

## ОБЗОРЫ

УДК 538.915

Посвящается 80-летию профессора С.П. Габуды

РЕЛЯТИВИСТСКИЕ ЭФФЕКТЫ В ОКСИДАХ И ГАЛОГЕНИДАХ  
ПЕРЕХОДНЫХ И ПОСТПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

С.Г. Козлова, М.Р. Рыжиков, В.А. Слепков

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*

E-mail: sgk@niic.nsc.ru

*Статья поступила 9 сентября 2015 г.*

В обзоре представлены экспериментальные и теоретические данные по релятивистским эффектам в твердых телах, которые были предметом исследования С.П. Габуды. Рассмотрены координационные и кластерные соединения. Представлены уникальные данные, полученные методами ядерного магнитного резонанса, колебательной спектроскопии, магнетохимии и др. Обсуждаются возможности существования полиморфных фазовых переходов, эффект Яна—Теллера, межмолекулярные взаимодействия и другие эффекты, обусловленные особенностями строения релятивистских волновых функций.

DOI: 10.15372/JSC20160202

**Ключевые слова:** релятивистские эффекты, электронное строение, полиморфизм, магнетизм, стереохимически активные неподеленные электронные пары.

## ВВЕДЕНИЕ

Наиболее важным для химии релятивистским эффектом является электронный спин, существование которого было обосновано в рамках релятивистской квантовой теории Дирака [ 1—3 ]. Различают следующие релятивистские эффекты: а) скалярный релятивистский эффект, связанный с конечным значением отношения скорости электрона в атомах к скорости света ( $v/c_0$ ) — mass-velocity term; б) скалярный релятивистский эффект, связанный с "дрожательным движением" электрона — Zitterbewegung или эффект Дарвина — Darwin term [ 4 ]; в) спин-орбитальное взаимодействие — эффект от взаимодействия магнитного момента электрона с магнитным полем, сгенерированным его собственным орбитальным движением — spin-orbit term; г) релятивистские эффекты, обусловленные аннигиляцией частиц/античастиц — флуктуации физического вакуума.

В настоящее время разработка мощных компьютерных методов самосогласованного расчета вкладов электронных кулоновских и обменных взаимодействий в многоэлектронных атомах дала возможность учитывать релятивистские эффекты во взаимодействиях различных веществ и материалов [ 5 ].

**Влияние скорости электронов на их массу.** Скорости электронов в атомах велики, особенно вблизи атомных ядер, где они могут достигать околосветовых скоростей. Результатом этого является релятивистское увеличение массы электронов. Поскольку боровский радиус атома обратно пропорционален массе электрона, то прямым следствием релятивистского увеличения массы является некоторое уменьшение размеров атомов. Параметры релятивистского сжатия атомов получены в [ 6 ] в рамках расчетов реальных многоэлектронных атомов Периодической системы элементов (от  $Z = 1$  до 120). Расчет проводили методом Дирак—Фока, являющимся

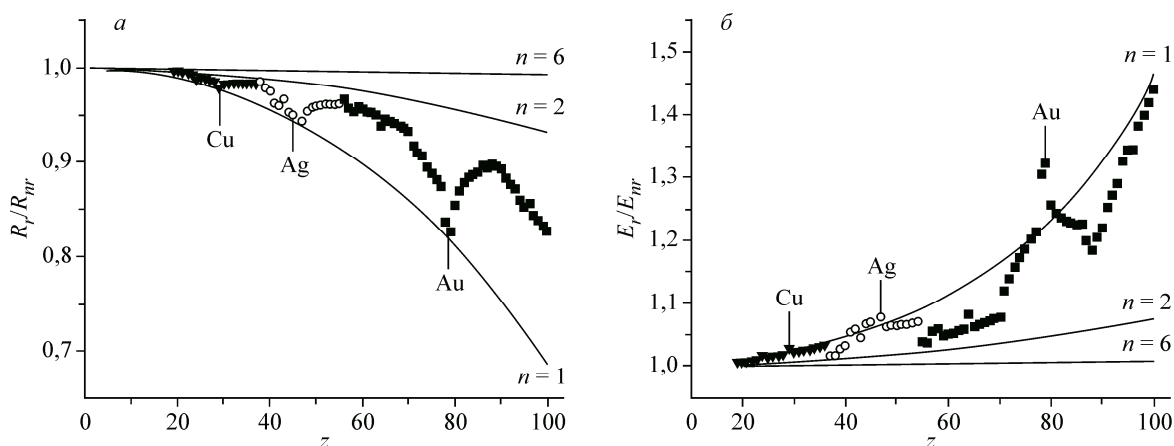


Рис. 1. Сплошные кривые представляют отношения  $R_r/R_{nr}$  релятивистского радиуса  $R_r$  к нерелятивистскому  $R_{nr}$ , рассчитанные для водородоподобных атомов с атомными номерами от  $Z=1$  до 100 по модели Бора—Зоммерфельда при значениях главного квантового числа  $n=1, 2$  и  $6$ . Точки — рассчитанная зависимость  $R_r/R_{nr}$  для реальных многоэлектронных атомов для  $4s$  ( $\blacktriangledown$ ),  $5s$  ( $\circ$ ) и  $6s$  ( $\blacksquare$ ) электронов (а). Сплошные кривые представляют отношения  $E_r/E_{nr}$ , рассчитанные по модели Бора—Зоммерфельда при значениях главного квантового числа  $n=1, 2$  и  $6$ . Точки — рассчитанная зависимость  $E_r/E_{nr}$  для реальных многоэлектронных атомов, представляющая отношение дирак-фоковских  $E_r$  к нерелятивистским хартри-фоковским энергиям  $E_{nr}$  для  $4s$  ( $\blacktriangledown$ ),  $5s$  ( $\circ$ ) и  $6s$  ( $\blacksquare$ ) термов (б)

модификацией традиционного метода Хартри—Фока с использованием релятивистских четырехкомпонентных волновых функций Дирака [ 7 ].

На рис. 1, а представлены результаты расчетов отношения  $R_r/R_{nr}(Z)$  релятивистских орбитальных радиусов  $R_r$  к нерелятивистским  $R_{nr}$  в зависимости от атомного номера  $Z$ , вычисленных методом Хартри—Фока. Для калия ( $Z=19$ ) эффект сжатия составляет  $\sim 1\%$ . По мере дальнейшего увеличения  $Z$  релятивистский эффект сжатия прогрессивно нарастает, претерпевая аномалии в окрестностях Cu ( $Z=29$ ), Ag ( $Z=47$ ) и Au ( $Z=79$ ). Максимальные значения эффекта сжатия  $\sim 15\%$  достигаются для атомов в окрестностях Au, откуда следует, что высокая плотность платины, золота и ртути на  $\sim 15\%$  обусловлена релятивистским эффектом сжатия.

С эффектом релятивистского сжатия атомов также связано релятивистское понижение энергии  $ns$ -уровней относительно расчетных нерелятивистских значений. На рис. 1, б представлены кривые зависимостей  $E_r/E_{nr}$  для  $n=1, 2$  и  $6$  в сопоставлении с результатами точных дирак-фоковских расчетов для термов  $4s, 5s$  и  $6s$  ( $n=4, 5, 6$ ) реальных многоэлектронных атомов [ 6 ]. Дирак-фоковские расчеты выявляют эффект понижения энергии для внешних (валентных) электронов многоэлектронных атомов, причем относительная величина понижения составляет (%) 2—4 для  $4s$ -, 3—8 для  $5s$ - и 5—50 для  $6s$ -уровней самых тяжелых элементов. Более подробный анализ проявления релятивистских эффектов в структурной химии можно найти в работах [ 8—15 ].

**Эффект Дарвина.** Если спин электрона направлен по направлению его движения, то частица движется как правый винт (волновая функция  $\phi$ ); если же спин направлен в противоположном направлении его движения, то частица движется как левый винт (волновая функция  $\psi$ ), и происходят переходы между состояниями с волновыми функциями  $\phi$  и  $\psi$ , т.е. "дрожание". Вклад в релятивистский гамильтониан взаимодействия за счет эффекта Дарвина представляет некоторую поправку к электронно-ядерному взаимодействию [ 16 ].

**Спин-орбитальное взаимодействие.** Для атомов с большими значениями  $Z$  квантуется суммарный орбитальный момент или квантовое число, равное  $j=|l \pm s|$ , где  $s=\pm 1/2$  и  $l$  — азимутальное квантовое число, принимающее значения 0, 1, 2 и 3 для электронов  $s, p, d$  и  $f$ . В частности,  $np$ -уровни в релятивистском приближении расщепляются на пары термов:  $np_{1/2}$  (однократно вырожденные) и  $np_{3/2}$  (дважды вырожденные). Величины расщеплений  $\Delta^{co}$  или

Т а б л и ц а 1  
Константы спин-орбитальной связи ( $\Delta^{\text{co}}$ , кДж/моль) для элементов 14 группы таблицы Менделеева

Элемент	C	Si	Ge	Sn	Pb
$\Delta^{\text{co}}$	1	3	17	41	133

константы спин-орбитальной связи резко возрастают с увеличением атомного номера. Например, для элементов 14 группы Периодической системы константы спин-орбитальной связи представлены в табл. 1.

Таким образом, влияние релятивистских поправок на свойства элементов не только приводит к релятивистскому сжатию и понижению энергии *ns*-оболочек, но и к спин-орбитальному расщеплению термов, относящихся к оболочкам *p*, *d* и *f* [ 8—12 ]. На рис. 2 представлена диаграмма расположения наиболее высоколежащих уровней энергии атома свинца по данным нерелятивистских (хартри-фоковских) и релятивистских (дирак-фоковских) вычислений. Показан характер снятия вырождения уровня  $6p_{3/2}$  под влиянием кристаллических полей вытянутого и сжатого октаэдров. Принципиальная возможность подобного снятия вырождения связана с различным характером пространственного распределения электронной плотности для трех релятивистских орбиталей  $6p_{1/2}$ ,  $6p_{3/2} (m = 1/2)$  и  $6p_{3/2} (m = 3/2)$ , где *m* — квантовое число для суммарного орбитального момента *j*, что резко отличает их от трех эквивалентных нерелятивистских орбиталей  $p_x$ ,  $p_y$  и  $p_z$  [ 14, 15 ].

**Пространственное распределение дираковских волновых функций.** Функции углового распределения электронной плотности для релятивистских орбиталей  $6s_{1/2}$  и  $6p_{1/2}$  можно выяснить, если воспользоваться дираковскими одноэлектронными спинорными волновыми функциями  $\Psi^* = [\Psi_1^*, \Psi_2^*, \Psi_3^*, \Psi_4^*]$ , где  $\Psi_i^*$  — комплексно-сопряженные компоненты четырех векторных дираковских функций, радиальные части которых представлены в табл. 2 и угловые

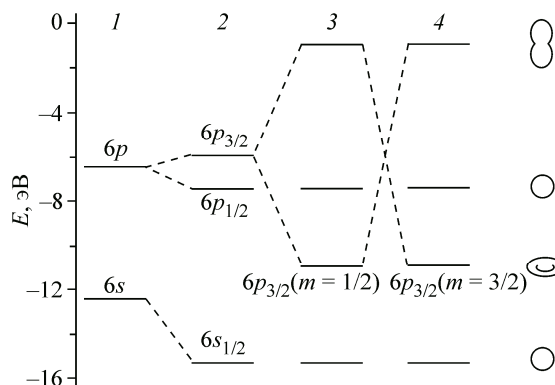


Рис. 2. Схема уровней атома Pb: нерелятивистские расчеты (1); данные дирак-фоковского расчета (2); расщепление вырожденного  $6p_{3/2}$ -уровня в кристаллическом поле сплюснутого октаэдра (3); то же для вытянутого октаэдра (4). Справа — схематическое представление пространственных распределений электронной плотности релятивистских функций  $s_{1/2}$ ,  $p_{3/2} (m = 3/2)$ ,  $p_{1/2}$ ,  $p_{3/2} (m = 1/2)$

Т а б л и ц а 2

Угловые части атомных орбиталей Дирака  $s_{1/2}$ ,  $p_{1/2}$  и  $p_{3/2}$ .  
Радиальные части собственных волновых функций атомов включены в  $g(r)$  и  $f(r)$   
 $f(r)$  — малые компоненты четырехкомпонентных функций,  
пропорциональные  $\alpha Z$ , где  $\alpha = 1/137$  — постоянная тонкой структуры

