

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМ. Н.С. КУРНАКОВА

КАЛИНИКОВ
Владимир Трофимович

МАГНЕТОХИМИЯ ОБМЕННЫХ КЛАСТЕРОВ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
(02.00.01 - неорганическая химия)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва - 1975

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМ. Н.С. КУРНАКОВА

На правах рукописи

КАЛИННИКОВ
Владимир Трофимович

МАГНЕТОХИМИЯ ОБМЕННЫХ КЛАСТЕРОВ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
(02.00.01 - неорганическая химия)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва - 1975

Работа выполнена в ордена Ленина Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова АН СССР и ордена Трудового Красного Знамени Московском физико-техническом институте.

Официальные оппоненты:

член-корреспондент АН СССР, доктор физико-математических наук,
профессор М.А.Порай-Кошиц

доктор химических наук И.Н.Маров

доктор химических наук, профессор Ю.Д.Третьяков.

Ведущее предприятие: Институт химии АН МССР

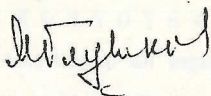
Автореферат разослан " " сентября 1975 г.

Защита состоится 21 октября 1975 г. в 11 часов на заседании
Ученого совета ордена Ленина Института общей и неорганической
химии им. Н.С.Курнакова АН СССР по адресу: г. Москва 117071,
Ленинский проспект 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической
литературы АН СССР.

Ученый секретарь ИОНХ АН СССР

кандидат химических наук



/М.А.Глушкова/

Проявляемый в последние годы повышенный интерес к магнитным материалам, — кристаллическим веществам, обладающим атомным магнитным порядком, обусловлен их многочисленными и важными применениями в ведущих областях современной техники. Запросы практики к целенаправленному созданию материалов, электронные состояния в которых были бы определенным образом связаны со степенью магнитного упорядочения, могут быть удовлетворены лишь на основе систематического накопления экспериментального материала и детального развития теории строения твердого тела. В первую очередь речь идет о теоретическом и экспериментальном изучении природы магнитных взаимодействий в твердых телах, играющих определяющую роль для всего комплекса физико-химических свойств магнитных материалов.

Вместе с тем, магнитноконцентрированные кристаллы представляют собой весьма сложные системы, в которых микроскопическая природа магнитных взаимодействий замаскирована непрерывным спектром элементарных возбуждений. Для выяснения природы обменных эффектов на первом этапе неизбежно обращение к более простым — модельным системам, в которых магнитное взаимодействие проявляется лишь в рамках какого-то структурного элемента, охватывающего небольшое число парамагнитных центров и эффективно экранированного от всех остальных подобных элементов. С этой точки зрения большой интерес вызывает особый класс кристаллических соединений, содержащих в качестве структурных элементов регулярной решетки группы парамагнитных атомов или ионов, связанных обменным взаимодействием. Такого рода образования из двух, трех и т.д. ионов, входящих в состав полиядерной молекулы, в магнетохимической литературе в настоящее время принято

называть "обменными кластерами".

Кластеры представляют собой весьма удобные модельные объекты для изучения обменных взаимодействий, выгодно отличающиеся как от магнитоупорядоченных, так и от примесных кристаллов. Действительно, поскольку обменные кластеры составляют структурный элемент решетки, расположение парамагнитных центров в решетке может быть определено с высокой степенью точности. Поэтому для таких кристаллов не возникают проблемы распределения центров и многоцентровости, характерные для примесных кристаллов. С другой стороны, в отличие от магнитоупорядоченных систем, в которых спектр элементарных возбуждений непрерывен, энергетический спектр обменных кластеров имеет дискретную структуру и непосредственно отражает специфику и детали обменного взаимодействия. Указанные причины обусловили выбор обменных кластеров переходных металлов в качестве объектов исследования настоящей работы.

Основным экспериментальным методом исследования служил метод статической магнитной восприимчивости в широком температурном интервале, в отдельных случаях - метод электронного парамагнитного резонанса. Оба этих метода позволяют получать прямую информацию о закономерностях магнитных взаимодействий.

Основной целью работы являлось изучение природы и выявление закономерностей обменных взаимодействий в рядах кластеров переходных металлов (в различных спиновых состояниях) с последовательно и контролируемым образом усложняющейся структурой, - димер, тример, ..., полимерная цепочка. Была поставлена также задача синтезировать и исследовать ряды кластерных соединений (карбоксилатов) с неизменным структурным фрагментом, в рамках которого осуществляется обмен, но с различными парамагнитными

ионами.

Нами проанализированы границы применимости наиболее широко используемой для описания обменных систем теоретической модели Гайзенберга-Дирака-Ван Флека, рассмотрена роль "негайзенберговских" форм обмена - бивадратичного и антисимметричного.

На примерах некоторых классов комплексов переходных металлов различной симметрии исследовано влияние спин-орбитальных взаимодействий на магнитные свойства соответствующих соединений.

Диссертация состоит из введения, шести глав и выводов.

В главе "Экспериментальная часть" приведены описание сконструированной нами установки для измерения магнитной восприимчивости по методу Фарадея, а также методики измерений.

Установка снабжена автоматическими электронными весами, работающими по принципу компенсационной схемы с обратной связью. Компенсация воздействия магнитного поля на образец осуществляется за счет подачи тока определенной силы в соленоидную катушку, находящуюся на противоположном по отношению к образцу плече весов. Изменение тока в соленоидной катушке, пропорциональное изменению веса образца в магнитном поле, автоматически регистрируется с помощью самописца. Точность измерения составляет 10^{-7} ед. CGS E.

Для создания изодинамической зоны ($H \frac{\partial H}{\partial z} = \text{const.}$), обеспечивающей высокую точность измерения восприимчивости, были проведены специальные расчеты и в соответствии с ними изготовлены полюсные наконечники оптимального профиля.

Измерения в температурном интервале проводились в атмосфере инертного газа. Контроль температуры осуществлялся специальным термоблоком с потенциометром для измерения ЭДС термопа-

ры медь-константан. Расчет магнитной восприимчивости производился относительным методом, причем в качестве эталона использовалось соединение $\text{Hg Co}(\text{CNS})_4$.

В экспериментальной же главе описаны методики синтеза полученных нами для магнитных исследований гомологических рядов обменных кластеров переходных металлов, преимущественно карбоксилатных комплексов различных типов, приведены результаты идентификации соединений (элементный анализ, ИК-спектры).

Глава III посвящена обсуждению физических основ спин-гамильтониана Гайзенберга-Дирака-Ван Флека (СГ ГДВФ), наиболее широко применяемого для описания энергетического спектра обменных систем. Этот гамильтониан имеет вид

$$\hat{H} = -2 \sum_{ij} \mathcal{J}_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j, \quad (I)$$

где \hat{S} - спиновые операторы индивидуальных ионов, участвующих в обмене, \mathcal{J}_{ij} - обменные интегралы (суммирование производится по всем парам взаимодействующих ионов).

