

# Полуклассическая вибронная модель зарядового упорядочения в кристаллах производных биферроцена. Мессбауэровские спектры

© С.И. Клокишнер, О.С. Реу

Государственный университет Молдавии,  
MD-2009 Кишинев, Молдавия

E-mail: sophia@usm.md

(Поступила в Редакцию 14 июня 2001 г.)

Развита микроскопическая модель фазовых переходов в соединениях производных биферроцена. Модель учитывает наличие в структуре этих кристаллов взаимодействующих смешанно-валентных катионов и контранионов, перенос электрона в катионе и осцилляцию заряда в контранионе. Исследовано взаимное влияние смешанно-упорядоченной фазы. Дана интерпретация мессбауэровских спектров кристаллов трииодид биферроцена и диано биферроцен гексафлюороантимоната. Предложено объяснение эффекта сосуществования локализованных и делокализованных мессбауэровских спектров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного университета Молдавии.

Молекулярные кристаллы смешанной валентности (СВ) содержат кластеры, состоящие из двух или нескольких разновалентных ионов металла, объединенных лигандами в молекулярную систему. Каждый кластер содержит туннелирующий электрон либо дырку. Физические свойства кристаллов СВ определяются конкуренцией внутри- и межкластерных взаимодействий. Достаточно сильное межкластерное взаимодействие подавляет туннелирование электрона и приводит к кооперативным явлениям в кристаллах производных биферроцена [1,2], содержащих биядерные кластеры низкоспинового железа, и в кристаллах основных карбоксилатов  $[M_3O(O_2CCH_3)_6(L)_3]S$ , содержащих трехъядерные комплексы СВ [3,4], где М — переходный металл, железо либо марганец, L — лиганд, S — сольватная молекула. Необычное температурное поведение спектров различного диапазона в этих кристаллах показывает, что характерная черта наблюдаемых кооперативных явлений состоит в перераспределении электронной плотности с ростом температуры. В зарядово-упорядоченной фазе "лишний" электрон полностью либо частично локализован, и при низких температурах наблюдается суперпозиция спектров, характерных для ионов кластера с фиксированными степенями окисления. При повышении температуры зарядовое упорядочение разрушается и наблюдаются спектры с усредненными параметрами, свидетельствующие полной делокализации электрона. Установлено, что в кристаллах основных карбоксилатов и производных биферроцена температуры "усреднения" мессбауэровских спектров совпадают с температурами, при которых теплоемкости претерпевают скачок [1–4].

Первые работы по вибронной модели зарядового упорядочения [5–8] были основаны на приближении Пьефо–Крауза–Шатца (модель ПКШ) [9], в рамках которого предполагается, что каждый ион кластера имеет одно синглетное состояние, взаимодействующее с полносимметричной модой ближайшего окружения. В качестве кооперативного взаимодействия было выбрано межкластерное диполь-дипольное взаимодействие. В дальней-

шем развитие теории шло в направлении приближения модельных представлений к реальным системам. Так, в [10] было показано, что в соединениях биферроцена спектр низших одночастичных состояний каждого фрагмента кластера Fe(II)–Fe(III) низкоспинового железа состоит из двух близких по энергии молекулярных орбиталей типа  $d_{xy}$  и  $d_{x^2-y^2}$ . В [11] ПКШ-модель была обобщена на указанный случай. В [12] помимо полносимметричной моды, взаимодействующей с каждой из орбиталей  $d_{xy}$  и  $d_{x^2-y^2}$ , была введена мода Пьефо [13], модулирующая расстояние между фрагментами  $a$  и  $b$  димерного кластера. Теория зарядового и структурного упорядочения в СВ солях биферроцена была предложена в [14], где было учтено смешивание  $d_{xy}$ - и  $d_{x^2-y^2}$ -орбиталей неполносимметричным колебанием. Однако все упомянутые работы ограничены моделью, учитывающей в структуре кристаллов производных биферроцена [15] лишь катионы СВ, состоящие из двух разновалентных ионов железа, прилегающих к ним четырех циклопентадиенильных колец и атома заместителя X (X = I, Br, Cl, H и др.). Между тем кристаллы производных биферроцена состоят из колонок СВ катионов, окруженных колонками контранионов ( $I_3^-$ ,  $I_2Br^-$ ,  $Br_2I^-$  и др.) [15], либо из колонок, в которых СВ катионы чередуются с контранионами. При этом контранионы имеют два электронных состояния  $[X_A^- - Y - X_B]$  и  $[X_A - Y - X_B^-]$ , связанных переносом электрона, либо два устойчивых положения равновесия, между которыми анион совершает перескок. Осцилляция заряда в анионе и катион-анионное взаимодействие приводят не только к изменению условий локализации электрона в СВ катионе, но и к упорядочению заряда либо положения аниона в зависимости от его типа. Феноменологическая теория фазовых переходов в соединениях производных биферроцена с учетом взаимодействия СВ катионов с контранионами была построена в [16]. Однако в [16] используются одноорбитальная модель и полуфеноменологический гамильтониан межкластерного взаимодействия изинговского типа. Взаимодействие кластера с колебаниями решетки не рассматриваются. Между тем

”лишний” электрон в катионе СВ и осцилляция заряда в контранионе вызывают значительную деформацию локального окружения и способствуют стабилизации зарядово-упорядоченной фазы.

В настоящей работе предлагается двухорбитальная полуклассическая вибронная модель фазовых переходов в кристаллах производных биферроцена, учитывающая миграцию электрона в катионе СВ, осцилляцию заряда в контранионе и кооперативные катион-катионное и катион-анионное взаимодействия. Поскольку температурная зависимость мессбауэровского спектра отражает изменения в электронной структуре кристаллов производных биферроцена, связанные с фазовыми переходами, в рамках предложенной модели особое внимание уделяется интерпретации указанной температурной зависимости.

## 1. Гамильтониан кристалла

Кристаллы производные биферроцена, демонстрирующие фазовые переходы, относятся к низкоспиновым соединениям железа. Поскольку ион  $\text{Fe}^{3+}$  в этом случае можно рассматривать как имеющий дырку в  $d\epsilon$ -оболочке,  $S(\text{Fe}^{2+}) = 0$ ,  $S(\text{Fe}^{3+}) = 1/2$  и гейзенберговский обмен внутри каждого катиона СВ отсутствует. Взаимодействие ионов железа в катионе может быть описано в модели, учитывающей лишь перенос электрона. Предположим, что спектр низших электронных состояний катиона  $\text{Fe(II)}\text{--}\text{Fe(III)}$  с локализованными электронами состоит из двух орбиталей типа  $d_{xy}$  и  $d_{x^2-y^2}$  [10], разделенных энергетической щелью

$$\Delta = E(d_{xy}) - E(d_{x^2-y^2}). \quad (1)$$

Обозначим орбитали через  $\varphi_i(d_{x^2-y^2})$  и  $\psi_i(d_{xy})$  ( $i = a, b$ ) и введем параметры переноса  $p = \langle \varphi_a \parallel \varphi_b \rangle$  и  $p_1 = \langle \psi_a \parallel \psi_b \rangle$ , связанные с этими орбиталями [11]. Интегралами переноса  $\langle \varphi_a \parallel \psi_b \rangle$  между состояниями различной симметрии мы пренебрегаем [11]. Введем также параметр переноса  $\beta = \langle \Phi_A \parallel \Phi_B \rangle$ , связывающий состояния  $\Phi_A$  и  $\Phi_B$  контраниона.