$s_{1/2}, m = +1/2$	$s_{1/2}, m = -1/2$	$p_{3/2}, m = +3/2$	$p_{3/2}, m = -3/2$
$g(r)$	0	$g(r) \sin\theta e^{i\varphi}$	0
0	$g(r)$	0	$g(r) \sin\theta e^{-i\varphi}$
$if(r) \cos\theta$	$if(r) \sin\theta e^{-i\varphi}$	$if(r) \sin\theta \cos\theta e^{i\varphi}$	$if(r) \sin^2\theta e^{-i2\varphi}$
$if(r) \sin\theta e^{i\varphi}$	$-if(r) \cos\theta$	$if(r) \sin^2\theta e^{i2\varphi}$	$-if(r) \sin\theta \cos\theta e^{-i\varphi}$
$p_{1/2}, m = +1/2$	$p_{1/2}, m = -1/2$	$p_{3/2}, m = +1/2$	$p_{3/2}, m = -1/2$
$g(r) \cos\theta$	$g(r) \sin\theta e^{-i\varphi}$	$2g(r) \cos\theta$	$g(r) \sin\theta e^{-i\varphi}$
$g(r) \sin\theta e^{i\varphi}$	$-g(r) \cos\theta$	$-g(r) \sin\theta e^{i\varphi}$	$2g(r) \cos\theta$
$if(r)$	0	$if(r) (\cos^2\theta - 1/3)$	$if(r) \sin\theta \cos\theta e^{-i\varphi}$
0	$if(r)$	$if(r) \sin\theta \cos\theta e^{i\varphi}$	$-if(r) (\cos^2\theta - 1/3)$

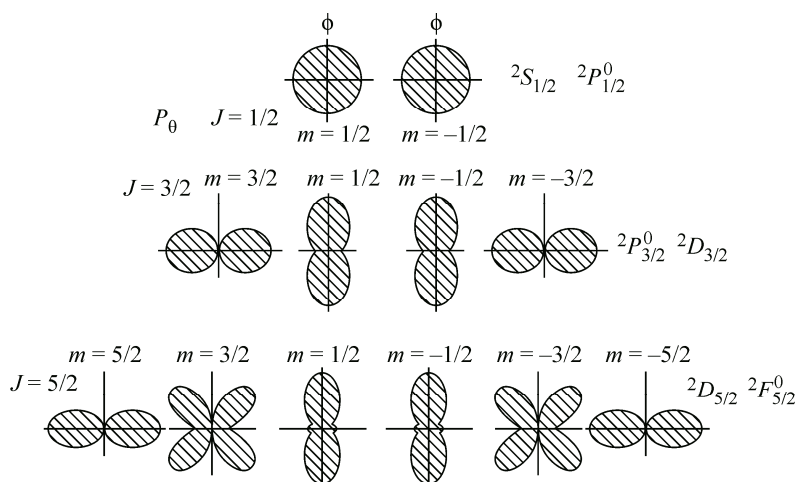


Рис. 3. Угловые части  $P_\theta$  распределения релятивистских функций при учете спин-орбитального взаимодействия [ 7 ]

части на рис. 3. В этом случае пространственное распределение электронной плотности рассчитывается по правилу:

$$\rho = \Psi^* \Psi = [\psi_1^* \psi_1 + \psi_2^* \psi_2 + \psi_3^* \psi_3 + \psi_4^* \psi_4].$$

На рис. 2 и 3 схематически показан вид трех основных типов пространственных распределений электронной плотности: сферически-изотропные распределения для  $6s_{1/2}$  и  $6p_{1/2}$ , гантелеобразное распределение для  $6p_{3/2}$  ( $m = 1/2$ ), напоминающее сильно размытую нерелятивистскую  $p_z$ -орбиталь "косточку", и квазиторроидальное распределение для  $6p_{3/2}$  ( $m = 3/2$ ), напоминающее "плюшку" и не имеющее аналогов среди нерелятивистских  $p$ -орбиталей. Заметим также, что эффект релятивистского сжатия проявляется только в уменьшении орбитальных радиусов орбиталей  $ns_{1/2}$  и  $np_{1/2}$ . Для  $np_{3/2}$  и для всех других орбиталей, относящихся к состояниям с внутренним квантовым числом  $j \geq 3/2$ , релятивистские эффекты приводят к увеличению орбитальных радиусов (релятивистское расширение орбиталей) [ 7 ].

**Флуктуации физического вакуума.** В электродинамике Максвелла—Дирака физический вакуум состоит из виртуальных частиц и античастиц — электронов и позитронов, бозонов и антибозонов, время жизни которых определяется согласно принципу неопределенности Гейзенберга:  $\Delta t \leq \hbar/\Delta E$ , где  $\hbar$  — постоянная Планка;  $\Delta E$  — неопределенность в энергетических уровнях частиц. Поскольку не существует запретов на длительность их существования, то виртуальное существование физического вакуума характеризуется "флуктуацией". Физический вакуум не наблюдаем при помощи макроскопических приборов, но объективное существование физического вакуума допускается через косвенные эмпирические данные, например, в эффекте Лэмба. Флуктуации заставляют "дрожать" электрон, движущийся в атоме. В результате энергетические уровни атома слегка сдвигаются по сравнению со значением, вычисленным без учета дрожания. С флуктуациями вакуума связывают также эффект Казимира, поляризацию вакуума, излучение Хогинга, силы Ван-дер-Ваальса и др.

В настоящем обзоре мы приведем некоторые примеры релятивистских эффектов в оксидах, фторидах и галогенидах переходных и постпереходных металлов, которые были предметом исследования С.П. Габуды.

#### СПИН-ОРБИТАЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В $RtF_6$ И РОДСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Молекулы  $RtF_6$  в твердой фазе характеризуются почти правильным октаэдрическим строением, с малыми отклонениями от идеальной ( $O_h$ ) структуры, как и большинство других гексафторидов (табл. 3) [ 17, 18 ]. Это подтверждает также низкотемпературный спектр ЯМР  $^{19}F$  в  $RtF_6$  [ 19 ], форма которого соответствует аксиальному тензору магнитного экранирования,

как и в других гексафторидах (рис. 4, 5). В то же время аналогичный гексафторид PdF<sub>6</sub> не известен, а для изоэлектронных анионов [RuF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> в соединениях M<sub>2</sub>RuF<sub>6</sub> (M = K, Rb, Cs) известно, что они характеризуются сильным тетрагональным искажением ян—теллеровского типа [20]. Можно предположить, что неустойчивость гипотетической молекулы PdF<sub>6</sub> обусловлена вибранными эффектами [21], но тогда не ясен механизм подавления

вибранный неустойчивости для молекул PtF<sub>6</sub> и изоэлектронных анионов [IrF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> и [OsF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> в комплексных соединениях типа M<sub>2</sub>OsF<sub>6</sub> и M'IrF<sub>6</sub> (M = K, Rb, Cs) [22].

**Качественное объяснение "подавления" эффекта Яна—Теллера в PtF<sub>6</sub>.** Объяснение эффекта "подавления" вибранный неустойчивости Яна—Теллера в PtF<sub>6</sub> основано на качественном понимании влияния кристаллического поля на 5d-уровни иона платины (схема 1). Если не учитывать спин-орбитальное взаимодействие, то квантово-химическое решение предполагает иска-

Т а б л и ц а 3

Длины связей M—F (Å) в MF<sub>6</sub>.  
Номером помечены неэквивалентные атомы фтора в соответствующих структурах

Соединение	M—F1	M—F2(×2)	M—F3	M—F4(×2)
MoF <sub>6</sub>	1,8201	1,8147	1,8159	1,8172
WF <sub>6</sub>	1,8264	1,8261	1,8266	1,8263
PtF <sub>6</sub>	1,8496	1,8490	1,8513	1,8482

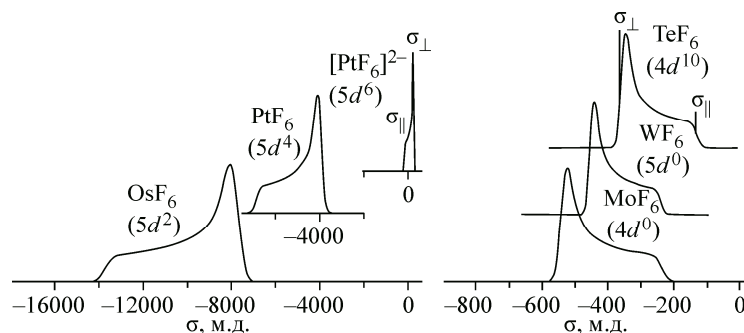


Рис. 4. Спектры ЯМР <sup>19</sup>F в гексафторидах с различными электронными конфигурациями центрального атома металла, но с аксиальным тензором магнитного экранирования

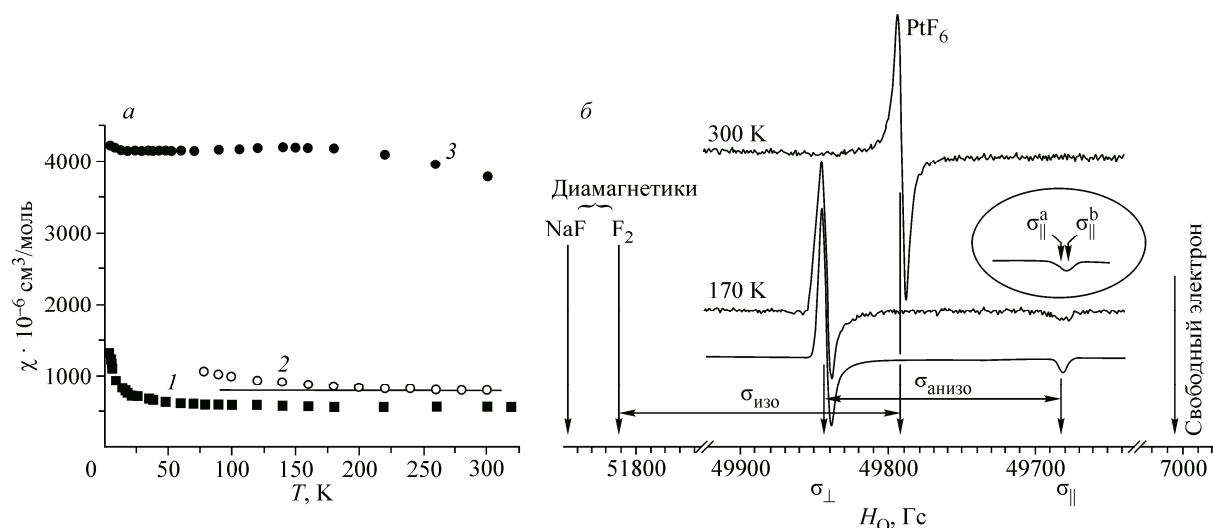


Рис. 5. Зависимости магнитной восприимчивости от температуры: K<sub>2</sub>OsF<sub>6</sub> (1), K<sub>2</sub>IrF<sub>6</sub> (2), K<sub>2</sub>RuF<sub>6</sub> (3), PtF<sub>6</sub> — прямая линия при значениях χ = 812 · 10<sup>-6</sup> см<sup>3</sup>/моль (а). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F в PtF<sub>6</sub> при разных температурах. На врезке: интерпретация причины "размытия" вблизи σ<sub>||</sub> как результат суперпозиции двух линий от двух слегка неэквивалентных позиций атомов фтора (см. табл. 3) (б)

Нерелятивистский базис эффект Яна-Теллера		Релятивистский базис эффект Яна-Теллера отсутствует	
$O_h$		$D_{2h}$	
← спонтанно →			
$e_g$		$a_1 + b_{1g}$	
$t_{2g}$		$b_2$	
		$e_g$	

Схема 1. Качественное расположение уровней атомных уровней Pt ( $5d^4$ ) без учета спин-орбитального взаимодействия (слева) и с учетом спин-орбитального взаимодействия (справа)

жение октаэдрической  $O_h$  конфигурации молекулы  $\text{PtF}_6$  в конфигурацию с точечной симметрией  $D_{2h}$  с длинами связей  $\text{M}-\text{F}_1(\times 2) = 1,862 \text{ \AA}$  и  $\text{M}-\text{F}_2(\times 4) = 1,781 \text{ \AA}$ . Различие длин связей  $\text{M}-\text{F}$  проявляется в первом знаке после запятой, что не согласуется с экспериментальными данными (см. табл. 3). Если учитывать спин-орбитальное взаимодействие, то волновые функции приобретают другой вид по сравнению с атомными волновыми функциями в нерелятивистском приближении [7]. Кроме этого имеется расщепление атомных уровней за счет спин-орбитального взаимодействия (см. рис. 3), при котором нижний уровень является двукратно вырожденным с четырьмя электронами с полным спином  $S = 0$  (см. схему 1) [23]. Позднее в работе [24] этот эффект подтвердили, но неправильно объяснили магнитные свойства в  $\text{PtF}_6$ , что привело к дискуссии [25].

**Электронное строение  $\text{PtF}_6$  и родственных соединений.** Электронное строение  $\text{PtF}_6$  и родственных соединений, полученное при использовании расчетных методов квантовой химии с учетом спин-орбитального взаимодействия, представлено на рис. 6. Во всех случаях спин-орбитальное взаимодействие приводит к спин-спаренным состояниям комплексов, что согласуется с представленным выше рассмотрением. Однако расщепление между нижней заполненной молекулярной орбиталью и верхней свободной молекулярной орбиталью в  $\text{PdF}_6$  и изоэлектронных ему комплексах на порядок меньше, чем в  $\text{PtF}_6$  и изоэлектронных ей соединениях. Величины расщеплений пограничных молекулярных орбиталей позволяют дать качественное понимание повышенной устойчивости  $\text{PtF}_6$  по сравнению с  $\text{PdF}_6$ , так как чем больше расщепление, тем устойчивее молекула [21, 26].