В диссертации проанализированы различные операторные формы (изотропная, анизотропная и антисимметричная) билинейного спин-спинового взаимодействия, оценен их вклад в суммарную величину обмена. Рассмотрены приближения, использованные при выводе СГ ГДВФ, и подчеркнуто, что наиболее существенным ограничением модели ГДВФ является предположение об отсутствии спин-орбитального взаимодействия. Кроме того, модель ГДВФ не полностью учитывает кулоновские взаимодействия всех типов.

Последний факт наглядно иллюстрируется на примере тетраэдрического кластера с эквивалентными обменно-связанными ионами. Известно, что в рамках модели ГДВФ для таких систем состояния в пределах повторяющихся спинов являются вырожденными. В то же

время из теоретико-группового анализа разрешенных спиновых мультиплетов следует, что при $S_i > 1/2$ одному и тому же значению полного спина S могут соответствовать спиновые функции, преобразующиеся по разным представлениям точечной группы симметрии T_d , к которой относится обсуждаемая система. Поскольку полные волновые функции антисимметричны, этим спиновым функциям должны соответствовать орбитальные функции, также различающиеся по симметрии и, следовательно, по электростатической энергии. Для разрешения этого противоречия необходимо в СГ кластера рассматриваемого типа ввести операторы, учитывающие те кулоновские взаимодействия, которые снимают вырождение состояний с одинаковыми полными спинами, но с различной симметрией.

Как было показано Гриффитсом, "нефизические" вырождения в тетраэдрическом кластере с $S_i = 1$ снимаются при учете расщепления, порождаемого биквадратичным по спину изотропным гамильтонианом. При $S_i > 1$ необходимо принимать во внимание также и обменные взаимодействия более высоких порядков. Нами, в частности, были рассчитаны обменные расщепления, порождаемые СГ включающим операторы би- и трикватратичного обмена, и показано, что этот СГ снимает все "нефизические" вырождения в тетраэдрических системах с $S_i = 3/2$. Проанализированный пример демонстрирует принципиальную обоснованность включения операторов би- и трикватратичного обмена в СГ полиядерных систем. По теоретическим оценкам величина параметра биквадратичного обмена J_{21} составляет несколько процентов от J_0 , эффекты же, связанные с обменными взаимодействиями еще более высоких порядков, должны быть существенно меньше биквадратичных.

$$\hat{H} = \sum_{i,j=1}^4 [J_0 (\hat{S}_i \hat{S}_j) + J_{21} (\hat{S}_i \hat{S}_j)^2 + J_{31} (\hat{S}_i \hat{S}_j)^3] , \quad (2)$$

В отдельных случаях особенности структуры кластеров обуславливают возникновение не только внутримолекулярных, но и межмолекулярных обменных взаимодействий (ММОВ). В рамках метода молекулярного поля нами теоретически рассмотрено влияние межмолекулярных взаимодействий на характер температурной зависимости магнитной восприимчивости димерных кластеров. При этом показано, что если основное состояние изолированной димерной молекулы является парамагнитным, то ММОВ оказывает наиболее существенное влияние на магнитные свойства в низкотемпературном диапазоне. Если же основное состояние диамагнитно, ММОВ эффективно лишь при высоких температурах. Этот вывод может быть распространен на кластеры с произвольным числом взаимодействующих ионов.

В третьей же главе рассмотрены основные механизмы косвенного обмена, весьма часто реализующегося в кластерных соединениях переходных металлов.

Наконец, отдельный параграф этой главы посвящен теоретическому рассмотрению характерных особенностей спектров ЭПР димерных кластеров, в которых обменно-связанные индивидуальные ионы со спинами $S_i = 1/2$ находятся в орбитально-невыврожденных основных состояниях. Известно, что в ряде случаев метод ЭПР позволяет получить уникальную информацию относительно тонких деталей молекулярной и электронной структуры обменных кластеров.

В настоящее время изучено значительное число димерных соединений, спектры ЭПР которых интерпретируются в рамках аксиально-симметричного СГ:

$$\hat{H} = g_{\parallel} \beta H_z \hat{S}_z + g_{\perp} \beta H_{\perp} (\hat{S}_x + \hat{S}_y) + D (\hat{S}_z^2 - 2/3) + A \hat{S}_z \hat{I}_z + B (\hat{S}_x \hat{I}_x + \hat{S}_y \hat{I}_y), \quad (3)$$

где \vec{H} - вектор внешнего магнитного поля; g_{\parallel}, g_{\perp} - компоненты g -тензора; A, B - компоненты тензора сверхтонкого взаимодействия; \hat{I} - оператор спина ядра; β - магнетон Бора; D - параметр тонкой структуры, $S = I$.

Этот СГ соответствует спектрам ЭПР димеров следующей структуры: две субъединицы, каждая из которых имеет приблизительно тетрагональную симметрию, "сшиты" в молекулу таким образом, что оси OZ локальных систем координат совпадают. Симметрия такой молекулы в целом также тетрагональная. Как будет видно из дальнейшего обсуждения, такой тип структуры реализуется для большинства из исследованных нами димерных карбоксилатов.

В случае хорошо разрешенного спектра из него можно легко определять все интересующие параметры: $g_{\parallel}, g_{\perp}, A, B$ и D . Отметим, что определение этих параметров возможно не только из анализа угловой зависимости положения линий поглощения монокристаллов, но также и по характерным точкам на спектрах ЭПР поликристаллических объектов. Это дает возможность получать структурную информацию из спектров ЭПР, особенно ценную при отсутствии прямых рентгеноструктурных данных. Чаще всего вывод о существовании димера делается из наблюдения характерной тонкой структуры в высоких полях или "запрещенного" перехода в слабых полях. В отдельных случаях оказывается возможным получить более полную структурную информацию, например, оценить расстояние металл-металл в димерном кластере.

В главе IV изложены результаты исследования магнитных свойств димерных карбоксилатных соединений переходных металлов. Как известно, исторически первыми среди кластеров этого типа изучались карбоксилаты меди (II), большинство из которых имеет

димерную структуру "фонарика" $L \cdot Si(OOCR)_4 Si \cdot L$ с четырьмя карбоксимостиками. Такое строение обеспечивает возникновение косвенного антиферромагнитного взаимодействия через ОСО-мостики неспаренных электронов ионов $Si(II)$, так что основным состоянием оказывается диамагнитный синглет $S = 0$, а следующим возбужденным уровнем - триплет $S = 1$. Магнитные свойства димеров $Si(II)$ описываются в рамках изотропной модели ГДВФ. В частном случае димеров со спинами индивидуальных ионов $S_i = 1/2$ температурный ход магнитной восприимчивости следует уравнению Блани-Бауэрс

$$\chi'_M = N g \beta^2 / 3kT [1 + 1/3 \exp(-2 J/kT)]^{-1}, \quad (4)$$

где J - обменный интеграл.