Гамильтониан кристалла, состоящего из взаимодействующих катионов и контранионов, запишем в виде

$$H = \sum_{\mathbf{n}} H_{\mathbf{n}}^C + \sum_{\mathbf{m}} H_{\mathbf{m}}^A + \sum_{\mathbf{n}} H_{eL}^{Cn} + \sum_{\mathbf{m}} H_{eL}^{Am} + \sum_{\mathbf{n}} H_L^{Cn} + \sum_{\mathbf{m}} H_L^{Am} + V_{dd}^{CC} + V_{dd}^{CA}, \quad (2)$$

восемь членов гамильтониана будут представлены далее. В базисе состояний  $\varphi_i \Phi_j$ ,  $\psi_i \Phi_j$  ( $i = A, B$ ) электронные гамильтонианы катиона и аниона имеют вид

$$\mathbf{H}_{\mathbf{n}}^C = \begin{pmatrix} pI_{\mathbf{n}}^C & 0 \\ 0 & p_1I_{\mathbf{n}}^C \end{pmatrix} \otimes \sigma_x^{Cn} + \frac{\Delta}{2} \begin{pmatrix} -I_{\mathbf{n}}^C & 0 \\ 0 & I_{\mathbf{n}}^C \end{pmatrix} \otimes I_{\mathbf{n}}^C, \\ H_{\mathbf{m}}^A = \beta \begin{pmatrix} \sigma_x^{Am} & 0 \\ 0 & \sigma_x^{Am} \end{pmatrix} \otimes I_{\mathbf{m}}^A. \quad (3)$$

Здесь  $\sigma_x, \sigma_z$  — матрицы Паули,  $\otimes$  — символ прямого произведения матриц,  $I$  — единичная матрица  $2 \times 2$ .

Третье слагаемое в (2) описывает взаимодействие ”лишнего” электрона каждого катиона с асимметричной (out-of-phase [9]) модой  $q_{Cn} = [q_{A_1}^{na} - q_{A_1}^{nb}]/\sqrt{2}$ , где  $q_{A_1}^{ni}$  ( $i = a, b$ ) — полносимметричные смещения ионов ближайшего окружения центров  $a$  и  $b$  катиона,

$$H_{eL} = v_C q_{Cn} \tau_{\mathbf{n}}^C, \quad \tau_{\mathbf{n}}^C = \begin{pmatrix} I_{\mathbf{n}}^C & 0 \\ 0 & I_{\mathbf{n}}^C \end{pmatrix} \otimes \sigma_z^{Cn}, \quad (4)$$

$v_C$  — параметр вибронной связи для катиона. При записи (4) константы взаимодействия с орбиталями  $\varphi_i$  и  $\psi_i$  положены равными. Для солей биферроцена это доказано расчетом [11]. Мода  $q_{Cn}$  предполагается локальной, и дисперсия колебаний не учитывается. При этом свободные колебания  $\mathbf{n}$ -го катиона с частотой  $\omega_C$  предполагаются гармоническими

$$H_L^{Cn} = \frac{\hbar\omega_C}{2} \left( q_{Cn}^2 - \frac{\partial^2}{\partial q_{Cn}^2} \right). \quad (5)$$

Аналогичным образом вводятся оператор взаимодействия  $H_{eL}^{Am}$  контраниона с его антисимметричным колебанием, смешивающим туннельные состояния  $\Phi_{\pm} = (1/\sqrt{2})(\Phi_A \pm \Phi_B)$ , и гамильтониан  $H_L^{Am}$  свободных колебаний аниона

$$H_{eL}^{Am} = v_A q_{Am} \sigma_{\mathbf{m}}^A, \quad \sigma_{\mathbf{m}}^A = \begin{pmatrix} \sigma_z^{Am} & 0 \\ 0 & \sigma_z^{Am} \end{pmatrix} \otimes I_{\mathbf{m}}^A, \quad (6)$$

$$H_L^{Am} = \frac{\hbar\omega_A}{2} \left( q_{Am}^2 - \frac{\partial}{\partial q_{Am}^2} \right). \quad (7)$$

Наконец,  $V_{dd}^{CC}$  и  $V_{dd}^{CA}$  представляют собой операторы катион-катионного и катион-анионного диполь-дипольного взаимодействий

$$V_{dd}^{CC} = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{n}'} K_{CC}(\mathbf{n} - \mathbf{n}') \tau_{\mathbf{n}}^C \tau_{\mathbf{n}'}^C, \\ V_{dd}^{CA} = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{m}} K_{CA}(\mathbf{n} - \mathbf{m}) \tau_{\mathbf{n}}^C \sigma_{\mathbf{m}}^A. \quad (8)$$

Здесь

$$K_{CC}(\mathbf{n} - \mathbf{n}') = d_0^2 R_{nn'}^{-3} (3 \cos^2 \theta_{nn'} - 1), \\ K_{CA}(\mathbf{n} - \mathbf{m}) = d_0 D_0 R_{nm}^{-3} (3 \cos^2 \theta_{nm} - 1), \quad (9)$$

$R_{nn'}$  и  $R_{nm}$  — расстояния между катионами  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{n}'$ , катионом  $\mathbf{n}$  и анионом  $\mathbf{m}$  соответственно,  $\theta_{nn'}$  и  $\theta_{nm}$  — полярные углы векторов  $\mathbf{R}_{nn'}$  и  $\mathbf{R}_{nm}$ . Поскольку среднее расстояние между анионами велико по сравнению со средним расстоянием между катионами либо катионом и анионом, мы пренебрегаем в дальнейшем анион-анионным взаимодействием. В (9)  $d_0 = eR_{ab}/2$  — дипольный момент катиона с полностью локализованным электроном; в зависимости от типа аниона  $D_0 = qr_{AB}/2$  — дипольный момент аниона с полностью локализованным зарядом либо аниона, находящегося в одном из положений равновесия, соответственно  $r_{AB}$  — расстояние между фрагментами аниона либо расстояние между двумя устойчивыми положениями равновесия. В последнем случае  $R_{nm}$  — расстояние между катионом и серединой отрезка  $r_{AB}$ , соединяющего два положения равновесия аниона.