**Данные магнетохимии.** Электронное строение с учетом спин-орбитального взаимодействия объясняет также большие значения магнитной восприимчивости  $\text{K}_2\text{RuF}_6$  по сравнению с аналогичными значениями  $\text{K}_2\text{OsF}_6$ ,  $\text{K}_2\text{IrF}_6$  и  $\text{PtF}_6$  (см. рис. 5) [23]. Для  $\text{PtF}_6$  значение магнитной восприимчивости  $\chi_p(\text{PtF}_6) = 812 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль}$  в широком интервале температур находится в согласии с ранее измеренным значением [27] и имеет близкое значение к магнитной воспри-

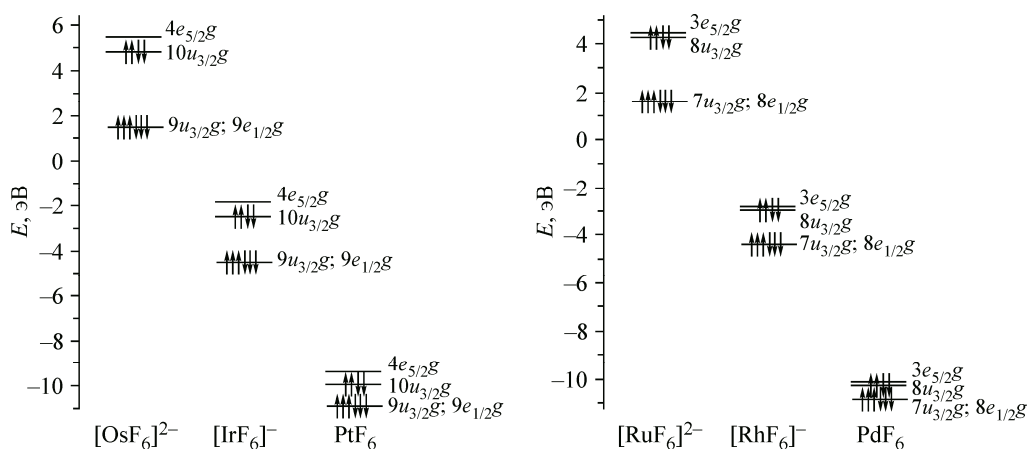


Рис. 6. Расположение электронных уровней молекулярных орбиталей в  $\text{PtF}_6$  и родственных соединениях

имчивости  $K_2OsF_6$  и  $K_2IrF_6$ . Полученные данные свидетельствуют о том, что парамагнитные составляющие магнитных восприимчивостей  $PtF_6$  и изоэлектронных комплексов оказываются независимыми от температуры и соответствуют представлению о ван-флековском парамагнетизме рассматриваемых систем и о спин-спаренном  $5d^4$ -состоянии центральных ионов  $Pt^{6+}$  в гексафториде платины и в изоэлектронных комплексах. Это находится в полном согласии с результатами представленного выше качественного и квантово-химического анализа. Спектры ЯМР  $^{19}F$  в  $PtF_6$  (см. рис. 5) также свидетельствуют о ван-флековском парамагнетизме, так как их положение оказывается между сигналами диамагнитных соединений и сигналами электронного парамагнитного резонанса [28].

**Перенос спиновой плотности в молекулах и межмолекулярное взаимодействие.** Как было сказано выше, в отличие от обычных парамагнетиков, магнитная восприимчивость которых характеризуется зависимостью от температуры по закону Кюри—Вейсса, величина парамагнитной восприимчивости  $PtF_6$  не зависит от температуры (ван-флековский парамагнетизм), и данный факт обусловлен четным числом  $d$ -электронов, размещающихся на невырожденном уровне энергии [25, 29]. Внешнее магнитное поле и индуцируемые внутренние магнитные и электрические поля в твердых телах перемешивают основное и возбужденные состояния иона  $Pt^{6+}$  ( $5d^4$ ) и создают некоторый магнитный момент иона. Другими словами, основное состояние  $5d^4$ -электронов оказывается смешанным, т.е. к основному синглетному состоянию примешивается триплетное состояние  $5d^4$ -электронов ионов  $Pt^{6+}$ . Эффект перемешивания основного и возбужденных состояний в  $PtF_6$  приводит к появлению неспаренной спиновой плотности как на центральном ионе, так и на  $2s$ -уровнях периферийных ионов  $F^-$ . Величину перенесенной спиновой плотности  $f_s$  можно оценить из спектров ЯМР. Для ван-флековского парамагнетика изотропная часть тензора магнитного экранирования  $\sigma_{iso}$  связана с величиной магнитной восприимчивости  $\chi_p$  линейной зависимостью, которая пропорциональна  $f_s$  [30]. Исходя из полученных данных по  $\chi_p$  и  $\sigma_{iso}$  для  $PtF_6$  и изоэлектронных комплексов  $KIrF_6$ ,  $K_2OsF_6$  и  $K_2RuF_6$ , были оценены величины неспаренной электронной плотности  $f_s$  на ядрах ионов  $F^-$  (табл. 4).

Таким образом, в условиях спин-орбитального взаимодействия может существовать некоторая индуцируемая неспаренная электронная плотность (в общем случае и в отсутствии внешнего магнитного поля) как на атомах металла, так и на лигандах. Это, в свою очередь, может привести к наличию дополнительного вклада в межмолекулярные взаимодействия Ван-дер-Ваальса молекул гексафторидов. В частности было замечено, что летучесть молекулярных гексафторокомплексов (и давление паров  $p$  над ними), которая непосредственно определяется энергией межмолекулярного взаимодействия, т.е. работой выхода молекулы из кристалла в газовую фазу, зависит от числа электронов на атомных оболочках центральных атомов. На рис. 7 представлены экспериментальные данные зависимости давления паров гексафторидов переходных и актинидных элементов от степени заселения их

Т а б л и ц а 4

Экспериментальные значения изотропной части тензора экранирования ЯМР  $^{19}F$  ( $\sigma_{iso}$ ), магнитной восприимчивости ( $\chi$ ) и доли неспаренного электрона ( $f_s$ ) на  $2s$ -орбиталях  $F^-$

Соединение	$-\sigma_{iso}$ , м.д.	$\chi \cdot 10^6$ , см <sup>3</sup> /мол	$f_s$ , %
$PtF_6$	4800	812	0,585
$K[IrF_6]$	2390	685	0,346
$K_2[OsF_6]$	1560	538	0,287
$K_2[RuF_6](2F_1)$	6530	4138	0,156
$K_2[RuF_6](4F_2)$	7330		0,175

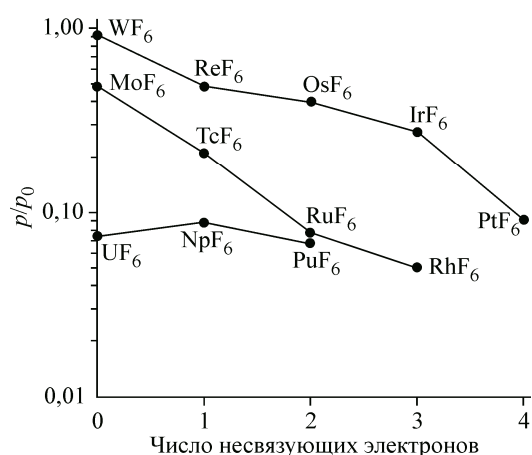


Рис. 7. Данные давления пара над гексафторидными переходными элементами при 288 К,  $p_0 = 1$  атм в зависимости от числа электронов на  $d$ - и  $f$ -оболочках центрального иона

оболочек  $d$  и  $f$  [31]. Эти данные указывают на то, что имеется явная зависимость давления паров от количества  $d$ - и  $f$ -электронов на центральном атоме. Можно полагать, что "перенесенная" электронная плотность на атомах фтора вносит свой определенный вклад в характеристики летучести гексафторидов.

Более подробное описание влияния спин-орбитального взаимодействия в  $\text{PtF}_6$  и родственных соединениях на структурные особенности строения комплексов, на перенос электронной плотности с атомов металла на атомы фтора, а также на межмолекулярные взаимодействия изложено в монографиях и обзорах [13, 15, 26, 28, 32].

### ПОЛИМОРФИЗМ ОКСИДОВ И ФТОРИДОВ АТОМОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Ион  $\text{Tl}^+$  ведет себя как сферический катион с "неактивной" парой  $6s^2$  в  $\text{TlCl}$ ,  $\text{TlBr}$  и  $\text{TlI}$  (структурный тип  $\text{CsCl}$ ) [33]. Халькогениды свинца(II)  $\text{PbS}$ ,  $\text{PbSe}$ ,  $\text{PbTe}$  кристаллизуются в структурном типе  $\text{NaCl}$ , и для них предполагается также "неактивная"  $6s^2$ -пара ионов  $\text{Pb}^{2+}$  [33]. Однако это не так в случае  $\text{TlF}$  и  $\text{PbO}$ , которые существуют в форме двух структурных модификаций с более низкой симметрией (тетрагональная —  $\alpha$  и ромбическая —  $\beta$ ) [34—39], и при обсуждении их структурных свойств используется понятие о "стереоактивных" парах  $6s^2$  [40, 41]. Во всех случаях при нормальных условиях одна из двух форм является метастабильной, но структурный переход между ними сильно затруднен. Устойчивое сосуществование разных полиморфных модификаций может указывать на их полимерную природу, связанную с особенностями взаимодействия *стереохимически активных* электронных пар  $6s^2$ , которые на самом деле характеризуются гибридным характером атомных орбиталей  $6sbp$ .

**Данные XANES спектроскопии.** Подтверждение гибридного характера строения неподеленных электронных пар в  $\text{TlF}$  и  $\text{PbO}$  было получено при исследовании структуры ближнего края рентгеновской абсорбции (XANES) в ряде соединений свинца и таллия [42, 43]. Было проведено исследование  $L_{\text{III}}$ -края поглощения, связанного с переходами электронов из глубокого  $2p_{3/2}$ -уровня ионов таллия и свинца в различных степенях окисления на высоколежащие незаселенные уровни энергии. Для ионов  $\text{Tl}^{3+}(5d^{10}6s^0)$  в  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  и для ионов  $\text{Pb}^{4+}(5d^{10}6s^0)$  в  $\text{PbO}_2$  самым нижним незаполненным уровнем является  $6s_{1/2}$ . Это означает, что ближний  $L_{\text{III}}$ -край рентгеновской абсорбции в этих соединениях будет соответствовать вынужденным переходам электронов из  $2p_{3/2}$ -уровня на незаполненную  $6s_{1/2}$ -орбиталь. Очевидно также, что для ионов  $\text{Tl}^+(5d^{10}6s^2)$  и  $\text{Pb}^{2+}(5d^{10}6s^2)$ , в которых  $6s_{1/2}$ -орбиталь заселена, ближний  $L_{\text{III}}$ -край рентгеновской абсорбции может быть связан только с вынужденными переходами электронов из  $2p_{3/2}$ -уровня на ближайший после заполненной  $6s_{1/2}$ -орбитали пустой уровень  $6p_{1/2}$ . Переход  $2p_{3/2} \rightarrow 6s_{1/2}$  является разрешенным, тогда как переход  $2p_{3/2} \rightarrow 6p_{1/2}$  разрешен только по внутреннему квантовому числу ( $\Delta j = \pm 1$ ), но запрещен по правилу дипольных переходов  $\Delta l = \pm 1$ . Возможно, что причиной снятия данного запрета в рассматриваемых системах является влияние спин-орбитального взаимодействия.

Из рис. 8, *a* и *b* видно, что для  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  и  $\text{PbO}_2$  наблюдаются разрешенные электронные дипольные переходы  $2p_{3/2} \rightarrow 6s_{1/2}$ , а также последующие переходы на более высоколежащие уровни —  $6p_{1/2}$  и т.д. В сульфате таллия  $\text{Tl}_2^+\text{SO}_4$  и в соединении  $\text{Pb}^{2+}\text{FCl}$ , как и ожидалось для соединений со *стереохимически активными*  $6s^2$  парами, при данной энергии не зарегистрировано никаких особенностей в структуре ближнего края рентгеновской абсорбции, поскольку  $6s_{1/2}$ -орбитали ионов  $\text{Tl}^+$  и  $\text{Pb}^{2+}$  заселены. В то же время, как в  $\alpha$ -, так и в  $\beta$ - $\text{PbO}$  при энергии 13,025 кэВ наблюдается рентгеновская абсорбция, соответствующая переходам  $2p_{3/2} \rightarrow 6s_{1/2}$ , при этом ее интенсивность лишь слегка снижена по отношению к интенсивности такого же перехода в  $\text{PbO}_2$ . Данный факт служит качественным, но прямым подтверждением смешанного характера молекулярных орбиталей неподеленных пар  $6s^2$ -электронов как в  $\alpha$ -, так и в  $\beta$ - $\text{PbO}$ .