Легкость получения димерных карбоксилатов $Si(II)$ и относительная простота таких систем (электронная конфигурация $d^9 \dots d^9$), облегчающая теоретическую интерпретацию, стимулировали появление большого числа магнетохимических исследований, предпринятых главным образом с целью выявления взаимосвязи - в рамках неизменного магнитного фрагмента $Si(OOCR)_4 Si$ - между электронными свойствами кислотных радикалов R и апикальных лигандов L ; с одной стороны, и характером магнитного поведения - с другой. Некоторые из найденных корреляций представлялись весьма впечатляющими. Прежде всего была установлена зависимость между электроно-донорной способностью радикала R (т.е. рК кислоты $R COOH$) и энергией обмена в галоидозамещенных ацетатах меди. Действительно, усиление электроотрицательности радикалов в ряду $R = CH_3; CH_2Cl; CHCl_2; CCl_3; CF_3$ сопровождается уменьшением обмена, так что трихлор-, трифторацетаты оказываются тривиальными парамагнетиками, подчиняющимися закону Кюри-Вейсса. Однако детальное изучение магнитных свойств и структу-

ры (для $R = \text{CH}_2\text{Cl}$) поставило под сомнение существование димерных "фонариков" в случаях $R = \text{CHCl}_2$, CCl_3 и CT_3 , а следовательно и корректность сопоставления эффективных магнитных моментов для всего ряда соединений. Полученный же недавно Доденсом и идентифицированный рентгеноструктурным методом димерный аддукт трифтор-ацетата меди с хинолином (C_{10}H_8) по своим магнитным свойствам оказался довольно близким к моногидрату ацетата меди. Аналогичным образом сильная зависимость $|\chi|$ от электронодонорных свойств L в рядах соединений с одинаковыми R , например, при переходе от пиридиновых к анилиновым аддуктам, как выяснилось, также связана со структурной перестройкой: в отличие от соединений с $L = \text{Py}$, в аддуктах с $L = \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ ионы $\text{Cu}(\text{II})$ связаны между собой в димерных молекулах не четырьмя OCO -мостиками, а только двумя.

Анализ факторов, влияющих на магнитные свойства димерных карбоксилатов, и оценка многочисленных эмпирических корреляций, предложенных различными авторами, позволяют прийти к выводу, что энергия обмена в соединениях обсуждаемого типа является сложной функцией электронных свойств и пространственной структуры различных групп молекулы. В целом же величина $|\chi|$ заметно увеличивается с ростом донорной способности R и весьма сильно зависит от структурных изменений. Мы решили проследить отмеченные тенденции на примере таких соединений, в которых можно было бы ожидать их максимального проявления, а именно, взяв объемистый радикал с сильными электроно-донорными свойствами ($R = \text{трет-бутил}$) и варьируя ряд апикальных лигандов, различающихся по пространственному влиянию на структуру. С этой целью были получены пивалаты меди $L \cdot \text{Cu}(\text{Me}_3\text{CCOO})_4\text{Cu} \cdot L$, где $L = \text{Py}$, α - и γ -пиколины, хинолин, хинальдин и трифенилфосфин $\text{P}(\text{Ph})_3$.

Экспериментальные кривые магнитной восприимчивости $\chi(T)$ всех исследованных нами аддуктов пивалатов Си(II) в области $T \sim 300$ К проходят через широкий максимум, характерный для димерных комплексов с антиферромагнитным обменом. Температурный ход $\chi(T)$ аппроксимируется уравнением Блини-Бауэrsa, и наилучшее совпадение экспериментальных результатов с теоретическими достигается при значениях параметров f и g , представленных в таблице I. Параметры наилучшего приближения получены в результате осуществлявшейся на ЭВМ БЭСМ-4 процедуры минимизации функционала ошибки

$$F = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N T_i^2 (\chi_i - \chi_i^0)^2 \right]^{1/2}, \quad (5)$$

где χ_i и χ_i^0 - соответственно экспериментальная и теоретическая магнитная восприимчивость в i -той температурной точке; N - число таких точек. Отметим, что в данном случае F имеет смысл среднего "остаточного" магнитного момента.

Таблица I.
Результаты наилучшего приближения для $[L \cdot \text{Si}(\text{OOCMe}_3)_2]_2$
в рамках модели ГДВФ

№	L	f (см ⁻¹)	g	Количество: мономер(%)	F (%)
1.	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}$	151	2,26	0,2	0,7
2.	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	152	2,26	0,1	0,5
3.	$\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$	149	2,27	0,3	1,1
4.	$\alpha\text{-C}_6\text{H}_7\text{N}$	155	2,25	0,05	1,2
5.	$\gamma\text{-C}_6\text{H}_7\text{N}$	152	2,26	0,2	0,8

Легко видеть, что магнитная восприимчивость всех изученных аддуктов пивалата Си(II) хорошо описывается димерной моделью с практически совпадающими значениями параметров $f \approx 152$ см⁻¹ и $g \approx 2,26$. Полученные нами значения f и g близки

к таковым для других карбоксилатов меди с известной структурой "фонарика". Дополнительные аргументы, указывающие на димерное строение комплексов и подтверждающие совпадение величин ζ и g для всех исследованных нами соединений $\text{Si}(\text{II})$, получены в результате исследования спектров ЭПР. Спектры описываются практически аксиально-симметричным ($E < 0,001 \text{ см}^{-1}$) спиновым гамильтонианом ($g_{\perp} = 2,068 \pm 0,005$; $g_{\parallel} = 2,357 \pm 0,005$; $D = 0,356 \pm 0,005 \text{ см}^{-1}$), что характерно для димеров $\text{Si}(\text{II})$, имеющих структуру "фонарика".

Следует подчеркнуть, что разброс значений D в исследованных нами димерах даже меньше, чем экспериментальная ошибка, так как записанные в одном масштабе спектры различных соединений при наложении совпадают друг с другом. Учитывая отмеченную в работах Ю. В. Яблокова корреляцию между величинами ζ и D , мы на основании данных ЭПР аддуктов пивалат а $\text{Si}(\text{II})$ приходим к выводу об очень близком совпадении обменных интегралов в исследованных комплексах.

Эти результаты не совсем предсказуемы, так как можно было ожидать варьирования энергии обмена вследствие введения сильного электронодонора $R = \text{CMe}_3$ и возможных изменений структуры при замене лигандов L в вышеуказанном ряду. Однако в данном случае структура остова, по-видимому, сохраняется неизменной, на что указывают в первую очередь обсужденные выше спектры ЭПР, а также данные ИК-спектров: для всех комплексов максимумы полос антисимметричных и симметричных валентных колебаний OCO неизменно соответствуют частотам 1620 и 1420 см^{-1} ($\Delta \nu_{\text{OCO}} = 200 \text{ см}^{-1}$). Поскольку известно, что величина $\Delta \nu$ сильно меняется с изменением угла OCO , то, очевидно, этот угол в $[\text{L} \cdot \text{Si}(\text{OOCMe}_3)_2]_2$ остается постоянным, независимо от пространственных и электрон-

ных характеристик L . Сложнее решить вопрос относительно углов Си-О-С. Однако для всех структурно изученных аддуктов алканоатов Си(II) величины этих углов лежат в пределах $124 \pm 1^\circ$.

