0,5$	$0,95 \pm 0,02$
Ca	11	16	$16,2 \pm 0,5$	$0,81 \pm 0,02$
Ni	19	27	$18,9 \pm 0,7$	$0,97 \pm 0,02$
Zn	-	-	-	$< 0,30$
Cd	-	-	-	$0,94 \pm 0,02$

Л и т е р а т у р а

1. L. Orgel. Introduction to Transition Metal Chemistry, Methuen, London, 1960 .
2. W. Kerler, W. Neuwirth. *Zs. f. Phys.*, 187, 176 (1962).
3. A.Z. Hryniewicz, H. Lizurej, J. Sawicki, T. Senkowski. *The Theory and Structure of Complex Compounds, Proceedings of the Symposium held at Wroclaw - 1962*, Pergamon Press-Oxford, WNT-Warszawa, 409 , 1964 .
4. J. Danon. Technical Report No 50, IAEA, Vienna, 89, 1966 .
5. A.N. Holden, B.T. Matthias, P.W. Anderson, H.W. Lewis, *Phys. Rev.*, 102, 1463 (1956).
6. R.M. Bozorth, H.J. Williams, D.E. Walsh. *Phys. Rev.*, 103, 572 (1956).
7. R.E. Watson, A.J. Freeman. *Phys. Rev.*, 123, 2027 (1961).
8. A.J. Freeman, R.E. Watson. *Magnetism*, vol. 11 A, Academic Press, New York, 167 , 1965 .
9. C.J. Ballhausen, H.B. Gray. *Molecular Orbitals Theory, Frontiers of Chemistry*, Benjamin, New York, 1965 .
10. R.G. Shulman, S. Sugano. *J. Chem. Phys.*, 42, 39 (1965).

Рукопись поступила в издательский отдел
18 августа 1966 г.

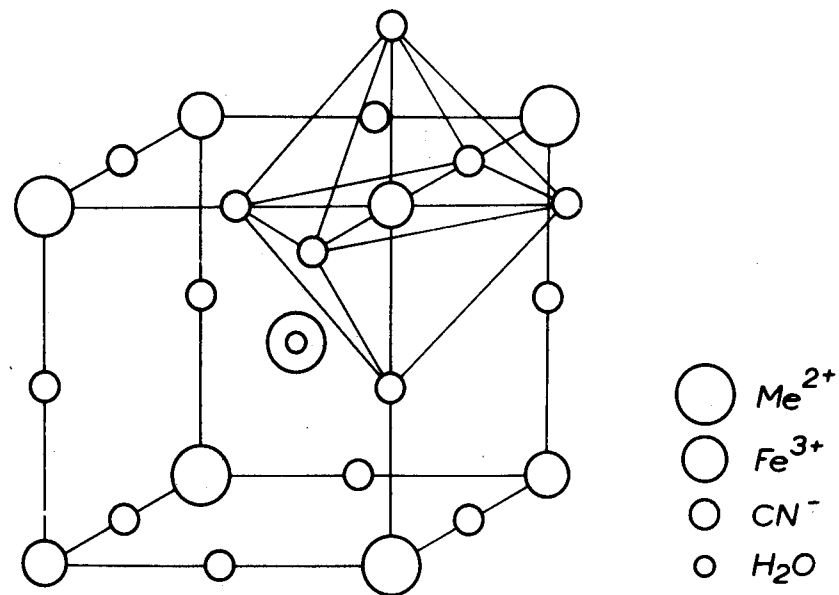


Рис. 1. Схема элементарной ячейки ферроцианидов.