## 2. Приближение молекулярного поля в полуклассической вибронной модели

Перейдем далее к приближению молекулярного поля, заменяя в гамильтонианах взаимодействия величины  $\tau_n^C \tau_{n'}^C$  и  $\tau_n^C \sigma_m^A$  на

$$\tau_n^C \tau_{n'}^C = \bar{\tau} \tau_n^C + \bar{\tau} \tau_{n'}^C - \bar{\tau}^2, \quad \tau_n^C \sigma_m^A = \bar{\tau} \sigma_m^A + \bar{\tau} \tau_n^C - \bar{\tau} \bar{\sigma}, \quad (10)$$

параметры  $d_0 \bar{\tau}$  и  $D_0 \bar{\sigma}$  характеризуют средние дипольные моменты катиона и аниона, причем величины  $\bar{\tau}$  и  $\bar{\sigma}$  играют роль безразмерных параметров порядка

$$\bar{\tau} = \frac{\text{Sp}[\exp(-\tilde{H}/kT) \tau_n^C]}{\text{Sp}[\exp(-\tilde{H}/kT)]}, \quad \bar{\sigma} = \frac{\text{Sp}[\exp(-\tilde{H}/kT) \sigma_n^A]}{\text{Sp}[\exp(-\tilde{H}/kT)]}. \quad (11)$$

Здесь  $\tilde{H}$  — гамильтониан кристалла в приближении молекулярного поля, который распадается на сумму одноузельных гамильтонианов

$$H_n^C = H_n^C + H_{eL}^{Cn} + H_L^{Cn} - K_C \bar{\tau} \tau_n^C, \quad (12)$$

$$H_m^A = H_m^A + H_{eL}^{Am} + H_L^{Am} - \frac{1}{2} K_{CA} \bar{\tau} \sigma_m^A, \quad (13)$$

где

$$K_C = \sum_{n'} K_{CC}(\mathbf{n} - \mathbf{n}'), \quad K_{CA} = \sum_{\mathbf{m}} K_{CA}(\mathbf{n} - \mathbf{m})$$

являются структурными параметрами, зависящими от взаимного расположения катионов и анионов в кристаллической решетке. Эти параметры имеют различные значения в кристаллах производных биферроцена, состоящих из отдельных столбцов катионов и анионов, и в кристаллах, состоящих из столбцов, внутри которых катионы и анионы чередуются.

В соответствии с приближением молекулярного поля необходимо найти собственные значения гамильтонианов (12) и (13) при произвольном значении параметров порядка  $\bar{\tau}$  и  $\bar{\sigma}$ , т.е. при произвольной температуре, а затем эти собственные значения подставить в (11). Полученная таким образом система самосогласованных уравнений определяет зависимости  $\bar{\tau}(T)$  и  $\bar{\sigma}(T)$ . Между тем в случае неадиабатической псевдоан-теллеровской вибронной задачи с гамильтонианами (12), (13), решаемой только численно, система самосогласованных уравнений для параметров порядка в явном виде не получается. Поэтому в дальнейшем мы прибегнем к адиабатическому приближению в рамках метода молекулярного поля, пренебрегая кинетической энергией ядер в (12) и (13). В этом приближении энергии катиона и аниона представляют собой адиабатические потенциалы. Указанное приближение было использовано в работах [5–8], где было показано, что характеристики зарядово-упорядоченного состояния обнаруживают физически правильные особенности температурного поведения как при сильной вибронной связи, так и при промежуточной и слабой. Вычисление шпуров в (11)

удобно выполнить с помощью адиабатических функций, диагонализующих гамильтонианы (12) и (13),

$$\psi_{1,2}^C = \left[ \frac{1}{2} \left( 1 \mp \frac{f_C(q_C)}{W(q_C)} \right) \right]^{1/2} \varphi_a \pm \left[ \frac{1}{2} \left( 1 \pm \frac{f_C(q_C)}{W(q_C)} \right) \right]^{1/2} \varphi_b,$$

$$\psi_{3,4}^C = \left[ \frac{1}{2} \left( 1 \mp \frac{f_C(q_C)}{W_1(q_C)} \right) \right]^{1/2} \psi_a \pm \left[ \frac{1}{2} \left( 1 \pm \frac{f_C(q_C)}{W_1(q_C)} \right) \right]^{1/2} \psi_b,$$

$$\Phi_{1,2} = \left[ \frac{1}{2} \left( 1 \mp \frac{f_A(q_A)}{W_2(q_A)} \right) \right]^{1/2} \Phi_A \pm \left[ \frac{1}{2} \left( 1 \pm \frac{f_A(q_A)}{W_2(q_A)} \right) \right]^{1/2} \Phi_B. \quad (14)$$

Здесь

$$W(q_C) = [p^2 + f_C^2(q_C)]^{1/2}; \quad W_1(q_C) = [p_1^2 + f_C^2(q_C)]^{1/2};$$

$$W_2(q_A) = [\beta^2 + f_A^2(q_A)]^{1/2},$$

$$f_C(q_C) = K_C \bar{\tau} + \frac{1}{2} K_{CA} \bar{\sigma} - V_C q_C, \quad f_A(q_A) = \frac{1}{2} K_{CA} \bar{\tau} - V_A q_A.$$

Соответствующие адиабатические потенциалы имеют вид

$$U_{1,2}^C(q_C) = \frac{\hbar \omega_C}{2} q_C^2 \pm W(q_C),$$

$$U_{3,4}^C(q_C) = \frac{\hbar \omega_C}{2} q_C^2 + \Delta \pm W_1(q_C),$$

$$U_{1,2}^A(q_A) = \frac{\hbar \omega_A}{2} q_A^2 \pm W_2(q_A). \quad (15)$$

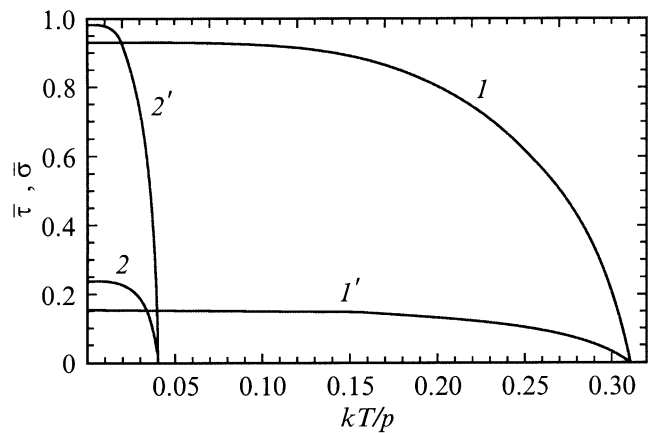
Суммирование по электронно-колебательным состояниям в (11) заменяется в полуклассическом приближении интегрированием по колебательным координатам  $q_C$  и  $q_A$ . В результате для параметров порядка  $\bar{\tau}$  и  $\bar{\sigma}$  получаем систему самосогласованных уравнений

$$\bar{\sigma} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[ -\frac{\hbar \omega_A^2}{2kT} \right] \text{sh} \left( \frac{W_2(q_A)}{kT} \right) \frac{f_A(q_A)}{W_2(q_A)} dq_A}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[ -\frac{\hbar \omega_A^2}{2kT} \right] \text{ch} \left( \frac{W_2(q_A)}{kT} \right) dq_A},$$