Если это справедливо и для наших соединений, то жесткостью структуры димерных "фонариков" может объясняться неизменность значений \angle , так как выше подчеркивалась сильная зависимость энергии обмена от структурных изменений комплексов. (Иными словами, мы полагаем, что справедливо и обратное, — если удастся за счет стерических эффектов жестко зафиксировать структуру магнитного фрагмента, то изменения электронодонорных свойств R и L практически не влияют на энергию обмена).

Мы поставили задачу выяснить, возникают ли жесткие структуры в аналогичных димерных карбоксилатах других переходных элементов и какова взаимосвязь электронных, структурных и магнитных характеристик таких соединений. С этой целью были синтезированы и исследованы комплексы типа $[L \cdot M(OOCR)_2]_2$, где $M = Ti(III), U(III), Mn(II), Fe(II), Co(II)$ и $Ni(II)$. Кислотные радикалы R варьировались от электроноакцепторного CF_3 до электронодонорного CMe_3 . Подобран был также ряд апикальных лигандов L , существенно различающихся по своим электронным и стерическим характеристикам, — замещенные пиридины, трифенилфосфин, π -циклопентадиенил-анион- $C_5H_5^-(cp)$.

Димерные циклопентадиенил-бис-карбоксилатные комплексы

U(III) и T(III).

Впервые полученный в 1966 г. Кингом циклопентадиенилдиациетат ванадия (III) $SrU(OOSSiH_3)_2$ характеризовался двумя любопытными особенностями, привлечшими к нему наше внимание: а) автор постулировал для этого соединения димерную структуру "фонарика" с

кратной связью У-У; б) эффективный магнитный момент комплекса (1,65 М.Б. при комнатной температуре) оказался сильно пониженным по сравнению с чисто спиновой величиной (2,83 М.Б. для электронной конфигурации d^2). Наличие же в масс-спектре только моноядерных фрагментов противоречило хорошо известному факту высокой устойчивости связи М-М к электронному удару для соединений с предполагаемой димерной структурой.

Проведенное нами в широком температурном интервале исследование зависимости $\chi(T)$ показало, что магнитное поведение $\text{SrU}(\text{OOCCH}_3)_2$ описывается изотропным СГ для парного обмена со спинами $S=1$ и $J \sim 110 \text{ см}^{-1}$ (табл. II). Выяснение же механизма обмена требовало привлечения рентгеноструктурных данных. Нам удалось вырастить монокристалл трифторацетатного комплекса $\text{SrU}(\text{OOCFF}_3)_2$ для измерения структуры. Магнитные свойства этого соединения оказались весьма близкими к таковым для $\text{SrU}(\text{OOCCH}_3)_2$, что указывало на их изоструктурность.

Таблица II.

Магнитные свойства $[\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{OOCR})_2]_2$

№	R	Температурная зависимость			$-J, \text{ см}^{-1}$	
		$T, (K)$	$\mu_{\text{эфф}} (M.B.)$			
1.	CH_3	$T, (K)$	294	194	83	110
		$\mu_{\text{эфф}}$	1,71	1,23	0,56	
2.	CCl_3	$T, (K)$	297	178	79	112
		$\mu_{\text{эфф}}$	1,72	1,21	0,46	
3.	CF_3	$T, (K)$	290	174	83	125
		$\mu_{\text{эфф}}$	1,64	1,06	0,46	
4.	C_6H_5	$T, (K)$	290	158	79	127
		$\mu_{\text{эфф}}$	1,59	0,95	0,48	
5.	$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$	$T, (K)$	299	158	79	140
		$\mu_{\text{эфф}}$	1,59	0,84	0,27	

Выполненное Ю.Т.Стручковым с сотрудниками рентгеноструктурное исследование $\text{SrY}(\text{OOC}\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{CF}_3)_2$ подтвердило предположение о димерном строении "фонарика" с четырьмя OCO -мостиками (рис. I), но без связи $\text{M}-\text{M}$, так как внутримолекулярное расстояние $\text{Y} \dots \text{Y}$, равное $\sim 3,7 \text{ \AA}$, значительно превосходит удвоенный ковалентный радиус ванадия $\sim 3,0 \text{ \AA}$. Столь большое расстояние $\text{Y} \dots \text{Y}$ указывает на принципиальное отличие строения обсуждаемого комплекса от ранее изученных димерных карбоксилатов Cr (II), Mo (II), Rh (II), Re (III) и Au (III), в которых наряду с мостиковыми OCO -группами имеется связь $\text{M}-\text{M}$.

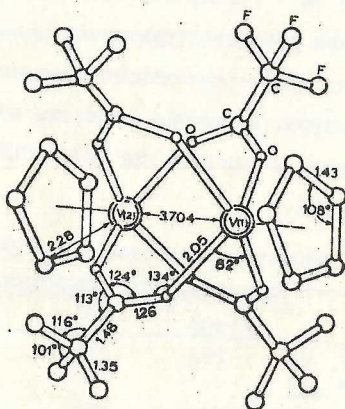


Рис. I. Структура $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Y}(\text{OOC}\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{CF}_3)_2]_2$.

Как можно судить на основании рентгеноструктурных данных, характерные особенности строения $\text{SrY}(\text{OOC}\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{CF}_3)_2$ определяются следующими факторами: а) стерическими взаимодействиями между атомами углерода апикальных C_5H_5 -лигандов и атомами кислорода мостиковых карбоксигрупп; б) отталкиванием между атомами кислорода соседних OCO -групп, лежащими в экваториальной плоскости каждого из атомов Y . Действительно, расстояния $\text{O} \dots \text{O}(\text{C}_5\text{H}_5)$, равные $2,76-3,12 \text{ \AA}$,

заметно меньше суммы ван-дер-ваальсовских радиусов ($3,2 \overset{\circ}{\text{Å}}$) атомов O и C. Следствием этих стерических взаимодействий O ... C оказывается увеличение углов OCO и, в особенности, UOC и уменьшение углов U ... UO по сравнению с соответствующими углами в димерных карбоксилатах со связями M-M. Сближение же атомов U (с образованием связи U ... U) на расстояние $\sim 3,0 \overset{\circ}{\text{Å}}$ должно было бы повлечь за собой дальнейшее сокращение расстояний O ... C до недопустимо малой величины $2,5 - 2,7 \overset{\circ}{\text{Å}}$.