Для  $\alpha$ - $\text{TlF}$  получено несколько менее четкое проявление существования переходов  $2p_{3/2} \rightarrow 6s_{1/2}$  (см. рис. 8, *a*). Однако явное отличие спектра  $\alpha$ - $\text{TlF}$  от спектра  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$  позволяет связывать это отличие с переходами  $2p_{3/2} \rightarrow 6s_{1/2}$ . Заслуживает внимания также тот факт, что спек-



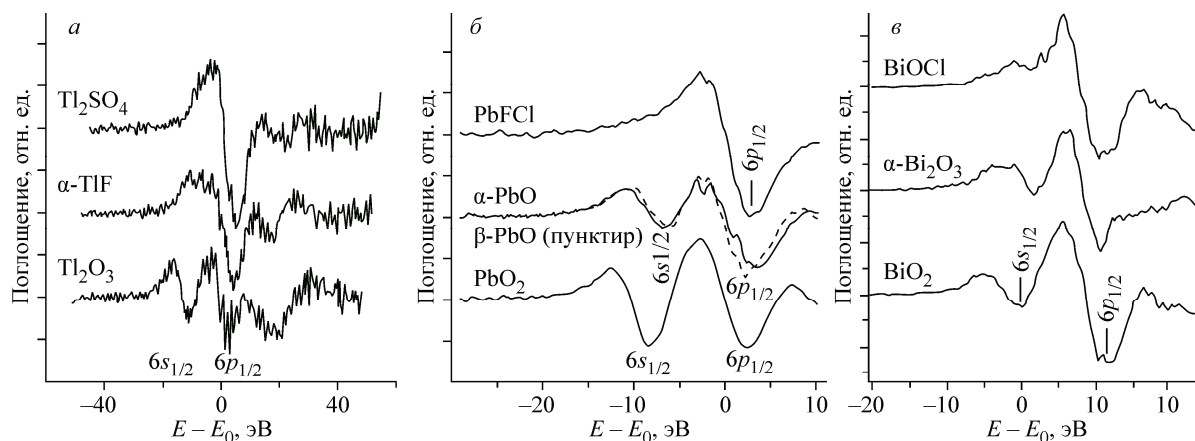


Рис. 8. Вторые производные кривых ближнего края рентгеновского поглощения (XANES-спектры) в соединениях таллия (а,  $E_0(\text{Tl}) = 12,657$  кэВ), свинца (б,  $E_0(\text{Pb}) = 13,034$  кэВ) и висмута (в,  $E_0(\text{Bi}) = 13,418$  кэВ)

ральные полосы переходов  $2p_{3/2} \rightarrow 6s_{1/2}$  для  $\alpha$ -PbO и  $\beta$ -PbO весьма незначительно отличаются друг от друга. Можно предполагать поэтому, что влияние существенных изменений конфигурации координационных полиэдров и вариации расстояний Pb—O в  $\alpha$ -PbO и  $\beta$ -PbO не является решающим фактором, определяющим смешанный характер орбиталей неподеленных пар  $6s^2$ -электронов. Подобные переходы наблюдались также и в других оксидах тяжелых металлов (см. рис. 8, в).

Возникновение аномальной рентгеновской абсорбции и переходов  $2p_{3/2} \rightarrow 6s_{1/2}$  для ионов с электронными конфигурациями  $5d^{10}6s^2$  указывает на существенное изменение электронного строения этих ионов в оксидах, обусловленное, например, образованием химических связей. Однако проводившиеся детальные зонные расчеты подобных связей не обнаружили [44, 45]. Альтернативный механизм изменения электронного строения ионов  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Bi}^{3+}$  может быть связан с конечной вероятностью туннелирования  $6s^2$ -электронов сквозь потенциальный барьер и с формированием виртуального уровня энергии [42].

**Данные  $^{205}\text{Tl}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  ЯМР спектроскопии.** Влияние внешних электронов сферически-симметричных  $ns^2$ -орбиталей на химические сдвиги ЯМР, как правило, является существенным лишь для соединений с заметным вкладом ковалентной составляющей химической связи, что связывается с вкладом  $sp$ -гибридизации в первом приближении (возможен и более высокий характер гибридизации). Из предыдущего изложения следует, что гибридный характер орбиталей неподеленных  $6s^2$ -электронных пар ионов  $\text{Tl}^+$  и  $\text{Pb}^{2+}$  также должен обуславливать вклад и в химические сдвиги ЯМР. Подтверждением этого вывода служат данные  $^{205}\text{Tl}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  ЯМР спектроскопии ряда соединений [46—48], часть из которых представлены на рис. 9.

Представленные на рис. 9 диаграммы подтверждают результаты XANES спектроскопии, в соответствии с которыми молекулярные орбитали неподеленных  $6s^2$ -электронных пар ионов  $\text{Tl}^+$  в  $\alpha$ -TlF и  $\text{Pb}^{2+}$  в  $\alpha$ -PbO и  $\beta$ -PbO носят гибридный характер. Наблюдается сильное отклонение изотропных химических сдвигов в сторону слабого поля по сравнению с аналогичными сдвигами в остальных соединениях ионов таллия и свинца, в которых неподеленная пара  $6s^2$  не является *стереохимически активной*. Можно заметить, что относительная величина сдвигов ЯМР  $^{207}\text{Pb}$  в  $\alpha$ -PbO и  $\beta$ -PbO примерно в 2 раза превышает относительную величину сдвигов ЯМР  $^{205}\text{Tl}$  в  $\alpha$ -TlF. Данный факт можно связывать с более высокой степенью примеси  $6p$ -орбиталей в гибридные орбитали неподеленных электронных пар в оксидах свинца, что согласуется с результатами XANES спектроскопии при анализе качества разрешенности переходов  $2p_{3/2} \rightarrow 6s_{1/2}$  в  $\alpha$ -,  $\beta$ -PbO и  $\alpha$ -TlF.

Таким образом, гибридный характер "*стереохимически активных*" неподеленных электронных пар  $6s^2$  подтверждается спектральными методами.

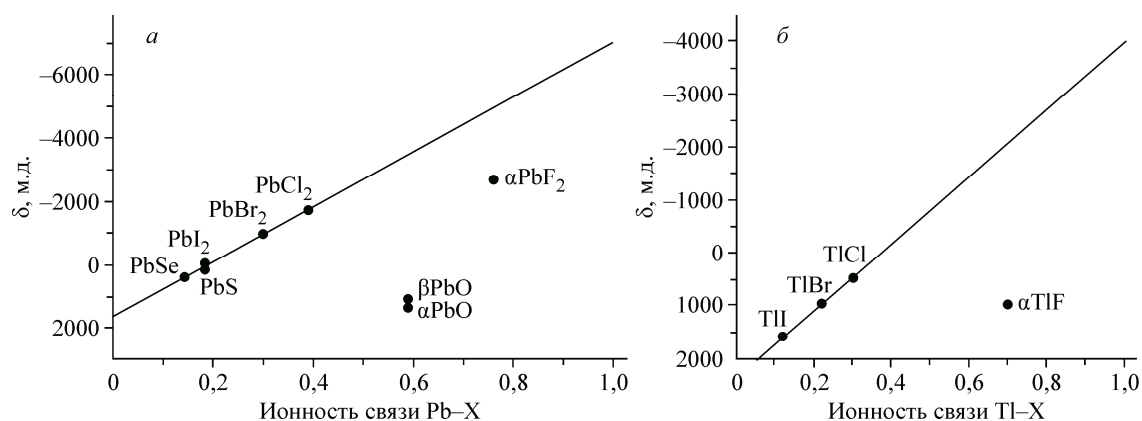


Рис. 9. Диаграмма зависимости изотропного химического сдвига ( $\delta$ ) ЯМР  $^{207}\text{Pb}$  от ионности химической связи  $\text{Pb}-\text{X}$  ( $\delta$  указаны относительно  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) (а); аналогичная диаграмма для галогенидов  $\text{Tl}$  ( $\delta$  указаны относительно  $\text{TlNO}_3$ ) (б)

**Взаимодействия стереохимически активных неподеленных электронных пар по данным колебательной спектроскопии и ЯМР  $^{207}\text{Pb}$  в  $\alpha\text{-PbO}$  и  $\beta\text{-PbO}$ .** Экспериментальным свидетельством наличия прямого взаимодействия катионов  $\text{Pb}^{2+}-\text{Pb}^{2+}$ , которые характеризуются *стереохимически активными* неподеленными парами в  $\alpha\text{-PbO}$  и  $\beta\text{-PbO}$ , являются данные колебательной спектроскопии [49]. Методом нормально-координатного анализа данных колебательной спектроскопии для ближайшего окружения ионов свинца [49] были найдены силовые константы  $f(\text{Pb}-\text{O})$  и  $f(\text{Pb}-\text{Pb})$ , относящиеся к взаимодействиям ионов  $\text{Pb}^{2+}$  с ближайшими соседями в координационных сферах ионов свинца (табл. 5). Можно видеть, что силовые константы взаимодействия ионов  $\text{Pb}^{2+} \dots \text{Pb}^{2+}$ , расположенных в соседних слоях, не равны нулю, а их величина того же порядка, что и силовые константы "внутримолекулярных" колебаний  $\text{Pb}-\text{O}$ . Для сравнения в той же табл. 5 приведены значения параметров  $A(\text{Pb}-\text{O})$  и  $A(\text{Pb}-\text{Pb})$ , характеризующих анизотропию химического сдвига ядер  $^{207}\text{Pb}$  в координационных полиэдрах ионов  $\text{Pb}^{2+}$  в  $\alpha\text{-PbO}$  и  $\beta\text{-PbO}$  по направлениям  $\text{Pb}-\text{O}$  и  $\text{Pb}-\text{Pb}$ , рассчитанных на основании данных ЯМР  $^{207}\text{Pb}$  [46, 47]. Как можно видеть из табл. 5, для оксидов свинца имеет место хорошая корреляция независимых данных ЯМР и колебательной спектроскопии. Механизм возникновения подобной корреляции обусловлен тем, что как вклады в анизотропию химических сдвигов, так и силовые константы взаимодействий  $\text{Pb}-\text{O}$  и  $\text{Pb}-\text{Pb}$  в значительной степени определяются перекрыванием атомных орбиталей.

Следует отметить, что взаимодействия  $\text{Pb}-\text{Pb}$ , относящиеся к атомам свинца соседних структурных слоев  $\alpha\text{-PbO}$  и  $\beta\text{-PbO}$ , характеризуются такими же параметрами силовых констант  $f_i(\text{Pb}-\text{Pb}_i)$ , как и  $f_i(\text{Pb}-\text{O}_i)$ . Большая величина силовых констант межслоевого взаимодействия

Т а б л и ц а 5

Параметры  $A$ , полученные из данных ЯМР  $^{207}\text{Pb}$ , и значения силовых констант  $f$ , полученных из данных колебательной спектроскопии, для связей  $\text{Pb}-\text{O}$  и  $\text{Pb}-\text{Pb}$  в двух модификациях  $\text{PbO}$

Соединение	Связь	$d, \text{\AA}$	$f, \text{N/cm}$	$A, \text{ppm}$	Соединение	Связь	$d, \text{\AA}$	$f, \text{N/cm}$	$A, \text{ppm}$
$\alpha\text{-PbO}$ внутри слоя	$\text{Pb}-\text{O}$	2,31	0,55	1335(4)	$\beta\text{-PbO}$ между цепочками	$\text{Pb}-\text{O}$	2,49	0,31	650(2)
	$\text{Pb}-\text{Pb}$	3,96	0,0	0		$\text{Pb}-\text{Pb}$	3,47	0,10	—
$\alpha\text{-PbO}$ между слоями	$\text{Pb}-\text{O}$	4,32	0,0	0	$\beta\text{-PbO}$ между слоями	$\text{Pb}-\text{Pb}$	3,80	0,30	—
	$\text{Pb}-\text{Pb}$	3,87	0,4	1335(4)		$\text{Pb}-\text{Pb}$	3,97	0,62	2500(2)
$\beta\text{-PbO}$ внутри цепочек	$\text{Pb}-\text{O}$	2,21	0,86	2160		$\text{Pb}-\text{Pb}$	4,19	0,30	1940
	$\text{Pb}-\text{O}$	2,22	0,86	2460					
	$\text{Pb}-\text{Pb}$	3,86	—	—					

Pb—Pb в двух модификациях PbO коррелирует с их аномально низкими значениями коэффициентов теплового расширения в направлении перпендикулярно слоям [49, 50]. Для слоистых соединений, например типа графита, является правилом, что в направлении, перпендикулярном слоям, коэффициент теплового расширения аномально велик по сравнению с коэффициентами теплового расширения в направлениях вдоль слоев. Поскольку для слоистых оксидов свинца данное правило нарушается [39], то отсюда следует вывод, что силы сцепления слоев в  $\alpha$ -PbO и  $\beta$ -PbO должны быть того же порядка, что и внутрислойные силы взаимодействий Pb—O, что находится в полном согласии с результатами нормально-координатного анализа данных колебательной спектроскопии [49] и результатами анализа анизотропии магнитного экранирования ядер свинца [46, 47].