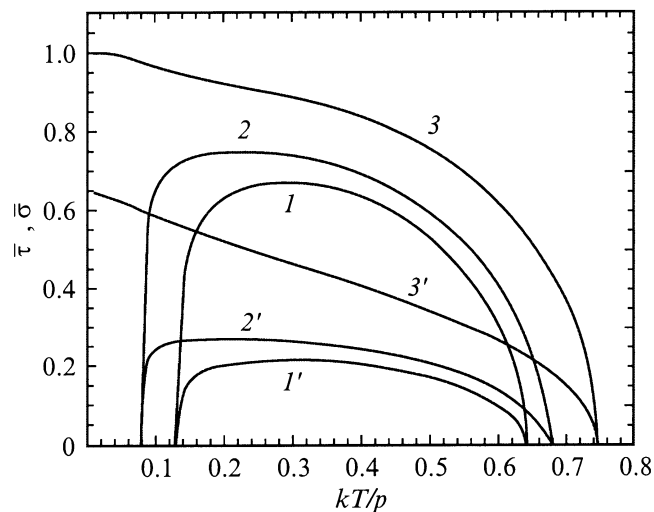
$\bar{\tau} =$

$$\frac{\int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[ -\frac{\hbar \omega_C q_C^2}{2kT} \right] \left[ \text{sh} \left( \frac{W(q_C)}{kT} \right) \frac{1}{W(q_C)} + \exp \left[ -\frac{\Delta}{kT} \right] \text{sh} \left( \frac{W_1(q_C)}{kT} \right) \frac{1}{W_1(q_C)} \right] f_C(q_C) dq_C}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[ -\frac{\hbar \omega_C q_C^2}{2kT} \right] \left[ \text{ch} \left( \frac{W(q_C)}{kT} \right) + \exp \left[ -\frac{\Delta}{kT} \right] \text{ch} \left( \frac{W_1(q_C)}{kT} \right) \right] dq_C}. \quad (16)$$

Система уравнений (16) имеет ряд нетривиальных решений, определяемых соотношениями между вибронными параметрами, параметрами переноса и характерными энергиями катион-катионного и катион-анионного взаимодействий.



**Рис. 1.** Температурная зависимость параметров порядка  $\bar{\tau}$  ( $I, 2$ ) и  $\bar{\sigma}$  ( $I', 2'$ ) при  $p/\hbar\omega_C = 1.7$ ,  $\Delta/p = 0$ ,  $p/K_C = 3$ ,  $\omega_A/\omega_C = 0.5$ ,  $\beta/p = 1$ ,  $K_{CA}/K_C = 1$ .  $I, I' - v_A = 0$ ,  $v_C/\hbar\omega_C = 2$ ;  $2, 2' - v_A/\hbar\omega_C = 2$ ,  $v_C = 0$ .

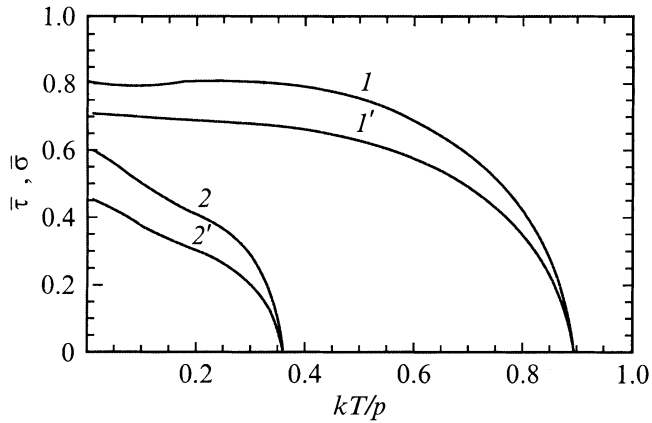


**Рис. 2.** Температурная зависимость параметров порядка  $\bar{\tau}$  ( $I-3$ ) и  $\bar{\sigma}$  ( $I'-3'$ ) в случае одного либо двух фазовых переходов при  $p/\hbar\omega_C = 1.7$ ,  $\Delta/p = -0.45$ ,  $p/K_C = 1.5$ ,  $\omega_A/\omega_C = 0.5$ ,  $\beta/p = 1.5$ ,  $K_{CA}/K_C = 1.5$ .  $v_C = v_A = 0$  ( $I, I'$ ),  $0.45\hbar\omega_C$  ( $2, 2'$ ) и  $\hbar\omega_C$  ( $3, 3'$ ).

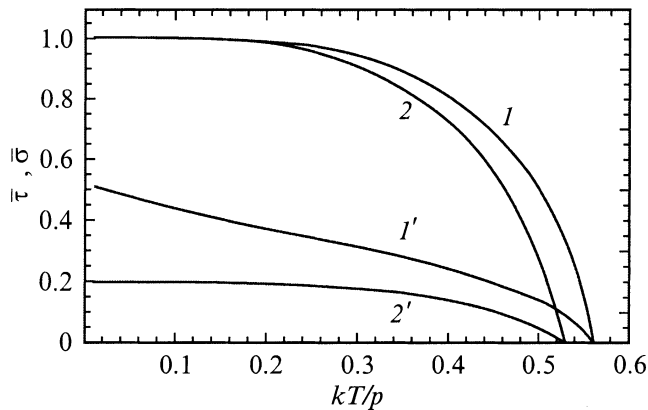
В [14] было показано, что в двухорбитальной модели в кристалле, состоящем только из взаимодействующих димеров СВ низкоспинового железа, два фазовых перехода возможны при  $-1 < \Delta/p \leq x^*$ ,  $1 < p/D \leq y^*$  (где  $D$  — характерная энергия межкластерного диполь-дипольного взаимодействия, параметры  $x^*$  и  $y^*$  определяются численно). Между тем один фазовый переход имеет место при  $p/D < 1$ ,  $\Delta/p > x^*$  либо  $\Delta/p < -1$ ,  $p_1/D < 1$ . Если на каждом центре кластера имеется одна орбиталь, как в случае аниона, то система характеризуется одним параметром переноса. В этом случае может происходить только один фазовый переход при условии, что параметр переноса много меньше характерной энергии межкластерного взаимодействия. Исходя из этого, проанализи-

руем температурную зависимость параметров порядка  $\bar{\tau}$  и  $\bar{\sigma}$  в системе взаимодействующих катионов и анионов в принятой выше модели, учитывающей две орбитали на катионе и одну на анионе.