С другой стороны, уменьшение отталкиваний O ... C (т.е. ослабление жесткости структуры) за счет увеличения расстояния U...U также затруднено из-за коротких контактов O...O ($2,7 \overset{\circ}{\text{Å}}$) между соседними группами OCO.

Нами была получена и исследована большая серия комплексов аналогичного состава $\text{SrU}(\text{OOCR})_2$ с различными R, часть результатов представлена в табл. II. Обращает на себя внимание близость магнитных свойств всех соединений, кроме антриллата и хинальдината, независимо от электронодонорных свойств (например, в ряду $R = \text{CH}_3 - \text{CCl}_3 - \text{CF}_3$) и стерических характеристик R. По нашему мнению, этот факт объясняется наличием жесткого фрагмента, в рамках которого осуществляется обмен, в структуре всех соединений с аномальными магнитными свойствами — магнитных и структурных аналогов $\text{SrU}(\text{OOC}\text{CF}_3)_2$. Исследованная недавно структура фуранкарбоксилатного соединения, которая во всех основных чертах совпала со структурой трифторацетата, подтвердила обоснованность наших предположений.

Наличие в R донорных атомов N, способных к связыванию с металлом, приводит к образованию моноядерных хелатных структур, и $M_{\text{эфф}}$ таких соединений близки к чисто спиновому значению

2,83 М.Б. и не зависят от температуры (антранилат и хинальдинат).

Дополнительные сведения о деталях молекулярной структуры и электронного строения комплексов $\text{CrY}(\text{OOCR})_2$ были получены из анализа их спектров ЭПР. Как следует из данных по магнитной восприимчивости, основным состоянием димерных кластеров этого типа является синглет $S=0$, далее следуют возбужденные уровни $S=1$ ($\Delta E_s = -2J$) и $S=2$ ($\Delta E_s = -6J$). Поскольку обменный интеграл J , например, для бензоата имеет величину $\sim -130 \text{ см}^{-1}$, при комнатной температуре заселенность триплетного уровня составляет $\sim 40\%$, а квинтетного $\sim 5\%$. Поэтому полный спектр ЭПР при комнатной температуре представляет собой суперпозицию линий, обусловленных разрешенными ($\Delta m = \pm 1$) переходами в обоих мультиплетах и "запрещенными" переходами ($\Delta m = \pm 2$; $\Delta m = \pm 3$). Однако наложение большого числа широких линий с неразрешенной сверхтонкой структурой (СТС) не позволяет точно идентифицировать все переходы $\Delta m = \pm 1$ в высоком поле. Линии, соответствующие переходам в квинтетном состоянии, быстро "вымораживаются" с понижением температуры. Несмотря на это благоприятное обстоятельство, тонкую структуру спектра триплетного состояния наблюдать не удастся, так как линии в высоком поле маскируются СТС от ядер ^{51}I ($I = 7/2$), соответствующей небольшому количеству мономерной примеси.

Характерной чертой спектров ЭПР соединений $\text{CrY}(\text{OOCR})_2$ с аномальными магнитными свойствами оказался хорошо разрешенный "запрещенный" переход $\Delta m = \pm 2$ в половинном поле, состоящий из 15 линий, что служит еще одним указанием на димерную структуру кластеров с магнитно-эквивалентными ионами $\text{Y}(\text{III})$. Спектр ЭПР триплетного состояния интерпретирован в рамках аксиально-симметричного $\text{C}_2(\text{v})$. Нами был синтезирован на ЭВМ спектр "запре-

щенного" перехода в половинном поле (для $R = C_6H_5$) со следующими значениями параметров наилучшего приближения: $g_{||} = 1,992$; $g_{\perp} = 1,976$; $A=B=80 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$; $D = (350 \pm 50) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Такой тип анизотропии g -тензора ($g_{\perp} < g_{||} \approx 2$), как следует из теоретического анализа, свидетельствует о том, что неспаренные электроны ионов $U(III)$ в $SrU(OOCR)_2$ локализованы на полузаполненных орбиталях

$$d_{xy} < d_{x^2-y^2} < \dots$$

Далее в диссертации приведены результаты изучения магнитных свойств еще одного класса соединений аналогичного типа $SrTi(OOCR)_2$ ($R = Me, CCl_3, CF_3, Ph, C_6H_4F, C_6H_4Cl, C_4H_3O, C_4H_3S$). Поскольку ни для одного из этих соединений не удалось вырастить монокристаллы для рентгеноструктурных измерений, об их строении можно судить лишь на основании косвенных данных физико-химических исследований.

Температурный ход магнитной восприимчивости $\chi(T)$ весьма существенно меняется с изменением R и для всех исследованных комплексов следует уравнению Билин-Бауэрс с высокими значениями обменного интеграла $J \sim -500 \text{ см}^{-1}$. Резонно было предположить, что такое магнитное поведение обусловлено сильным антиферромагнитным обменом, осуществляющимся в рамках димерных молекул типа $Sr_2U_2(OOCR)_4$. К такому же выводу о димерной структуре этих кристаллов приводит анализ спектров ЭПР $SrTi(OOCR)_2$, например, трифторацетата (рис. 2). Этот спектр характерен для соединений с эффективным спином $S = 1$, возникающим в результате сильного обменного взаимодействия между неспаренными электронами двух соседних ионов металла при условии $D \ll g\beta H$. Узкая линия в центре спектра, обусловленная небольшой примесью мономера, исчезает после двукратной сублимации образца (рис. 2-б). Две интенсивных линии вблизи центра спектра соответствуют разрешенным переходам в пер-

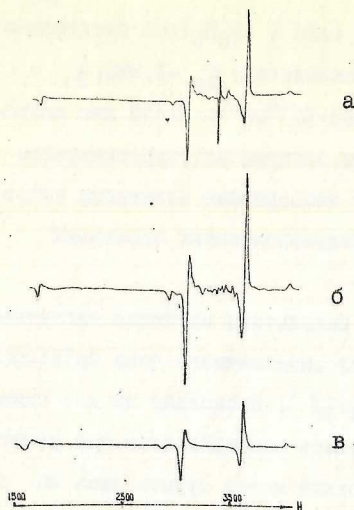


Рис. 2. Спектры ЭПР
 $[\text{SrTi}(\text{OOCR}_3)_2]_2$ при 295 К
 а) несублимированного образца;
 б) образца после двойной
 возгонки в вакууме;
 в) теоретический спектр.