Корреляция данных двух независимых методик количественной оценки межатомных взаимодействий в кристалле подтверждает обоснованность полученных выводов о связующем взаимодействии между катионами  $Pb^{2+} \dots Pb^{2+}$ , которые характеризуются *стереохимически активными* парами  $6s^2$ .

**Возникновение двух полиморфных модификаций TlF и PbO.** Исходя из результатов проведенного анализа, можно заключить, что симметрия координационной сферы ионов  $Tl^+$  и  $Pb^{2+}$  характеризуется орбитальной неустойчивостью, если в качестве лигандов представлены анионы  $F^-$  и  $O^{2-}$  соответственно. Причиной неустойчивости является промотирование электрона из основного состояния  $6s_{1/2}$  в возбужденное  $6p_{3/2}$ , которое обусловлено электростатическим полем, создаваемым сильными окислителями, такими как кислород и фтор. При этом с учетом спин-орбитального взаимодействия возможны два варианта искажения координационной сферы — либо вытянутый, либо сплюснутый октаэдр. В первом случае нижним окажется уровень  $6p_{3/2}$  ( $m = 1/2$ ), а во втором —  $6p_{3/2}$  ( $m = 3/2$ ) (см. рис. 2 и 3).

Первый вариант искажения (исходной решетки CsCl) координационной сферы  $Tl^+$  в форме вытянутого октаэдра приводит к реально наблюдаемой структуре  $\alpha$ -TlF (рис. 10). Координация катионов в модификации  $\beta$ -TlF, в принципе может рассматриваться как искаженный вариант сплюснутого октаэдра с двумя сильно нецентросимметричными смещениями центрального иона  $Tl^+$ . Данная особенность может быть связана с тем, что возникающее при таком расположении электрическое поле (особенно в случае ионов фтора и кислорода) эффективно перемешивает основное  $6s_{1/2}$  и возбужденное  $6p_{3/2}$  ( $m = 3/2$ ) состояния ионов  $Tl^+$ , в согласии с теорией эффекта Штарка.

Как и в рассмотренном выше случае TlF, для PbO возможны два основных типа искажения координационной сферы — либо вытянутый, либо сплюснутый октаэдр. Координация катионов в  $\beta$ -PbO, в принципе, может рассматриваться как вариант сплюснутого октаэдра с сильно нецентросимметричным расположением центрального иона. Для  $\alpha$ -PbO схема искажения структуры более сложная, поскольку в его структуре каждый второй структурный слой (исходной решетки NaCl) сдвинут на полпериода. Смещение иона  $Pb^{2+}$  из центра квадрата вдоль оси  $c$  при-

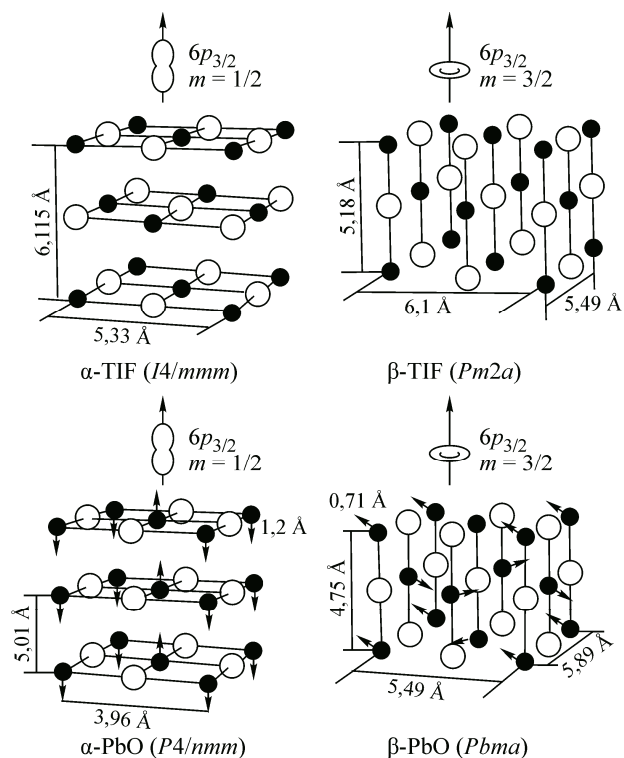


Рис. 10. Схемы структурных искажений, приводящих к возникновению тетрагональной (а) и ромбической модификаций (б) для фтористого таллия (вверху) и оксида свинца (внизу)

водит к квадратно-пирамидальной (нецентросимметричной) структуре  $\alpha$ -PbO с выделенным фрагментом [PbO<sub>4</sub>]. Данная особенность может быть связана с тем, что возникающее при таком расположении электрическое поле также эффективно перемешивает основное  $6s$  и возбужденные  $6p$ -состояния ионов Pb<sup>2+</sup>. Отметим, что параметры кристаллических решеток  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций как TlF, так и PbO коррелируют с идеей "вытянутых" и "сжатых"  $sp$ -гибридов (см. рис. 10).

Таким образом, можно полагать, что спин-орбитальное взаимодействие в тяжелых атомах металла, таких как Tl и Pb, при наличии в их координационном окружении ионов сильных окислителей (таких как атомы кислорода и фтора), способствовало возникновению  $sp$ -гибридов, характер межмолекулярных взаимодействий которых носит связующий характер. Отметим, что атомы, характеризующиеся меньшими окислительными свойствами по сравнению с атомами кислорода и фтора в кристаллах, могут не создать эффект промотирования электрона из основного состояния  $6s_{1/2}$  в возбужденное  $6p_{3/2}$ . Этим можно объяснить, почему искаженные структуры не образуются в галогенидах таллия и халькогенидах свинца.

Аналогичные исследования были проведены и для других соединений, основной особенностью которых являлось обнаружение связующего взаимодействия  $sp$ -гибридов [ 14 ].

**Взаимодействия Pb<sup>2+</sup>—Pb<sup>2+</sup> в свинцовом сурике Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.** Структура сурика относится к тетрагональной сингонии, пр. гр.  $P4_2/mbc$ ,  $a = 8,82$ ,  $c = 6,59$  Å [ 51 ]. Мотив структуры формируют цепочки октаэдров Pb<sup>4+</sup>O<sub>6</sub>, сочлененных противоположными ребрами; эти цепочки связаны друг с другом атомами Pb<sup>2+</sup>, координируемыми тремя атомами кислорода из октаэдров Pb<sup>4+</sup>O<sub>6</sub> (рис. 11). Пары катионов Pb<sup>2+</sup>—Pb<sup>2+</sup> формируют вдоль оси симметрии C<sub>4</sub> "колодец", заполненный стереохимически активными неподеленными электронными парами ионов свинца. Особый интерес вызывает механизм взаимодействия между катионами Pb<sup>2+</sup> и роль  $6s^2$ -неподеленных пар ионов Pb(II) в этом взаимодействии.

Диаграмма зависимости изотропного химического сдвига ( $\delta$ ) ЯМР <sup>207</sup>Pb от ионности химической связи Pb—X (см. рис. 11), как и для PbO (см. рис. 9), демонстрирует наличие гибридного характера стереохимически активных пар  $6s^2$  на ионах Pb<sup>2+</sup> [ 47, 52 ], что также подтверждается данными XANES спектроскопии [ 53 ].

На рис. 12 представлена карта распределения функции электронной локализации молекулярного кластера из структуры Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, рассчитанной на основе DFT-анализа его электронного строения. Можно заметить, что области максимальной локализации неподеленных электронных  $6s^2$ -пар двух ионов Pb<sup>2+</sup> расположены в направлениях биссектрис углов O<sub>1</sub>—Pb—O<sub>1</sub>. Вместе с тем видно, что область перекрытия функций электронной локализации  $6s^2$ -электронов пар

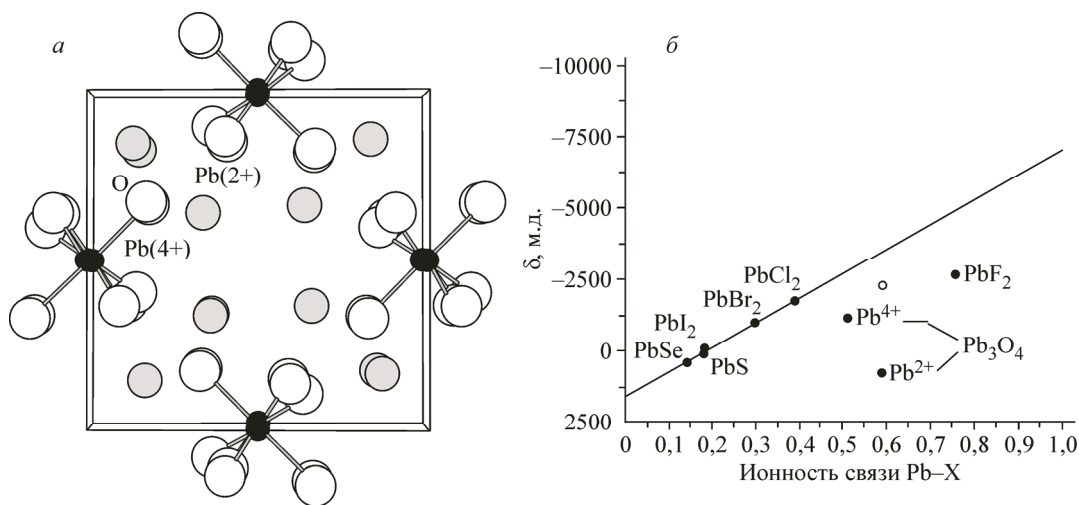
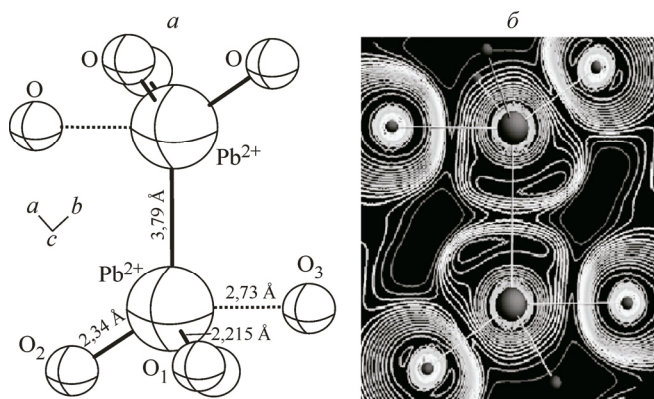


Рис. 11. Структура Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (вид вдоль 001) (а); диаграмма зависимости изотропного химического сдвига ( $\delta$ ) ЯМР <sup>207</sup>Pb от ионности химической связи Pb—X ( $\delta$  указаны относительно Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) (б)

Т а б л и ц а 6

Параметры  $A$ , полученные из данных ЯМР  $^{207}\text{Pb}$ , и значения силовых констант  $f$ , полученные из данных колебательной спектроскопии, для связей  $\text{Pb—O}$  и  $\text{Pb—Pb}$  в  $\text{Pb}_3\text{O}_4$

Связь	$\text{Pb—O}_1$	$\text{Pb—O}_2$	$\text{Pb—Pb}$
$d, \text{Å}$	2,21 ( $\times 2$ )	2,32	3,80
$f, \text{N/см}$	0,70	0,50	0,30
$A, \text{ppm}$	2960	2960	2650



ионов  $\text{Pb}^{2+}$  центрирована относительно линии связи  $\text{Pb}^{2+}\text{—Pb}^{2+}$ . Анализ распределения функции электронной локализации позволяет ассоциировать указанную область перекрытия с наличием прямого взаимодействия между ионами  $\text{Pb(II)}$  [13].

Экспериментальным свидетельством наличия прямого взаимодействия  $\text{Pb}^{2+}\text{—Pb}^{2+}$  являются также данные колебательной спектроскопии сурика [49]. Были найдены силовые константы  $f(\text{Pb—O})$  и  $f(\text{Pb—Pb})$ , относящиеся к взаимодействиям ионов  $\text{Pb}^{2+}$  с ближайшими соседями в координационной сфере иона свинца (табл. 6). Для сравнения в той же таблице приведены параметры  $A(\text{Pb—O})$  и  $A(\text{Pb—Pb})$ , характеризующие анизотропию химического сдвига ядер  $^{207}\text{Pb}$  в координационном полиэдре ионов  $\text{Pb}^{2+}$  по данным ЯМР [47, 52].