В дальнейшем для простоты примем, что  $p \gg p_1$ , как это было показано в [11] для солей биферроцена при расчете методом МО. Поскольку для исследуемых соединений  $p = 500 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_C = 300 \text{ cm}^{-1}$  [11],  $\omega_A = 150 \text{ cm}^{-1}$  [16], имеем  $p/\omega_C = 1.7$ ,  $\omega_A/\omega_C = 0.5$ . Рассмотрим сначала случай, когда основным состоянием изолированного катиона СВ является уровень с энергией  $-p$  и волновой функцией  $\varphi_- = (\varphi_a - \varphi_b)/\sqrt{2}$  ( $\Delta/p > -1$ ). На рис. 1 и 2 показано семейство кривых, иллюстрирующих влияние вибронного взаимодействия на температурную зависимость параметров порядка  $\bar{\tau}(T)$  и  $\bar{\sigma}(T)$ . Из этих рисунков видно, что параметры  $\bar{\tau}(T)$  и  $\bar{\sigma}(T)$  обращаются в нуль одновременно при температурах фазовых переходов. При слабых кооперативных взаимодействиях ( $\beta/K_{CA} = 1$ ,  $p/K_C = 3$ ) в замороженной решетке зарядовое упорядочение отсутствует. Решением системы уравнений (16) при всех температурах является  $\bar{\tau} = \bar{\sigma} = 0$ . Вибронное взаимодействие в катионе ( $v_C/\hbar\omega_C = 2$ ) приводит к локализации "лишнего" электрона в нем, и максимальный дипольный момент катиона становится равным  $0.93d_0$ . Локализованный электрон в катионе индуцирует дипольный момент аниона. Однако  $\bar{\sigma}_1 \ll \bar{\tau}_1$ , поскольку  $v_A = 0$  (кривые  $I', I$  на рис. 1). Кривые  $2$  и  $2'$  (рис. 1) демонстрируют противоположную ситуацию, когда при температурах  $T < T_c$  ( $T_c$  — температура фазового перехода) анион вследствие взаимодействия со своим нечетным колебанием обладает локализованным "лишним" зарядом либо находится в фиксированном положении равновесия, подавляя таким образом туннелирование электрона в катионе. На рис. 2 показаны кривые  $\bar{\tau}$  и  $\bar{\sigma}$  в случае, когда в жесткой решетке возможны два фазовых перехода при температурах  $T'_c$  и  $T_c$  ( $T'_c < T_c$ ) (кривые  $I, I', 2, 2'$  на рис. 2). Зарядово-упорядоченное состояние существует в конечной области температур  $T'_c < T < T_c$ . С ростом вибронного взаимодействия расширяется область температур, в которой стабилизируется зарядово-упорядоченная фаза, и увеличиваются значения  $\bar{\tau}$  и  $\bar{\sigma}$  (кривые  $2, 2'$  на рис. 2). Наконец, при  $v_A = v_C = \hbar\omega_C$  вместо двух фазовых переходов появляется один, максимальные значения  $\bar{\tau}$  и  $\bar{\sigma}$  возрастают. Полученный результат можно качественно интерпретировать следующим образом. Поскольку параметр переноса  $p$  основного состояния ( $\Delta/p = -0.45$ ) превосходит энергию катион-катионного взаимодействия ( $p/K_C = 1.5$ ), последнее не может локализовать электрон в катионе. В то же время  $\beta/K_{CA} = 1.5$ . Поэтому при  $v_A = v_C = 0$  и низких температурах, когда заселены только основные состояния катиона и аниона, кристалл находится в неупорядоченном состоянии. Для первого возбужденного уровня в катионе туннельное расщепление  $p_1$  много меньше характерной энергии  $K_C$  катион-катионного взаимодействия. Поэтому заселение этого уровня приводит к упорядочению электронов в катионах и отличному от нуля молекулярному полю



**Рис. 3.** Температурное поведение параметров порядка  $\bar{\tau}$  ( $I, 2$ ) и  $\bar{\sigma}$  ( $I', 2'$ ) как функций отношения  $K_{CA}/K_C$  при  $p/\hbar\omega_C = 1.7$ ,  $v_A/\hbar\omega_C = 0.5$ ,  $v_C/\hbar\omega_C = 1$ ,  $\Delta/p = 0$ ,  $p/K_C = 5$ ,  $\omega_A/\omega_C = 0.5$ ,  $\beta/p = 1$ .  $K_{CA}/K_C = 10$  ( $I, I'$ ) и  $6.25$  ( $2, 2'$ ).



**Рис. 4.** Температурная зависимость параметров порядка  $\bar{\tau}$  ( $I, 2$ ) и  $\bar{\sigma}$  ( $I', 2'$ ) при  $p/\hbar\omega_C = 1.7$ ,  $\Delta/p = -1.5$ ,  $p/K_C = 2$ ,  $\omega_A/\omega_C = 0.5$ ,  $\beta/p = 1.5$ ,  $K_{CA}/K_C = 1.2$ .  $v_C = v_A = \hbar\omega_C$  ( $I, I'$ ) и  $0$  ( $2, 2'$ ).

на каждом анионе, что влечет за собой упорядоченное состояние анионов. При повышении температуры корреляция дипольных моментов разрушается, и кристалл снова переходит в разупорядоченное состояние. При включении вибронного взаимодействия расстояние между минимумами основного и первого возбужденного адиабатических потенциалов катиона с параметрами переноса  $p$  и  $p_1$  соответственно уменьшается, область существования зарядово-упорядоченной фазы расширяется (кривая 2 на рис. 2). Наконец, при  $v_A = v_C = \hbar\omega_C$  основным становится минимум адиабатического потенциала  $U_4^C(q_C)$  с параметром переноса  $p_1$ , и условия стабилизации зарядово-упорядоченной фазы во всем кристалле становятся намного мягче, в кристалле происходит один фазовый переход.

Влияние кооперативного катион-анионного взаимодействия демонстрирует рис. 3. С ростом параметра  $K_{CA}/K_C$  фазовый переход происходит при более высокой темпе-

ратуре, в то время как значения  $\bar{\tau}$  и  $\bar{\sigma}$  увеличиваются. В обоих вариантах расчета, представленных на рис. 3,  $p/K_C = 5$ . Это показывает, что сильное катион-анионное взаимодействие выстраивает дипольные моменты катионов и при достаточно быстром туннелировании электронов в катионах. На рис. 4 представлена температурная зависимость параметров порядка, когда основным является уровень с туннельным расщеплением  $p_1 \ll p$  и волновой функцией  $\psi_- = (\psi_a - \psi_b)/\sqrt{2}$ . В этом случае достаточно даже очень слабого катион-катионного взаимодействия, чтобы подавить туннелирование электрона в катионе. Поэтому зарядово-упорядоченная фаза стабилизируется при  $p/K_C = 2$ ,  $\beta/K_{CA} = 1.25$ .

### 3. Мессбауэровские спектры

Зависимость молекулярного поля от температуры приводит к частично зависящей от температуры делокализации электрона. Этот эффект называют делокализацией в стационарном смысле [17], так как спектр определяется не частотой перескоков "лишнего" электрона, а перераспределением электронной плотности внутри кластера СВ при изменении температуры. В работах [7,8,18–21] был количественно исследован стационарный (пространственный) механизм температурных переходов типа локализация–делокализация в мессбауэровских спектрах молекулярных кристаллов СВ. Далее на основе теории стационарной локализации–делокализации "лишнего" электрона проводятся расчеты мессбауэровских спектров кристаллов производных биферроцена в двух-орбитальной вибронной модели зарядового упорядочения. Оператор квадрупольного взаимодействия электронных оболочек димерного кластера с одинаковыми ядрами  $a$  и  $b$  записывается в виде

$$V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \frac{e^2 Q_n}{4I(2I-1)} \sum_{k=a,b} \mathbf{q}_k [3\hat{f}_{zk}^2 - I(I+1)], \quad (17)$$

где  $Q_n$  — квадрупольный момент ядра,  $\mathbf{q}_k = \sum_i (3z_{ik}^2 - r_{ik}^2)/r_{ik}^5$  — оператор градиента электрического поля на ядре  $k$ ,  $r_{ik}$  — радиус-вектор  $i$ -го электрона, отсчитанный от ядра  $k$ ,  $I$  — спин ядра. Введем также оператор изомерного сдвига

$$\delta = \frac{2\pi^2 e^2 z_n}{5} \sum_{i,k} \delta(\mathbf{r}_{ik}) [R_{ex}^2 - R_{gr}^2]. \quad (18)$$