пендикулярной ориентации, а рядом расположенные слабые линии относятся к резонансным переходам в параллельной ориентации. В низких полях наблюдается слабый пик "запрещенного" перехода $\Delta m = \pm 2$. Этот спектр легко интерпретируется в рамках модели димерного комплекса с параметрами: $g_{\parallel} = 1,93$; $g_{\perp} = 1,99$; $D = (500 \pm 10) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Такие значения g -тензора показывают, что в основном состоянии неспаренный электрон иона $\text{Ti}(\text{III})$ локализован на орбитали d_{xy} . Построенный нами теоретический спектр ЭПР для димерного комплекса с тетрагональной симметрией при значениях g_{\parallel} , g_{\perp} и D , взятых из эксперимента, практически совпал с экспериментальным спектром (рис. 2-в). Поскольку спектры ЭПР титановых кластеров описываются аксиально-симметричным $\text{G}(3)$, характерным для димеров с тетрагональной симметрией, можно сделать вывод, что $[\text{SrTi}(\text{OOCR})_2]_2$ имеет такую же структуру, что и $\text{SrU}_4(\text{OOCR})_4$. Совпадение парамет-

ров СТ для всех изученных нами димеров Ti (III) указывает на неизменность структуры магнитного фрагмента, в рамках которого осуществляется обмен.

Используя экспериментальные значения параметров СТ g_{\parallel} , g_{\perp} и D , мы приближенно оценили расстояние Ti ... Ti в димерных кластерах, которое составляет $\sim 3,3 \text{ \AA}$. В таком случае и для этого типа кластеров наиболее вероятен косвенный механизм обмена, каналом для которого служит π -система карбоксимостиков:

$$\left[(d_{xy})_{Ti} \right] \left[(P_{\pi})_O \right] \left[(P_{\pi})_C \right] \left[(P_{\pi})_O \right] \left[(d_{xy})_{Ti} \right] \quad (6)$$

Тот факт, что для изоструктурных систем $\text{Cr}_2\text{Ti}_2(\text{OOCR})_4$ и $\text{Cr}_2\text{V}_2(\text{OOCR})_4$, обменные взаимодействия в которых описываются СТ (I), $|\mathcal{J}_{Ti}| \approx 500 \text{ см}^{-1}$ примерно в 4 раза превышает $|\mathcal{J}_Y| \sim 130 \text{ см}^{-1}$, представляется несколько неожиданным. Ион Y(III) имеет в d -оболочке на один неспаренный электрон больше, чем Ti (III), что увеличивает число каналов, по которым возможен обмен $Y \dots Y$. Поэтому из общих соображений $|\mathcal{J}_Y|$ должен быть больше, чем $|\mathcal{J}_{Ti}|$. Для выяснения причины этого расхождения в диссертации подробно проанализированы все возможные каналы обмена в системе $\text{Cr}_2\text{V}_2(\text{OOCR})_4$. Как показано на схеме (рис. 3), неспаренные электроны локализованы на орбиталях d_{xy} и $d_{x^2-y^2}$. Для удобства обсуждения эти электроны пронумерованы следующим образом: на одном ионе Y(III) (A) обозначены как 1 (d_{xy}) и 2 ($d_{x^2-y^2}$), на другом (B) - как 1' (d_{xy}) и 2' ($d_{x^2-y^2}$). Обменные взаимодействия $\mathcal{J}_{12} = \mathcal{J}_{1'2'}$ описывает внутрионный ферромагнитный обмен, формирующий эффективный спин иона $S = 1$. По оценке Гриффитса, энергия этого взаимодействия составляет $\sim 5000 \text{ см}^{-1}$.

Межсубмолекулярные обменные взаимодействия $\mathcal{J}_{11'}$ и $\mathcal{J}_{22'}$ связывают однотипные орбитали $d_{xy} - d'_{xy}$ и $d_{x^2-y^2} - d'_{x^2-y^2}$. В

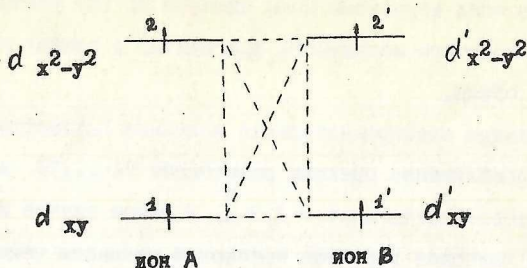


Рис. 3. Полузаполненные орбитали и каналы обмена в $[\text{CrV}(\text{OOCR})_2]_2^+$.

общем случае энергии взаимодействия по этим каналам не одинаковы и много меньше \mathcal{J}_{I2} . Наконец, обменные интегралы $\mathcal{J}_{I2'}$ и $\mathcal{J}_{I'2}$ описывают перекрестные взаимодействия между орбитальными разного типа. Для centrosymметричной молекулы $\mathcal{J}_{I2'} = \mathcal{J}_{I'2}$.

С учетом всех перечисленных каналов СГ системы имеет вид:

$$\hat{H} = -2\mathcal{J}_{I2}(\hat{S}_I \hat{S}_2 + \hat{S}_1 \hat{S}_2) - 2\mathcal{J}_{II} \hat{S}_I \hat{S}_I' - 2\mathcal{J}_{22} \hat{S}_2 \hat{S}_2' - 2\mathcal{J}_{I2'}(\hat{S}_I \hat{S}_2' + \hat{S}_2 \hat{S}_I'), \quad (7)$$

где $S_I = S_2 = S_I' = S_2' = 1/2$.

Решив этот СГ, мы получили систему уровней, изображенную на рис. 4-а. Поскольку $\mathcal{J}_{I2} \gg kT$, магнитная восприимчивость системы определяется заселенностью только трех нижних состояний S_I, T_I и K_I . Очевидно, что и в случае традиционной записи СГ(I) при $S_I = S_2 = 1$ мы также имеем схему уровней, состоящую из синглета (S), триплета (T) и квинтуплета (K) (рис. 4-б).

Из табл. III легко убедиться, что правило интервалов^В для расщеплений между уровнями одинаковой мультиплетности в обеих схемах совпадает. Это означает, что температурные зависимости магнитной восприимчивости систем, описываемых СГ(I) и СГ(7), совпадут при условии:

$$\mathcal{J}_y = \frac{2\mathcal{J}_{I2'} + \mathcal{J}_{II} + \mathcal{J}_{22'}}{4} \quad (8)$$

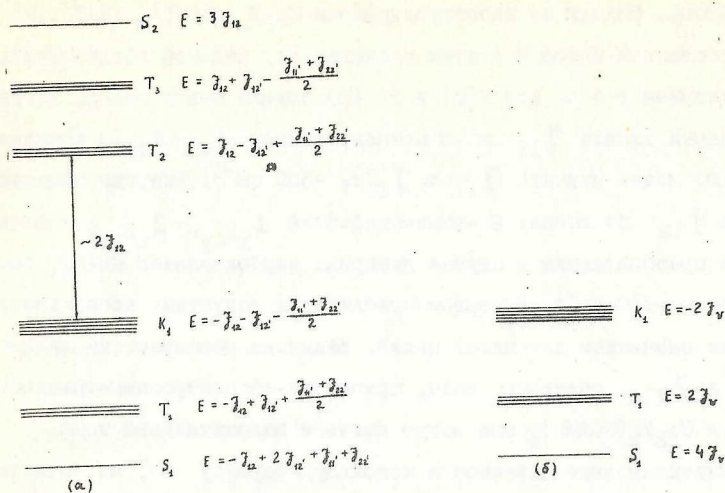


Рис. 4. Схемы энергетических уровней, соответствующих $CG(7)$ - (а) и $CG(I)$ - (б).