Корреляция данных двух независимых методик количественной оценки межатомных взаимодействий в кристалле  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , так же как и в  $\text{PbO}$ , подтверждает обоснованность полученных выводов. Кроме того, полученное относительно большое значение константы  $A(\text{Pb—Pb})$  указывает на существование ненулевых интегралов перекрытия между катионами свинца, что согласуется с данными функции локализации электронной плотности (см. рис. 12).

**Гибридный характер стереохимически активных  $5s^2$ -электронных пар в парателлурите  $\text{TeO}_2$ .** Кристаллическая структура  $\alpha\text{-TeO}_2$  (тетрагональный, пр. гр.  $P4_12_12$ ,  $a = 4,812$ ,  $c = 7,615 \text{ Å}$ ,  $Z = 4$  [54]) относится к искаженному структурному типу рутила. Подрешетка катионов в  $\alpha\text{-TeO}_2$  объемно-центрированная, сжатая в отношении  $c/a \approx 0,84$ , причем атомы  $\text{Te}$  слегка смещены с четверных осей (в направлениях  $[110]$  и  $[1\bar{1}0]$ ) в частные четырехкратные позиции на осях второго порядка. Ближайшее окружение  $\text{Te}$  составляют два атома кислорода  $\text{O}_1$  на расстояниях  $1,903 \text{ Å}$ , с углом между связями  $\angle \text{O}_1\text{—Te—O}_1 = 102,0^\circ$  (рис. 13). Еще два атома кислорода соседних молекул  $\text{TeO}_2$  расположены на расстояниях  $2,082 \text{ Å}$  (угол  $\text{O}_2\text{—Te—O}_2$  равен  $168,5^\circ$ ), причем биссектрисы этих углов для двух позиций  $\text{Te}$  параллельны  $[110]$ , соответственно для двух других — параллельны  $[1\bar{1}0]$  (см. рис. 13).

Для уточнения влияния кристаллических эффектов на неподеленную  $5s^2$ -пару было проведено исследование методом  $^{125}\text{Te}$  ЯМР монокристалла парателлурита [55, 56]. Угловые зависимости спектров  $^{125}\text{Te}$  ЯМР монокристалла парателлурита представлены на рис. 13. Анализ этих спектров при сопоставлении со структурой показал, что имеется необычное влияние кристаллического взаимодействия на пространственную ориентацию электронной плотности неподеленной  $5s^2$ -электронной пары молекул  $\text{TeO}_2$  в парателлурите. Такое взаимодействие может быть связано с двумя соседними атомами теллура на расстояниях  $d(\text{Te—Te}) = 4,07 \text{ Å}$ , "связи" с которыми показаны пунктиром на рис. 13.

Как и в описанных выше XANES спектрах соединений свинца и таллия, ближний край рентгеновского поглощения атомов  $\text{Te}(L_{III})$  связан с возбуждением электронных переходов из глубоких уровней  $\text{Te}(2p_{3/2})$  на высоколежащие незаполненные орбитали  $s$ - и  $d$ -типа [57]. На представленных спектрах, как и для ряда обсуждавшихся выше XANES спектров соединений таллия и свинца, четко виден предпик (при энергии  $4348 \text{ эВ}$ ), относящийся к разрешенным пе-

Рис. 12. Кластер  $[\text{Pb}^{2+}]_2\text{O}_8$  в структуре сурика в проекции вдоль оси  $[001]$  (а); карта распределения функции электронной локализации этого кластера в структуре  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  (б)

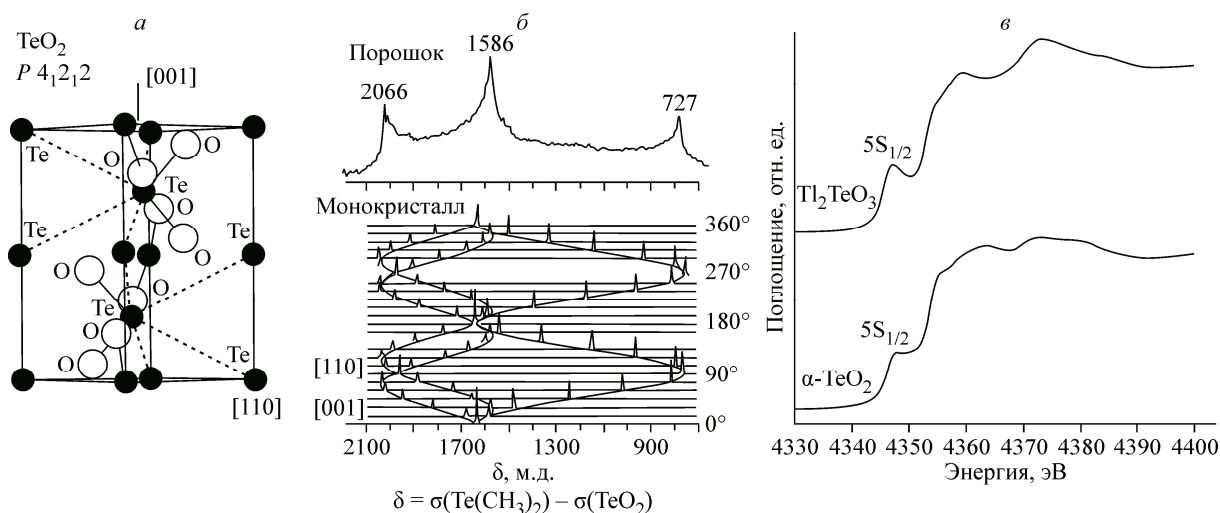


Рис. 13. Элементарная ячейка структуры парателлурида  $\alpha\text{-TeO}_2$  (a); серия из 25 спектров ЯМР  $^{125}\text{Te}$  монокристалла парателлурида  $\alpha\text{-TeO}_2$  ( $\nu_0 = 126,387$  МГц,  $T = 290$  К), полученных при  $360^\circ$ -ом вращении образца вокруг оси  $[1\bar{1}0]$  с шагом  $15^\circ$ . Линии, соединяющие сигналы ЯМР, соответствуют угловым зависимостям химических сдвигов ЯМР, описываемых тензорами второго ранга. Спектр ЯМР  $^{125}\text{Te}$  порошка  $\text{TeO}_2$  — сверху. По горизонтали: значения химических сдвигов ЯМР  $^{125}\text{Te}$  относительно  $\text{Te}(\text{CH}_3)_2$  (б); XANES спектры  $\text{Te}(L_{\text{III}})$  края рентгеновского поглощения в  $\alpha\text{-TeO}_2$  и  $\text{Tl}_2\text{TeO}_3$  (в) [ 57 ]

реходам  $\text{Te}(2p_{3/2} \rightarrow 5s_{1/2})$ . Однако для свободных ионов  $\text{Te}^{4+}$  подобные переходы не могут реализоваться, поскольку электронная конфигурация этого иона  $5s^2$ . Образование молекулярных орбиталей  $\text{TeO}_2$ , включающих атомные орбитали  $\text{Te}(5s_{1/2})$ ,  $\text{Te}(5p_{1/2})$  и  $\text{O}(p_{1/2})$ , позволяет объяснить возникновение ненулевой плотности состояний орбиталей  $5s_{1/2}$  в  $\text{TeO}_2$  в полной аналогии с  $6s_{1/2}$ -состояниями в монооксидах свинца и фториде таллия.

### МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{PbO}_2$

Все полновалентные оксиды  $p$ -элементов V периода, характеризующиеся электронной конфигурацией внешнего слоя  $4d^{10}$  ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ), — диэлектрики, тогда как их аналоги  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_5$  — соединения с металлическими свойствами [ 58—60 ]. Во втором случае электронная конфигурация внешнего слоя катионов  $\text{Tl}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{4+}$ ,  $\text{Bi}^{5+}$  —  $5d^{10}$ . Можно предполагать, что в этом случае взаимодействие ионов осуществляется с участием электронов внешнего слоя, для которого могут оказаться существенными релятивистские эффекты как скалярные, связанные с понижением энергии вакантной  $6s$ -орбитали, так и повышения энергии заполненных  $5d^{10}$ -уровней за счет спин-орбитального расщепления (см. рис. 3).

**ЯМР  $^{207}\text{Pb}$  в  $\text{PbO}_2$ .** Спектры ЯМР  $^{207}\text{Pb}$  в  $\beta\text{-PbO}_2$  смещены в сторону более низких магнитных полей  $B$  относительно значения поля  $B_0$ , в котором наблюдается сигнал ЯМР  $^{207}\text{Pb}$  в твердом нитрате свинца  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (рис. 14). Величина смещения ( $B - B_0$ ) соответствует некоторому дополнительному магнитному полю, наводимому на ядрах  $^{207}\text{Pb}$  в данном образце. Локальное магнитное поле изменяется пропорционально приложенному внешнему полю  $B$ , поэтому его можно охарактеризовать значением относительной величины сдвига вершины сигнала ЯМР (%):  $\sigma = (B - B_0)/B_0$ . В результате измерений для полученных спектров ЯМР было найдено  $\sigma = -(0,850 \pm 0,002)$  % (при 290 К) и  $\sigma = -(0,904 \pm 0,002)$  % (при 20 К). Полученные значения сдвигов  $\sigma(\beta\text{-PbO}_2)$  заведомо находятся вне пределов шкалы химических сдвигов спектров ЯМР  $^{207}\text{Pb}$  для ионов  $\text{Pb}^{4+}$  в соединениях  $\text{Pb}(\text{IV})$ , в том числе в диэлектрических оксидах  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  ( $\sigma = -0,240$  %);  $\text{Ba}_2\text{PbO}_4$  ( $\sigma = -0,215$  %);  $\text{Sr}_2\text{PbO}_4$  ( $\sigma = -0,235$  %). С другой стороны, полученные значения  $\sigma(\beta\text{-PbO}_2)$  близки к измеренному ранее значению  $\sigma = -0,82$  % для металлического перовскита  $\text{BaPbO}_3$ , а также к значению  $\sigma = -1,345$  % (при 100 К), измеренному для перовскито-

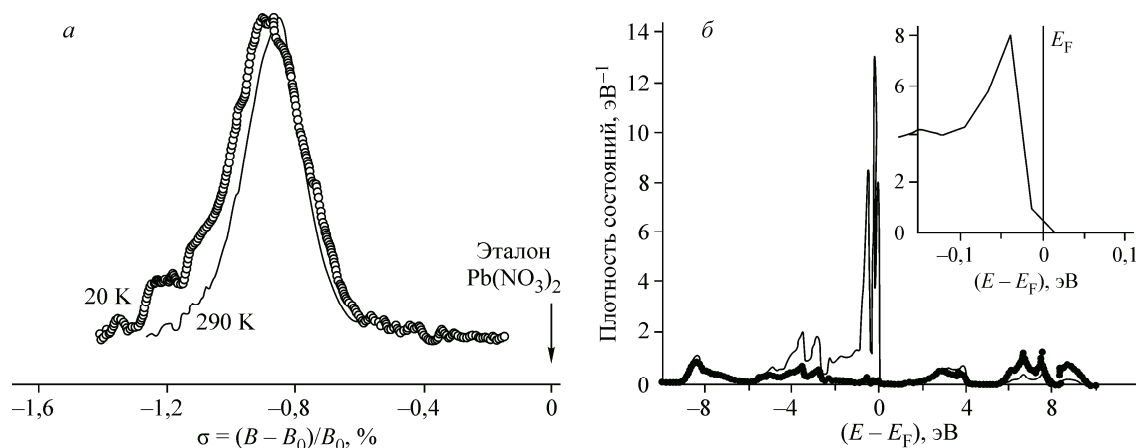


Рис. 14. Спектры ЯМР  $^{207}\text{Pb}$  в  $\text{PbO}_2$  при разных температурах (а); парциальные плотности состояний  $\text{PbO}_2$ : жирная линия —  $\text{Pb}$  ( $5d$ ,  $6s$ ,  $6p$ ); тонкая линия —  $\text{O}$  ( $2s$ ,  $2p$ ); на вставке — плотность состояний  $\text{PbO}_2$  вблизи энергии Ферми (б)

подобного сверхпроводника  $\text{Ba}(\text{Pb}_{0,85}\text{Bi}_{0,15})\text{O}_3$  [61]. Таким образом, судя по величине сдвигов бинарный диоксид свинца  $\beta\text{-PbO}_2$  также относится к числу окислов с выраженными металлическими свойствами, для которых возникновение наведенных локальных магнитных полей и связанных с ними сдвигов спектров ЯМР обусловлено найтовским механизмом.

**Электронное строение. Зонные расчеты.** В результате расчетов с использованием нерелятивистских орбиталей была получена типичная для диэлектриков зонная структура с шириной запрещенной зоны 2,72 эВ. При включении в расчет релятивистских поправок (скалярные эффекты и спин-орбитальное взаимодействие) уровень Ферми оказался расположенным внутри заполненной зоны, сформированной главным образом  $2p$ -состояниями  $\text{O}^{2-}$  (см. рис. 14). При этом плотность состояний на уровне Ферми, ответственная за возникновение найтовского сдвига, создана главным образом  $2p$ -состояниями анионов  $\text{O}^{2-}$ . Таким образом, результаты расчета зонной структуры  $\text{PbO}_2$  могут быть согласованы с данными измерений найтовских сдвигов спектров ЯМР  $^{207}\text{Pb}$  только при учете релятивистских поправок.