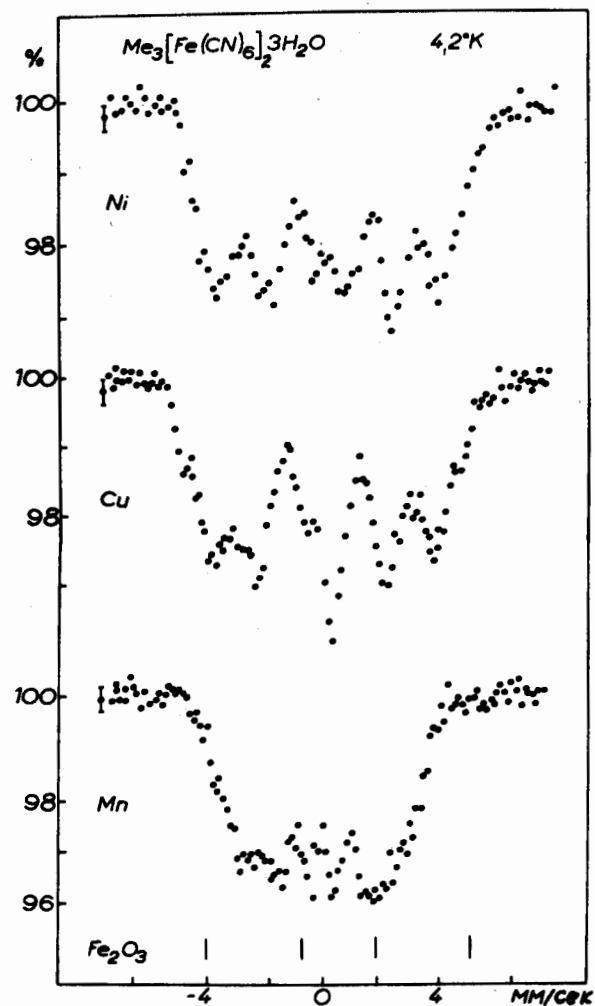


Рис. 2. Мессбауэровские спектры: ферроцианидов никеля, меди и марганца при температуре 4,2°K. Указаны положения пиков калибровочного спектра Fe_2O_3 .

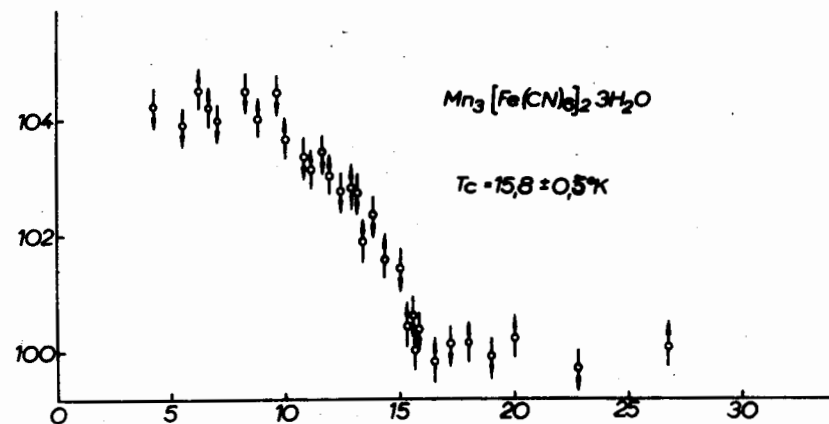


Рис. 3. Пропускание γ -квантов с энергией 14,4 кэв при нулевой скорости источника в зависимости от температуры. Стрелки вверх обозначают измерения при понижаемой температуре, стрелки вниз - измерения при повышаемой температуре.

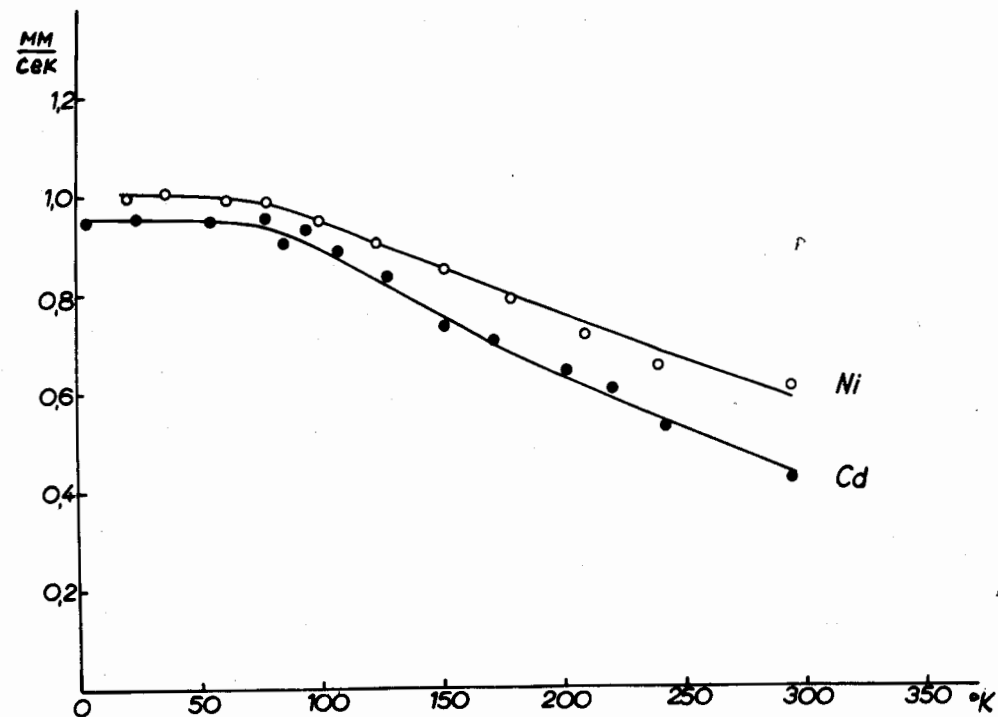


Рис. 4. Температурная зависимость квадрупольного расщепления Δ в $Ni_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 3H_2O$ и $Cd_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 3H_2O$.