Таблица III.

ΔE	:	$CG(I)$:	$CG(7)$
$E(T) - E(S)$		$-2J_{12}$		$-2\left(\frac{J_{12}}{2} + \frac{J_{11}' + J_{22}'}{4}\right)$
$E(K) - E(T)$		$-4J_{12}$		$-4\left(\frac{J_{12}}{2} + \frac{J_{11}' + J_{22}'}{4}\right)$

Из выражения (8) следует, что величина обменного параметра J_{ij} зависит от вкладов по отдельным обменным каналам, но не является их простой суммой. Оценим эти вклады.

Согласно теории сверхкоэна Андерсона, при перекрытии двух полузаполненных орбиталей величина обменного интеграла $J_{ij}' = -2v^2/u$, где v - интеграл переноса, пропорциональный перекрытию d -орбиталей, а u - энергия переноса электрона от катиона к сосед-

нему атому. Исходя из изоэлектронности $\text{Cr}_2\text{M}_2(\text{OOC}R)_4$ ($M=\text{Ti}, \text{Y}$) и изовалентности ионов M в этих соединениях, резонно предположить, что величины v и u для $\text{Y}(\text{III})$ и $\text{Ti}(\text{III})$ близки между собой. Тогда для оценки вклада $J_{\text{II}'}$ по обменному каналу $d_{xy} - d'_{xy}$ в комплексах $\text{Y}(\text{III})$ можем принять $J_{\text{II}'} \approx J_{\text{Ti}} \approx -500 \text{ см}^{-1}$. Энергия обменного вклада $J_{22'}$ по каналу δ -взаимодействия $d_{x^2-y^2} - d'_{x^2-y^2}$, являющемуся преобладающим в случае димерных карбоксилатов $\text{Si}(\text{II})$, составляет $\sim -150 \text{ см}^{-1}$. В первом приближении допустимо воспользоваться этим значением для наших целей. Величины перекрестных вкладов $J_{12'}$ и $J_{1'2}$, очевидно, малы, причем из-за центросимметричности молекул $\text{Cr}_2\text{Y}_2(\text{OOC}R)_4$ они могут иметь и положительный знак.

Учитывая вышесказанное и используя формулу (8), мы вычислили величину J_{Y} :

$$|J_{\text{Y}}| \leq \frac{|-500| + |-150|}{4} \approx 160 \text{ см}^{-1} \quad (9)$$

что хорошо согласуется с экспериментальными значениями обменных интегралов для $\text{Cr}_2\text{Y}_2(\text{OOC}R)_4$ (табл. II).

Анализируя выражение (8), легко видеть, что числитель представляет собой сумму обменных вкладов по всем межсубмолекулярным каналам, а знаменатель — число этих каналов, равное произведению $4 \cdot S_1 \cdot S_2$. Отсюда можно сформулировать обобщающее правило.

Если: 1) выполняются условия применимости модели ГДВФ:

а) неспаренные электроны локализованы на d -орбиталях; б) интегралы перекрывания их между собой $\delta \ll 1$; в) отсутствует орбитальное вырождение и 2) внутрисубмолекулярный обмен (J_{B}) много сильнее межсубмолекулярного ($J_{\text{B}} \gg J_{ij'}$), то величина обменного параметра в гамильтониане $H = -2J S_1 \cdot S_2$ есть сумма обменных вкладов по всем межсубмолекулярным каналам, деленная на число таких каналов:

$$\mathcal{J} = \frac{\sum_i^{\ell} \sum_j^k \mathcal{J}_{ij}}{4 S_1 S_2} \quad (10)$$

Здесь i и j нумеруют неспаренные электроны на 1-ом и 2-ом парамагнитных ионах, соответственно, ℓ и k - число неспаренных электронов на этих ионах.

Переписав (10) в эквивалентной форме:

$$4 S_1 \cdot S_2 \cdot \mathcal{J} = \sum_i^{\ell} \sum_j^k \mathcal{J}_{ij} \quad (11)$$

можно несколько переформулировать правило: при выполнении условий 1-2 произведение обменного параметра на число межумолекулярных каналов равно сумме обменных вкладов по всем этим каналам.

Как показано в диссертации, наглядность сравнения энергий обменного взаимодействия в рядах изоструктурных соединений, в которых взаимодействующие парамагнитные ионы находятся в различных спиновых состояниях, появляется лишь в том случае, когда сопоставляются не обменные параметры, входящие в выражение для спинового оператора ГДВФ в его общей форме (1), а для сравнения берутся интегральные величины обмена (\mathcal{J}_{Σ}) по всем возможным межумолекулярным каналам.

Димерные карбоксилаты никеля (II) и марганца (II).

Нам удалось впервые получить и исследовать димерные карбоксилаты $Ni(II)$ и $Mn(II)$ типа $L \cdot M(OOCR)_4 M \cdot L$, где $R = CMe_3$ и $L = Ph_3P$, Py , $d - pic$, $\gamma - pic$, $Quin$ для $M = Ni$; $R = Me_3C, Ph, C_4H_9O$ и $L = Ph_3P$, Ph_3AsO , $d - pic$, $Quin$ для $M = Mn$. Первым указанием на их димерное строение явись почти полное совпадение ИК-спектров обсуждаемых комплексов $Ni(II)$ и $Mn(II)$ со спектрами соответствующих димеров $Si(II)$ с аналогичными R и L . Далее на кривых $\chi(T)$ всех исследованных нами аддуктов в районе $T \sim 300$ К имеется широкий максимум, характерный для обменных димерных кла-

стеров, а $\mu_{\text{эфф}}$ с понижением температуры обнаруживает монотонное падение (табл. IV и V).

Таблица IV.

Магнитные свойства $[L \cdot Ni(OOCCMe_3)_2]_2$ и параметры наилучшего приближения моделью ГДВФ.

№	L	T, (K)	Температурная зависимость $\mu_{\text{эфф}}$ (Т) (М.Б.)			- γ см ⁻¹	g	Примесь: Опти- мономер-: Ока- ра (%) : F (%)	
			294	206	77			g	F (%)
1.	C_5H_5N	T, (K) $\mu_{\text{эфф}}$	294 1,71	206 1,09	77 0,49	162	2,16	0	2,0
2.	$\alpha-C_6H_7N$	T, (K) $\mu_{\text{эфф}}$	297 2,05	192 1,30	79 0,33	166	2,15	2,0	3,0
3.	$\gamma-C_6H_7N$	T, (K) $\mu_{\text{эфф}}$	293 1,91	193 1,20	79 0,53	164	2,15	2,1	3,2
4.	C_9H_7N	T, (K) $\mu_{\text{эфф}}$	296 1,83	192 1,10	77 0,29	161	2,17	0,5	1,5
5.	Ph Z^P	T, (K) $\mu_{\text{эфф}}$	296 1,85	218 1,36	77 0,30	156	2,17	0,7	2,2

Таблица V.