Анализ полученных данных позволяет прояснить физический механизм возникновения металлических свойств в  $\text{PbO}_2$  за счет релятивистских поправок. Основной вклад вносят релятивистские эффекты понижения энергии  $6s$ -состояния иона  $\text{Pb}^{4+}$  (на 2,93 эВ) и повышения энергии уровней спин-орбитального дублета  $5d$ -состояний: для  $5d_{3/2}$  на 2,33 и для  $5d_{5/2}$  на 5,14 эВ. Отсюда следует, что релятивистские поправки приводят к уменьшению (на 8 эВ) расщепления между заполненным  $5d^{10}$ -состоянием ионов  $\text{Pb}^{4+}$  и ближайшим к нему незаполненным  $6s$ -состоянием этого иона. Результатом является возникновение слабого перекрытия  $5d$ - и  $6s$ -зон в кристалле  $\text{PbO}_2$ , что сближает механизм возникновения металлических свойств в данной системе (характеризуемой четным числом электронов на ячейку) с механизмом возникновения этих свойств в щелочно-земельных металлах [62]. Релятивистские эффекты в металлических свойствах  $\text{PbO}_2$  независимо обсуждались также в работе [63].

#### СПИН-ОРБИТАЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСАХ $\text{A}_3\text{M}_2\text{X}_9$

Биядерные комплексы  $\text{A}_3\text{M}_2\text{X}_9$ , где  $\text{A}$  — атом щелочного металла,  $\text{M}$  — переходный элемент и  $\text{X}$  — атом галогена, являются классическими системами для исследования взаимодействия атомов переходных металлов [64]. На рис. 15 представлены значения межатомных расстояний  $\text{M—M}$  в зависимости от электронной конфигурации переходного металла  $\text{M}^{3+}$  и типа галогена  $\text{X}$  [65].

**Структурные свойства.** Структурной особенностью биядерных кластерных соединений  $\text{A}_3\text{M}_2\text{X}_9$  является то, что межатомные расстояния  $\text{M—M}$  не соответствуют принципам упаковки, исходящей из эффективного радиуса атомов. Для атомов металлов  $\text{M}^{3+}$  с электронными кон-

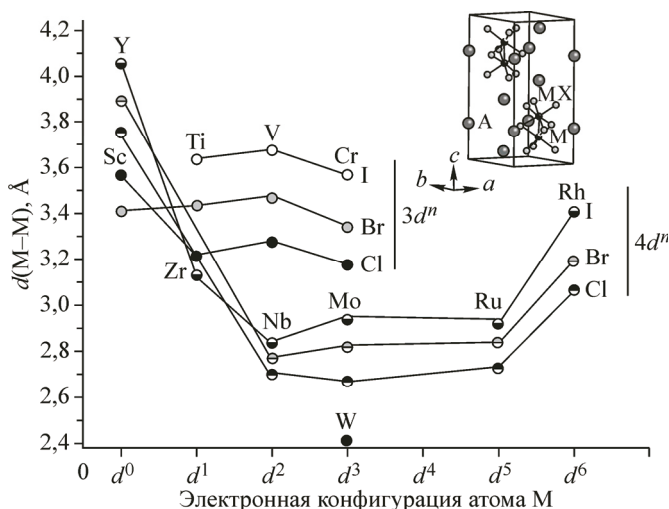


Рис. 15. Зависимость межатомных расстояний М—М в биядерных кластерных соединениях  $\text{Cs}_3\text{M}_2\text{X}_9$ .

На вставке представлена структура кристаллов  $\text{A}_3\text{M}_2\text{X}_9$  с пространственной группой  $P6_3/mmc$

фигурациями  $3d^1$ ,  $3d^2$  и  $3d^3$  расстояния М—М превышают соответствующие расстояния между изоэлектронными атомами из четвертого и даже пятого периодов (см. рис. 15). С другой стороны, в комплексах  $[\text{M}_2\text{X}_9]^{3-}$ , в которых ионы  $\text{M}^{3+}$  характеризуются электронными конфигурациями  $4d^0$  и  $4d^6$ , расстояния М—М превосходят аналогичные расстояния из третьего периода. Температурные исследования

показали, что при понижении температуры наблюдается уменьшение объема элементарной ячейки и происходят фазовые переходы с изменением магнитных свойств комплексных соединений  $\text{A}_3\text{M}_2\text{X}_9$  [ 66 ].

**Магнитные свойства.** Магнитные свойства соединений  $\text{A}_3\text{M}_2\text{X}_9$  изучались как экспериментальными, так и теоретическими методами и характеризуются различным типом магнетизма при одинаковом зарядовом состоянии и, в некоторых случаях, при одинаковой электронной конфигурации атомов переходных металлов  $\text{M}^{3+}$  (табл. 7) (полный список первоисточников представлен в работе [ 65 ]).

**Электронное строение.** Структурные и магнитные свойства этого класса соединений впервые удалось систематизировать и охарактеризовать при исследовании их электронного строения с учетом спин-орбитального взаимодействия. Оказалось, что основным состоянием комплексов  $[\text{M}_2\text{X}_9]^{3-}$  является состояние с полным спином  $S = 0$ , и магнитные свойства соединений  $\text{A}_3[\text{M}_2\text{X}_9]$  должны проявлять парамагнетизм Ван-Флека. Однако при определенных условиях, в которых спин-орбитальное взаимодействие становится незначительным, может возникать парамагнетизм Кюри—Вейса.

На рис. 16 представлена схема расположения энергетических уровней в комплексах  $[\text{M}_2\text{X}_9]^{3-}$ , полученная с учетом скалярных релятивистских эффектов (SR) и с учетом спин-орбитального взаимодействия (SO). Если SO взаимодействие не рассматривать, то для комплексов с электронной конфигурацией  $nd^2$  верхний заполненный уровень (ВЗМО) является двукратно вырожденным ( $E'_1$ ), и соединения с такими комплексами должны проявлять магнитные свойства, подчиняющиеся закону Кюри—Вейса. Если SO учитывать, то за счет спин-орбитального взаимодействия уровень  $E'_1$  расщепляется на два уровня ( $E_{5/2}$  и  $E_{3/2}$ ), ВЗМО ( $E_{3/2}$ ) становится

Т а б л и ц а 7

Поведение магнитной восприимчивости\* в области комнатных температур в некоторых соединениях  $\text{A}_3\text{M}_2\text{X}_9$  (A = K, Rb, Cs и X = Cl, Br)

Соединение	Поведение магнитной восприимчивости	Соединение	Поведение магнитной восприимчивости
$\text{A}_3\text{Ti}_2\text{X}_9$ , $\text{Ti}^{3+}$ ( $3d^1$ )	КВ	$\text{A}_3\text{Nb}_2\text{X}_9$ , $\text{Nb}^{3+}$ ( $4d^2$ )	ВФ
$\text{A}_3\text{V}_2\text{X}_9$ , $\text{V}^{3+}$ ( $3d^2$ )	КВ	$\text{A}_3\text{Mo}_2\text{X}_9$ , $\text{Mo}^{3+}$ ( $4d^3$ )	ВФ
$\text{A}_3\text{Cr}_2\text{X}_9$ , $\text{Cr}^{3+}$ ( $3d^3$ )	КВ	$\text{A}_3\text{Ru}_2\text{X}_9$ , $\text{Ru}^{3+}$ ( $4d^5$ )	ВФ
		$\text{A}_3\text{W}_2\text{X}_9$ , $\text{W}^{3+}$ ( $5d^3$ )	ВФ

\* КВ — Закон Кюри—Вейса; ВФ — ван-флековский парамагнетизм.



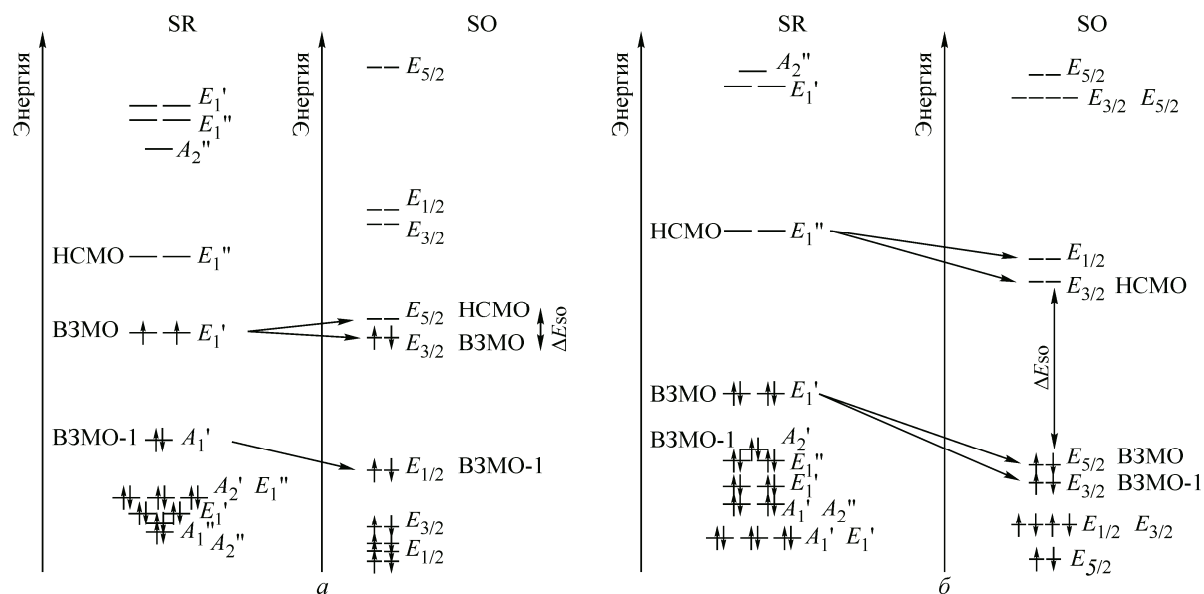


Рис. 16. Схема уровней энергии для комплексов  $[M_2X_9]^{3-}$ , рассчитанных без учета спин-орбитального взаимодействия (SR) и с учетом спин-орбитального взаимодействия (SO): электронные конфигурации  $M^{3+} nd^2$  (а) и  $nd^3$  (б)

невыврожденным и магнитные свойства должны соответствовать парамагнетизму Ван-Флека. Величина расщепления между ВЗМО и HСМО ( $\Delta E_{so}$ ) зависит от атома М: чем меньше квантовое число  $n$ , тем меньше  $\Delta E_{so}$  (HСМО — низжайшая свободная молекулярная орбиталь). В этом случае можно ожидать, что для комплексов с такими атомами, как Ti, V, Cr ( $3d$ ), где спин-орбитальное взаимодействие незначительное, магнитная восприимчивость должна подчиняться закону Кюри—Вейса. Это действительно происходит в соединениях  $A_3V_2X_9$  [66] и доказано в публикациях [65, 67, 68].

Для комплексов с электронной конфигурацией  $nd^3$  SO взаимодействие расщепляет ВЗМО и HСМО также на два уровня (см. рис. 16). В этом случае величина  $\Delta E_{so}$  уменьшается с увеличением квантового числа  $n$ . Можно ожидать, что при определенных условиях возникнет поведение магнитной восприимчивости по закону Кюри—Вейса и для соединений с атомами переходных металлов IV и V периодов [65].

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные С.П. Габудой исследования расширили понимание роли релятивистских эффектов, связанных со спин-орбитальным взаимодействием в химии соединений тяжелых металлов. Существенно новыми являются данные, указывающие на связь спин-орбитального взаимодействия с природой полиморфизма. До самого последнего времени не удавалось объяснить, почему PbO не кристаллизуется в простой кубической структуре, но встречается в форме двух полиморфных модификаций более низкой симметрии: тетрагональной модификации красного цвета  $\alpha$ -PbO, известной под названием глет, и ромбической модификации желтого цвета  $\beta$ -PbO, известной под названием массикот [69]. Аналогичным образом оксид висмута  $Bi_2O_3$  встречается в природе в форме двух минералов различной структуры — бисмита и силленита [69]; монофторид таллия TlF также имеет две модификации: тетрагональную  $\alpha$ -TlF и ромбическую  $\beta$ -TlF [70]. Аналогичные полиморфные модификации известны и для изоэлектронных оксидов элементов предыдущего ряда Периодической системы с конфигурацией катиона  $5s^2$ : SnO (красная и черная формы  $Sb_2O_3$  (минералы сенармонтит и валентинит),  $TeO_2$  (ромбический теллурид и тетрагональный парателлурид) [69]. Сходство поведения структурно различных, но изоэлектронных рядов соединений указывает на связь понижения симметрии с фундаментальными особенностями взаимодействия ионов, обладающих внешними электрон-

ными конфигурациями  $5s^2$  и  $6s^2$ . Во всех случаях при нормальных условиях одна из двух форм является метастабильной, но структурный переход между ними сильно затруднен. Строго говоря, устойчивое сосуществование разных полиморфных модификаций может указывать на их полимерную природу, в частности, на возможное существование катион-катионных связей, на что указывают спектральные ЯМР и XANES методы исследования [42, 43, 46—48, 52, 55, 56, 71, 72]. Следует отметить, что вывод о существовании катион-катионных связей в настоящее время оспаривается (см., например, [73]).