Здесь  $R_{ex}$  и  $R_{gr}$  — радиусы ядра в возбужденном и основном состояниях. Квадрупольное расщепление и изомерный сдвиг в определенном состоянии катиона с волновой функцией  $\psi_i^C(q_C)$  находятся усреднением операторов (17) и (18) по электронным координатам, а затем интегрированием по колебательной координате  $q_C$ . Однако с учетом того, что с наибольшей вероятностью при данной температуре система находится в минимумах листов адиабатического потенциала, для каждого листа

адиабатического потенциала квадрупольное расщепление и изомерный сдвиг определялись в его минимумах. Квадрупольное расщепление на ядре иона  $a$  кластера при произвольной температуре в состоянии  $\psi_i^C(q_C^{i\gamma})$  дается выражением

$$\Delta E_{Qa}^{(1,2)\gamma} = \frac{e^2 Q_n}{4} \left[ \left( 1 \mp \frac{f_C(q_C^{(1,2)\gamma})}{W(q_C^{(1,2)\gamma})} \right) q + \left( 1 \pm \frac{f_C(q_C^{(1,2)\gamma})}{W(q_C^{(1,2)\gamma})} \right) q^* \right],$$

$$\Delta E_{Qa}^{(3,4)\gamma} = \frac{e^2 Q_n}{4} \left[ \left( 1 \mp \frac{f_C(q_C^{(3,4)\gamma})}{W_1(q_C^{(3,4)\gamma})} \right) q + \left( 1 \pm \frac{f_C(q_C^{(3,4)\gamma})}{W_1(q_C^{(3,4)\gamma})} \right) q^* \right]. \quad (19)$$

Здесь  $\gamma = 1$  для адиабатических потенциалов  $U_a^C(q_C)$  ( $\alpha = 1, 3, 4$ ), имеющих один минимум в точке  $q_C^{(\alpha)1}$ . Последнее имеет место для  $U_4^C$ , поскольку  $p \gg p_1$ . Адиабатический потенциал  $U_2^C(q_C)$  имеет два минимума, поэтому  $\gamma$  принимает значения 1, 2. Квадрупольное расщепление на ядре  $b$  получается заменой  $q^* \leftrightarrow q$ ,  $q \leftrightarrow q^*$ . Через  $q$  и  $q^*$  обозначены средние градиенты электрических полей ионов Fe(III) и Fe(II), т.е. ионов катиона с полностью локализованным электроном. Эта величина находится непосредственно из эксперимента на моноядерных комплексах (фрагментах кластера). Аналогичным образом получаются изомерные сдвиги в состояниях  $\psi_i^C(q_C^{i\gamma})$  катиона

$$\delta_a^{(1,2)\gamma} = \frac{1}{2} \left[ \left( 1 \mp \frac{f_C(q_C^{(1,2)\gamma})}{W(q_C^{(1,2)\gamma})} \right) \delta + \left( 1 \pm \frac{f_C(q_C^{(1,2)\gamma})}{W(q_C^{(1,2)\gamma})} \right) \delta^* \right],$$

$$\delta_a^{(3,4)\gamma} = \frac{1}{2} \left[ \left( 1 \mp \frac{f_C(q_C^{(3,4)\gamma})}{W_1(q_C^{(3,4)\gamma})} \right) \delta + \left( 1 \pm \frac{f_C(q_C^{(3,4)\gamma})}{W_1(q_C^{(3,4)\gamma})} \right) \delta^* \right], \quad (20)$$

где  $\delta$  и  $\delta^*$  — изомерные сдвиги для ядер Fe(III) и Fe(II). Ядро "чувствует" квадрупольное расщепление и изомерный сдвиг от состояния катиона  $\psi_i^C(q_C^{i\gamma})$  в данном минимуме  $q_C^{i\gamma}$ , если ширина этого состояния меньше соответствующих ему квадрупольного расщепления и изомерного сдвига, т.е. при медленной релаксации. Суммарный мессбауэровский спектр при этом получается суммированием спектров, происходящих от различных состояний катиона  $\psi_i^C(q_C^{i\gamma})$  в минимумах  $q_C^{i\gamma}$  адиабатических потенциалов в молекулярном поле. При быстрой релаксации, т.е. при ширине уровня, превышающей квадрупольное расщепление, обусловленное им, ядра "видят" только средние значения параметров. В этом случае вклады различных минимумов адиабатических потенциалов в квадрупольное расщепление и изомерный сдвиг усредняются по равновесным заселенностям.

Структура минимумов адиабатических потенциалов катиона в молекулярном поле такова, что с ростом температуры щель между минимумами потенциалов  $U_3^C(q_C)$  и  $U_4^C(q_C)$  ( $p \gg p_1$ ), а также щель между двумя минимумами листа  $U_2^C(q_C)$  уменьшаются и при температуре  $T_c$  обращаются в нуль. В то время как адиабатический потенциал  $U_1^C(q_C)$  при  $T \rightarrow T_c$  имеет минимум в точке

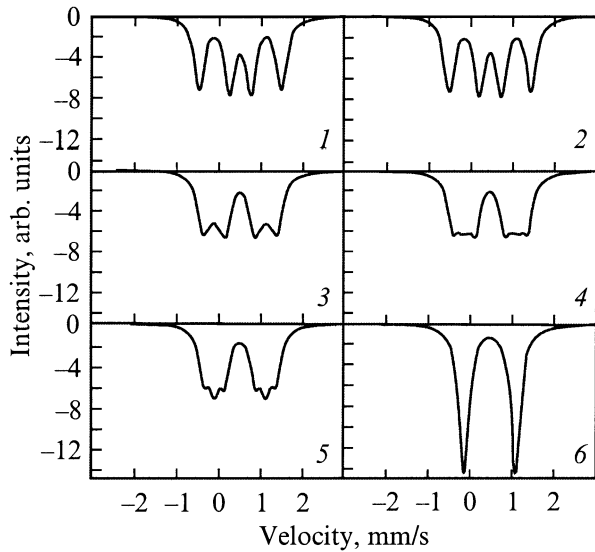
$q_C^{11} = 0$  и соответственно значение  $U_1^C(q_C^{11}) = p$ . Предполагая, что релаксация состояния  $\psi_1^C(q_C^{11})$  идет медленно, расчет квадрупольного расщепления  $\Delta E_{Qi}^{(1,1)1}$  и изомерного сдвига  $\delta_i^{(1,1)1}$  проведем с помощью соотношений (19), (20).