Выявлены эффекты спин-орбитального взаимодействия в формировании структуры и ван-флековского парамагнетизма молекулярных и комплексных соединений галогенидов [23, 25, 65, 68]. Обсуждается эффект перенесенной электронной плотности с атомов металла на периферийные атомы и влияние его на межмолекулярные взаимодействия Ван-дер-Ваальса [28].

Начатое и незаконченное исследование С.П. Габуды связано с обнаружением в экспериментах флуктуаций физического вакуума. Он предполагал, что эти флуктуации могут привести к дополнительному механизму ядерной спин-решеточной релаксации, который можно обнаружить только при очень низких температурах. Примерами для обсуждения являются данные ЯМР спин-решеточной релаксации ядер фтора в  $\text{CaF}_2$  [74, 75] и ядер атомов водорода молекул  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$  в металл-органическом сорбенте  $\text{Zn}_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$  [76—79].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dirac P.A.M. // Proc. Roy. Soc., Ser. A. – 1928. – **118**. – P. 351.
2. Dirac P.A.M. // Proc. Roy. Soc., Ser. A. – 1929. – **117**. – P. 610.
3. Dirac P.A.M. // Proc. Roy. Soc., Ser. A. – 1929. – **123**. – P. 714.
4. Darwin C.G. // Proc. Roy. Soc. A. – 1928. – **118**. – P. 654.
5. Autschbach J. // J. Chem. Phys. – 2012. – **136**. – P. 150902.
6. Desclaux J.P. // Atomic Data and Nuclear Data Tables. – 1973. – **12**, N 4. – P. 311.
7. White H.E. // Phys. Rev. – 1931. – **38**. – P. 513.
8. Pitzer K.S. // Acc. Chem. Res. – 1979. – **12**. – P. 271.
9. Pyykko P., Desclaux J.P. // Acc. Chem. Res. – 1979. – **12**. – P. 276.
10. Pyykko P. // Adv. Quantum Chem. – 1978. – **11**. – P. 353.
11. Pyykko P. // Chem. Rev. – 1988. – **88**. – P. 563.
12. Bond G.C. // J. Mol. Catalysis A: Chemical. – 2000. – **156**. – P. 1.
13. Габуда С.П., Козлова С.Г. Неподделенные электронные пары и химическая связь в молекулярных и ионных кристаллах. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009.
14. Габуда С.П., Козлова С.Г. // Журн. неорганической химии. – 2001. – **46**, № 2. – С. 46.
15. Габуда С.П., Козлова С.Г. // Журн. неорганической химии. – 2001. – **46**, № 3. – С. 171.
16. Saue T. // ChemPhysChem. – 2011. – **12**. – P. 3077.
17. Siegel S., Northrop D.A. // Inorg. Chem. – 1966. – **5**, N 12. – P. 2187.
18. Drews T., Supel J., Hagenbach A., Seppelt K. // Inorg. Chem. – 2006. – **45**, N 9. – P. 3782.
19. Зеер Э.П., Зобов В.Е., Фалалеев О.В. Новые эффекты в ЯМР поликристаллов. – Новосибирск: Наука, 1991.
20. Габуда С.П., Земсков С.В. // Журн. структурной химии. – 1987. – **28**, № 3. – С. 56.
21. Bersuker I.B. The Jahn-Teller effect and vibronic interactions in modern chemistry. – N. Y.: Plenum, 1984.
22. Земсков С.В., Габуда С.П. // Журн. структурной химии. – 1976. – **17**, № 5. – С. 904.
23. Габуда С.П., Икорский В.Н., Козлова С.Г., Никитин П.С. // Письма в ЖЭТФ. – 2001. – **73**, № 1. – С. 41.
24. Alvarez-Thon L., David J., Arratia-Perez R., Seppelt K. // Phys. Rev. A. – 2008. – **77**. – P. 034502.
25. Gabuda S.P., Kozlova S.G. // Comment Phys. Rev. A. – 2009. – **79**. – P. 056501.
26. Gabuda S.P., Kozlova S.G. Chapter in the book: Handbook of Inorganic Chemistry Research. Series: Chemistry Research and Applications. / Ed. D.A. Morrison. – Nova Science Pub Inc., 2010. – 69 p.
27. Bline R., Pirkmajer E., Slivnik J., Zupancic I. // J. Chem. Phys. – 1966. – **45**, N 5. – P. 1488.
28. Габуда С.П., Козлова С.Г., Лундин А.Г. // Успехи физ. наук. – 2011. – **181**, № 5. – С. 521. [Gabuda S.P., Kozlova S.G., Lundin A.G. // Uspekhi Fizicheskikh Nauk. – 2011. – **181**, N 5. – P. 521.]
29. van Vleck J.H. The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities. – Oxford: Oxford Univ. Press, 1932.
30. Аминов Л.К., Теплов М.А. // Успехи физ. наук. – 1985. – **147**, № 1. – С. 49. [Aminov L.K., Teplov M.A. // Sov. Phys. Usp. – 1985. – **28**. – P. 762.]
31. Opalovskii A.A. et al. Halogenides of transient-metal elements. – Novosibirsk: Nauka, 1972.
32. Yuryeva E.I., Gabuda S.P., Pletnev R.N. Quantum Chemistry and Nuclear Resonance Spectroscopy Data of Natural and Synthetic Nanotechnological Materials with *nd*-Metal Atoms Participations. Progress in Quantum Chemistry Research / Ed.: E.O. Hoffman). – N. Y.: Nova Science Publishers, 2007. – P. 337 – 420.
33. Уэлс А. Структурная неорганическая химия. т. 2. – М.: Мир, 1987.

34. *Katelaar J.A.* // *Z. Kristallogr.* – 1935. – **92**. – P. 30.
35. *Pistorius C.W.F.T., Clark J.B.* // *Phys. Rev.* – 1968. – **173**. – P. 692.
36. *Leciejewicz J.* // *Acta Cryst.* – 1961. – **14**. – P. 1304.
37. *Leciejewicz J.* // *Acta Cryst.* – 1961. – **14**. – P. 66.
38. *Kay M. I.* // *Acta Cryst.* – 1961. – **14**. – P. 80.
39. *Hill R.J.* // *Acta Cryst. C.* – 1985. – **41**. – P. 1281.
40. *Гиллесту П.* Геометрия молекул. – М.: Мир, 1975.
41. *Белов Н.В., Годовиков А.А., Бакакин В.В.* Очерки по теоретической минералогии. – М.: Наука, 1982.
42. *Габуда С.П., Козлова С.К., Эренбург С.Б., Бауск Н.В., Давидович Р.Л., Зырянов В.В., Юхин Ю.М.* // Письма в ЖЭТФ. – 2002. – **76**, № 1. – С. 57.
43. *Gabuda S.P., Kozlova S.G., Slepkov V.A., Erenburg S.B., Bausk N.V.* // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Research A.* – 2007. – **575**. – P. 159.
44. *Watson G., Parker S.C., Kresse G.* // *Phys. Rev. B.* – 1999. – **59**. – P. 8481.
45. *Terpsta H., De Groot R.A., Haas C.* // *Phys. Rev. B.* – 1995. – **52**. – P. 11690.
46. *Gabuda S.P., Kozlova S.G., Terskikh V.V., Dybowski C., Neue G., Perry D.L.* // *Chem. Phys. Lett.* – 1999. – **305**. – P. 353.
47. *Dybowski C., Gabuda S.P., Kozlova S.G., Terskikh V.V., Neue G., Perry D.L.* // *J. Solid State Chem.* – 2001. – **157**. – P. 220.
48. *Gabuda S.P., Kozlova S.G., Davidovich R.L.* // *Chem. Phys. Lett.* – 1996. – **263**. – P. 253.
49. *Vigorous J.P., Calvarin G., Husson E.* // *J. Solid State Chem.* – 1982. – **45**. – P. 345.
50. *Garnier P., Calvarin G., Weigel D.* // *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* – 1972. – **11-12**. – P. 1711.
51. *Fayek M.K., Leciejewicz J.* // *Z. Anorg. Allgem. Chem.* – 1965. – **336**. – P. 104.
52. *Gabuda S.P., Kozlova S.G., Terskikh V.V., Dybowski C., Neue G., Perry D.* // *Solid State Nucl. Magn. Res.* – 1999. – **15**. – P. 103.
53. *Gabuda S.P., Kozlova S.G., Panov V.V., Erenburg S.B., Bausk N.V.* // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Research A.* – 2005. – **543**. – P. 184.
54. *Lindqvist O.* // *Acta Chem. Scand.* – 1968. – **22**, N 3. – P. 977.
55. *Gabuda S.P., Kozlova S.G., Lapina O.B., Terskikh V.V.* // *Chem. Phys. Lett.* – 1997. – **282**. – P. 245.
56. *Gabuda S.P., Kozlova S.G.* // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – **110**, N 37. – P. 18091.
57. *Charton P., Gengembre L., Armand P.* // *J. Solid State Chem.* – 2002. – **168**. – P. 175.
58. *Bloembergen N., Rowland T.J.* // *Phys. Rev.* – 1955. – **97**. – P. 1679.
59. *Carter G.C., Bennett L.H., Kahan D.J.* Metallic shifts in NMR. In: *Progress in Material Science*, V.20, part 1. – 1977.
60. *Comprehensive Inorganic Chemistry*, V.2, Bismuth(V) Oxide and Bismuthates. – Pergamon Press, 1973.
61. *Benschop F.J.M., Brom H.B., Zandbergen H.W., Cava R.J.* // *Physica C.* – 1994. – **235-240**. – P. 2527.
62. *Боярский Л.А., Габуда С.П., Козлова С.Г., Плетнев Р.Н.* // *Физика низких температур.* – 2002. – **28**, N 8/9. – С. 958.
63. *Ahuja R., Blomqvist A., Larsson P., Pykkö P., Zaleski-Ejgier P.* // *Phys. Rev. Lett.* – 2011. – **106**. – P. 018301.
64. *Cotton F.A.* // *Rev. Pure Appl. Chem.* – 1967. – **17**. – P. 25.
65. *Kozlova S.G., Ryzhikov M.R., Slepkov V.A., Gabuda S.P., Fedorov V.E.* // *J. Cluster Sci.* – 2015. – **26**, N 1. – P. 17.
66. *Leuenberger B., Briat B., Canit J.C., Furrer A., Fischer P., Gudel H.U.* // *Inorg. Chem.* – 1986. – **25**. – P. 2930.
67. *Artemkina S.B., Naumov N.G., Virovets A.B., Daletskii V.A., Kozlova S.G., Fedorov V.E.* // *J. Struct. Chem.* – 2013. – **54**, N 2. – P. 381.
68. *Kozlova S.G., Ryzhikov M.R., Slepkov V.A., Gabuda S.P.* // *Polyhedron.* – 2014. – **70**. – P. 59.
69. *Wells A.F.* *Structural Inorganic Chemistry* (5th ed.). – Oxford: Clarendon Press, 1984.
70. *Berastegui P., Hull S.* // *J. Solid State Chem.* – 2000. – **150**, N 2. – P. 266.
71. *Gabuda S.P., Kozlova S.G., Davidovich R.L.* // *Chem. Phys. Lett.* – 1996. – **254**. – P. 89.
72. *Mandeljc M., Kosec M., Gabuda S.P., Kozlova S.G., Erenburg S.B., Bausk N.V.* // *Integr. Ferroelectrics.* – 2004. – **67**. – P. 191.
73. *Mudring An-V.* // *Eur. JIC.* – 2007. – **6**. – P. 882.
74. *Waugh J.S.* // *Annu. Rev. Phys. Chem.* – 2009. – **60**. – P. 1.
75. *Waugh J.S., Slikhter C.P.* // *Phys. Rev. B.* – 1988. – **37**. – P. 4337.
76. *Gabuda S.P., Kozlova S.G., Samsonenko D.G., Dybtsev D.N., Fedin V.P.* // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – **115**, N 42. – P. 20460.
77. *Gabuda S.P., Kozlova S.G.* // *J. Chem. Phys.* – 2014. – **141**. – P. 044701.
78. *Paukov I.E., Samsonenko D.G., Pischur D.P., Kozlova S.G., Gabuda S.P.* // *J. Solid State Chem.* – 2014. – **220**. – P. 254.
79. *Gabuda S.P., Kozlova S.G.* // *J. Chem. Phys.* – 2015. – **142**. – P. 234302.