Быстрое сближение минимумов адиабатического потенциала  $U_2^C(q_C)$  при  $T \rightarrow T_c$  приводит к необходимости усреднения вкладов в  $\Delta E_{Qi}$  и  $\delta_i$  от состояния  $\psi_2$  в точках  $q_C^{21}$  и  $q_C^{22}$  по равновесным заселенностям минимумов  $U_2^C(q_C^{21})$  и  $U_2^C(q_C^{22})$

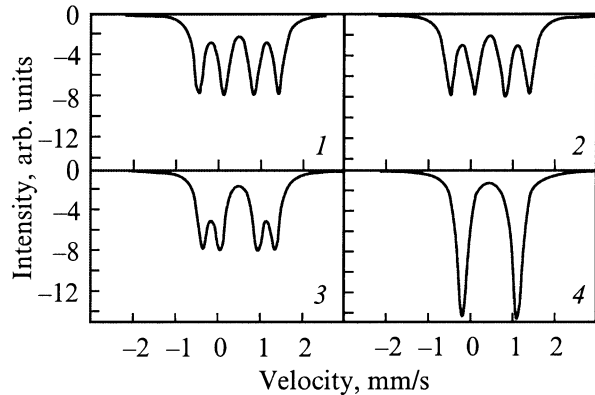
$$\Delta E_{Qi}^{(2)} = \frac{\sum_{\gamma=1}^2 \Delta E_{Qi}^{(2)} \exp[-U_2^C(q_C^{2\gamma})/kT]}{\sum_{\gamma=1}^2 \exp[-U_2^C(q_C^{2\gamma})/kT]}, \quad i = a, b. \quad (21)$$

Аналогичным образом записывается выражение для  $\delta_i^{(2)}$ . Величины  $\Delta E_{Qi}^{(3,4)}$  и  $\delta_i^{(3,4)}$ , относящиеся к листам  $U_3^C$  и  $U_4^C$ , легко получить, усредняя  $\Delta E_{Qi}^{(3)1}$ ,  $\Delta E_{Qi}^{(4)1}$ ,  $\delta_i^{(3)1}$ ,  $\delta_i^{(4)1}$  по равновесным заселенностям минимумов листов  $U_3^C$  и  $U_4^C$ .

Полный мессбауэровский спектр (т.е. наблюдаемый спектр) представляет собой суперпозицию лоренцевских кривых, соответствующих различным электронным состояниям кластера в молекулярном поле с учетом их больцмановских заселенностей. На рис. 5 и 6 показано температурное поведение мессбауэровских спектров кристаллов биферроцен трииодида и диано биферроцен гексафлюороантимоната. Спектры рассчитаны с помощью формул (19)–(21) при величине изомерного сдвига  $\delta(\text{Fe}^{3+}) = \delta(\text{Fe}^{2+}) = 0.48 \text{ mm/s}$  [22] и вибронной константе  $\nu_C = 417 \text{ cm}^{-1}$  [11]. Параметры квадрупольного расщепления  $e^2 Q_n q(\text{Fe}^{3+})/2$ ,  $e^2 Q_n q(\text{Fe}^{2+})/2$  и молекулярного поля  $K_C$ , щели  $\Delta$  были взяты также из [22]:  $e^2 Q_n q(\text{Fe}^{3+})/2 = 0.54 \text{ mm/s}$ ,  $e^2 Q_n q(\text{Fe}^{2+})/2 = 2.08 \text{ mm/s}$ ,  $K_C = 172 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta = 322 \text{ cm}^{-1}$  (диано биферроцен гексафлюороантимонат);  $e^2 Q_n q(\text{Fe}^{3+})/2 = 0.3 \text{ mm/s}$ ,  $e^2 Q_n q(\text{Fe}^{2+})/2 = 2.11 \text{ mm/s}$ ,  $K_C = 200 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta = -81 \text{ cm}^{-1}$  (биферроцен трииодид). Значения параметров  $p$ ,  $\omega_C$ ,  $\omega_A$  были приведены выше в разделе 2, параметр переноса  $\beta$  был взят равным  $480 \text{ cm}^{-1}$ . Наконец, вибронная константа  $\nu_A$  и параметр молекулярного поля  $K_{CA}$  были определены для рассматриваемых кристаллов по оптимальному совпадению рассчитанных температур фазовых переходов с наблюдаемыми. Температурные зависимости параметров порядка  $\bar{\sigma}$  и  $\bar{\tau}$  для обоих кристаллов приведены на рис. 7. Начнем обсуждение со спектра кристалла трииодид биферроцена. При низких температурах ( $T \leq 200 \text{ K}$ ) спектр состоит из двух дублетов с квадрупольными расщеплениями, характерными для  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  (рис. 5). С ростом температуры линии дублетов сближаются, квадрупольные расщепления становятся отличными от  $\Delta E_Q(\text{Fe}^{2+})$  и  $\Delta E_Q(\text{Fe}^{3+})$ . Уже при температуре  $T = 335 \text{ K}$  в спектре появляется делокализованная компонента. Она обладает заметной интенсивностью. Таким образом, спектр состоит из трех дублетов: двух



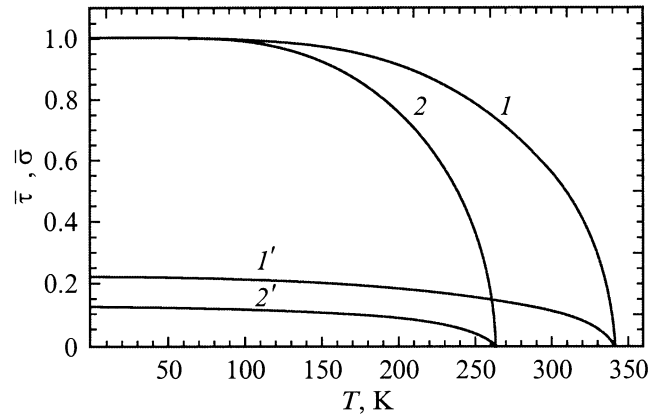
**Рис. 5.** Температурное поведение мессбауэровского спектра кристалла трииодид биферроцена при  $T = 100$  (1), 200 (2), 330 (3), 335 (4), 338 (5) и 342 К (6).



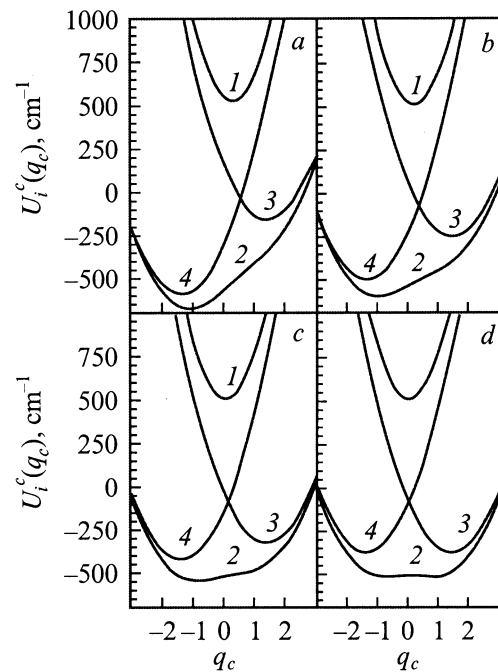
**Рис. 6.** Температурная зависимость мессбауэровского спектра кристалла диiodо биферроцен гексафлюороантимоната при  $T = 100$  (1), 200 (2), 263 (3) и 265 К (4).

локализованных и одного делокализованного. Наконец, при  $T = T_c$  спектр усредняется. Эти результаты качественно объясняются на языке адиабатических потенциалов (рис. 8). При низких температурах заселен только наиболее глубокий минимум нижнего листа адиабатического потенциала  $U_2^C(q_c)$  (рис. 8, a) и система локализована  $\psi_2^C(q_c^{21}) \approx \varphi_a(\mathbf{r})$ ,  $\psi_2^C(q_c^{22}) \approx \varphi_b(\mathbf{r})$ , в результате в мессбауэровском спектре наблюдаются два дублета (рис. 5). При повышении температуры (уменьшение параметров молекулярного поля) минимумы листа  $U_2^C$  сближаются по энергии (рис. 8, b), что приводит в свою очередь к сближению линий в мессбауэровском спектре. Одновременно начинает заселяться минимум листа адиабатического потенциала  $U_4^C(q_c)$ . Поэтому при температуре  $T = 335$  К спектр содержит три дублета: два локализованных, происходящих от листа  $U_4^C$ , и один делока-

лизованный от  $U_2^C$ . Лист адиабатического потенциала  $U_2^C$  дает делокализованный дублет, поскольку при  $T = 335$  К его минимумы почти выравниваются (рис. 8, c). Между тем при этой же температуре в минимуме листа  $U_4^C$ , система остается локализованной. Такая ситуация имеет место из-за большой разницы в параметрах переноса  $p$  и  $p_1$  и вследствие малых значений параметров  $\bar{\tau}$  и  $\bar{\sigma}$  при 335 К. Таким образом, предложенная модель дает ясное физическое объяснение эффекта сосуществования локализованных и делокализованных спектров, обнаруженного в экспериментах группой Хендриксона [23–25].



**Рис. 7.** Температурная зависимость параметров порядка  $\bar{\tau}$ ,  $\bar{\sigma}$  в кристаллах трииодид биферроцена (1, 1') и диiodо биферроцен гексафлюороантимоната (2, 2').



**Рис. 8.** Температурная зависимость адиабатических потенциалов  $U_i^C(q_c)$  ( $i = 1-4$ ) катиона в приближении молекулярного поля для кристалла трииодид биферроцена при  $T = 100$  (a), 300 (b), 335 (c) и 342 К (d).

Для кристалла диито биферроцен гексафлюороантимоната (рис. 6) температурное поведение мессбауэровского спектра отличается от описанного выше. В широком интервале температур спектр содержит два дублета. С температурой изменяются лишь расстояния между линиями дублетов. Наконец, при температуре фазового перехода спектр трансформируется в усредненный дублет. Как и в предыдущем случае, нижним является лист адиабатического потенциала  $U_2^C$ . Однако расстояние между минимумами нижнего листа и минимумом первого возбужденного  $U_4^C$  больше энергии  $kT_c$ , так что при всех температурах  $T \leq T_c$  заселенность минимума листа  $U_4^C$  и, следовательно, интенсивность спектра, исходящего от листа  $U_4^C$ , пренебрежимо малы. Поэтому в спектре ни при каких температурах не проявляются три дублета.

В заключение сформулируем основные результаты работы. Выполнено исследование зарядового упорядочения и фазовых переходов и их проявлений в мессбауэровских спектрах кристаллов производных биферроцена на основе микроскопической модели, учитывающей сложный спектр туннельных состояний катиона и аниона, электронно-колебательное взаимодействие псевдоантеллеровского типа в катионе и анионе и кооперативные катион-катионное и катион-анионное взаимодействия. Показано, что наряду с мессбауэровскими спектрами локализованного типа ( $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) при низких температурах и делокализованного типа ( $Fe^{2.5+}$ , усредненные) при высоких температурах, возможны спектры, состоящие из трех дублетов, в которых проявляется сосуществование локализованных ( $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) и усредненных типов ( $Fe^{2.5+}$ ) спектров. Предложено объяснение экспериментальных данных по мессбауэровским спектрам кристаллов трииодид биферроцена и диито биферроцен гексафлюороантимоната.

## Список литературы

- [1] M. Sorai, A. Nishimori, D.N. Hendrickson, T.-Y. Dong, M.J. Cohn. *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 14, 4266 (1987).
- [2] R.J. Webb, P.M. Hagen, R.J. Wittebort, M. Sorai, D.N. Hendrickson. *Inorg. Chem.* **31**, 10, 1791 (1992).
- [3] V. Kaneko, M. Nakano, M. Sorai, Ho G Jang, D.N. Hendrickson. *Inorg. Chem.* **28**, 6, 1067 (1989).
- [4] Ho G Jang, K. Kaji, M. Sorai, R.J. Wittebort, S.J. Geib, A.L. Rheingold, D.N. Hendrickson. *Inorg. Chem.* **29**, 18, 3547 (1990).
- [5] С.И. Клокишнер, Б.Л. Кушкuleй, Б.С. Цукерблат. *ФТТ* **34**, 3, 832 (1992).
- [6] B.S. Tsukerblat, S.I. Klokishner, B.L. Kuskuley. *Chem. Phys.* **166**, 1, 97 (1992).
- [7] S.I. Klokishner, B.S. Tsukerblat, B.L. Kuskuley. *New J. Chem.* **17**, 1–2, 43 (1993).
- [8] S.I. Klokishner, B.S. Tsukerblat, B.L. Kuskuley. *Phys. Lett.* **A179**, 6, 429 (1993).
- [9] S.B. Piepho, E.R. Krausz, P.N. Schats. *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 10, 2996 (1978).
- [10] H. Rabah, J. Guillin, A. Cereze-Ducouret, J.M. Greneche, D. Talham, K. Boukheddaden, J. Linares, F. Varret. *Hyperfine Interact.* **17**, 1, 51 (1993).
- [11] J. Linares, K. Boukheddaden, F. Varret. *Chem. Phys.* **182**, 1, 1 (1994).
- [12] S. Klokishner, J. Linares, F. Varret. *Chem. Phys.* **226**, 1, 171 (1998).
- [13] S.B. Piepho. *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 25, 6319 (1988).
- [14] S. Klokishner, K. Boukheddaden, F. Varret. *Phys. Rev.* **B60**, 1, 150 (1999).
- [15] T.-Y. Dong, M.J. Cohn, D.N. Hendrickson, C.G. Pierpont. *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 15, 4777 (1985).
- [16] T. Kambara, D.N. Hendrickson, T.-Y. Dong, M.J. Cohn. *J. Chem. Phys.* **86**, 4, 2362 (1987).
- [17] Л.А. Блюменфельд, В.И. Гольданский, М.И. Подгорецкий, Д.С. Чернавский. *ЖСХ* **8**, 5, 854 (1967).
- [18] Б.С. Цукерблат, С.И. Клокишнер. *ДАН СССР* **305**, 1, 144 (1989).
- [19] A.V. Koryachenco, S.I. Klokishner, B.S. Tsukerblat. *Chem. Phys.* **150**, 3, 295 (1991).
- [20] А.В. Коряченко, С.И. Клокишнер, Б.С. Цукерблат. *ФТТ* **33**, 7, 2176 (1991).
- [21] С.И. Клокишнер, Б.Д. Гейхман. *ФТТ* **35**, 8, 2239 (1993).
- [22] K. Boukheddaden, J. Linares, F. Varret. *Phys. Rev.* **B49**, 22, 15659 (1994).
- [23] T.-Y. Dong, D.N. Hendrickson, K. Iwai, M.J. Cohn, S.J. Geib, A.L. Reingald, H. Sano, I. Motoyama, S. Nakashima. *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 26, 7996 (1985).
- [24] T.-Y. Dong, T. Kambara, D.N. Hendrickson. *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 15, 4423 (1986).
- [25] T.-Y. Dong, T. Kambara, D.N. Hendrickson. *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 19, 5857 (1986).