Магнитные свойства $[L \cdot Mn(OOCR)_2]_2$ и параметры наилучшего приближения моделью ГДВФ.

№	L и (R)	T, (K)	Температурная зависимость $\mu_{\text{эфф}}$ (Т) (М.Б.)			- γ см ⁻¹	g	Примесь: Опти- мономер-: Ока- ра (%) : F (%)	
			293	189	80			g	F (%)
1.	$\alpha-C_6H_7N$ (Me_3C)	T, (K) $\mu_{\text{эфф}}$	293 4,85	189 3,96	80 2,54	15,7	2,00	0,05	2,3
2.	C_9H_7N (C_4H_3O)	T, (K) $\mu_{\text{эфф}}$	289 4,90	187 4,21	77 2,83	12,7	2,00	0	1,9
3.	C_9H_7N (Ph)	T, (K) $\mu_{\text{эфф}}$	287 4,80	184 4,24	77 3,02	12,9	2,00	0,09	4,3
4.	Ph Z^P (Me_3C)	T, (K) $\mu_{\text{эфф}}$	294 4,46	187 3,71	78 2,19	16,8	2,01	0	0,7
5.	Ph Z^As O (Me_3C)	T, (K) $\mu_{\text{эфф}}$	293 4,70	191 3,91	80 2,34	16,4	2,01	0	5,8

Исходя из предполагаемого типа симметрии (C_{4v}), основным состоянием иона $Ni(II)$ (конфигурация d^8) в этих соединениях может быть спиновый синглет ($d_{xz}^2 d_{yz}^2 d_{z^2}^2 d_{xy}^2$), либо спиновый триплет ($d_{xz}^2 d_{yz}^2 d_{z^2}^2 d_{xy}^1 d_{x^2-y^2}^1$). Сам факт парамагнетизма изученных кластеров говорит в пользу последней схемы уровней.

Экспериментальные кривые $\chi(T)$ хорошо аппроксимируются теоретической моделью ГДВФ с параметрами наилучшего приближения, представленными в табл. IV. Близость g -факторов ($\sim 2,16$) и величине для свободного электрона подтверждает справедливость нашего предположения об орбитально-невыврожденном основном состоянии ионов $Ni(II)$ в $L \cdot Ni(OOCMe_3)_4 \cdot Ni \cdot L$. Среднее значение обменного параметра J_{Ni} составляет $\sim 160 \text{ см}^{-1}$. Оценивая по формуле (II) суммарную величину вкладов по всем обменным каналам, получаем $J_{\Sigma} = 4 \cdot (-160) \approx 640 \text{ см}^{-1}$.

Поскольку неспаренные электроны в димерах $Ni(II)$ локализованы на тех же самых d -орбиталях (d_{xy} и $d_{x^2-y^2}$), что и в $Sr_2Y_2(OOCR)_4$, а степень окисления $Ni(II)$ на единицу меньше, чем степень окисления $Y(III)$, вклады в J_{Σ} по эффективным каналам обмена $d_{xy} - d'_{xy}$ и $d_{x^2-y^2} - d'_{x^2-y^2}$ должны быть не ниже, чем в случае соединений $Y(III)$. Поэтому беря в качестве минимальной оценки энергий обмена по этим каналам величины -500 см^{-1} и -150 см^{-1} , получаем $|-500-150| \geq \geq |-640| \approx J_{\Sigma}$ в хорошем согласии с сформулированным нами правилом.

Из значений $\mu_{эфф}$ соединений $L \cdot Mn(OOCR)_4 \cdot Mn \cdot L$ (табл. V) следует, что ионы $Mn(II)$ находятся в высокоспиновом состоянии $S = 5/2$ и основное состояние является орбитальным синглетом (6S). Поэтому структура спиновых уровней, формируемая обменом, как мы и полагаем, хорошо описывается гамильтонианом ГДВФ (I), что является еще

одним подтверждением димерного строения этих кластеров. Параметры наилучшего приближения представлены в табл. V.

Поскольку среднее значение \mathcal{J}_{Mn} составляет $\sim -15 \text{ см}^{-1}$, легко рассчитать энергию обмена с учетом всех возможных каналов ($4S_1S_2$):

$$\mathcal{J}_{\Sigma} = 4 S_1 S_2 \cdot \mathcal{J}_{\text{Mn}} \approx 25 \cdot (-15) \approx -375 \text{ см}^{-1}.$$

При любой d^n -конфигурации димерных карбоксилатов со структурой "фонарика" — как показывает теоретико-групповое рассмотрение — наибольший вклад в сверхобмен возникает от взаимодействия полузаполненных орбиталей d_{xy} и $d_{x^2-y^2}$. Поэтому мы можем воспользоваться значениями энергий обмена по этим каналам, например, в карбоксилатах Ni (II), учтя различия в энергиях одноэлектронного переноса (u) при переходе от Ni (II) ($u=6,3 \text{ эв}$) к Mn(II) ($u=10,0 \text{ эв}$). В результате получаем сумму вкладов по наиболее эффективным каналам $d_{x^2-y^2} - d'_{x^2-y^2}$ и $d_{xy} - d'_{xy} \sim -400 \text{ см}^{-1}$, что довольно близко к величине $\mathcal{J}_{\Sigma} \approx -375 \text{ см}^{-1}$, полученной на основе экспериментального значения $\mathcal{J}_{\text{Mn}} \approx -15 \text{ см}^{-1}$.

Проведенный нами в рамках модели каналов обмена анализ литературных данных по магнитным свойствам димерных карбоксилатов Cr (II) показал, что для ацетата хрома $\mathcal{J}_{\Sigma} = 4 S_1 S_2 \cdot \mathcal{J}_{\text{Cr}} \approx -8000 \text{ см}^{-1}$. Столь большое значение \mathcal{J}_{Σ} не может быть обеспечено за счет вкладов только от косвенного обмена и для его обоснования необходимо сделать допущение о преобладающем вкладе ($\sim 7500 \text{ см}^{-1}$) от прямого обмена $d_{z^2} - d'_{z^2}$, т.е. об образовании связи Cr—Cr ($\sim 40 \text{ ккал/моль}$). По уточненным Коттоном данным расстояние Cr...Cr в димерном ацетате ($2,36 \text{ \AA}$) меньше суммы ковалентных радиусов хрома, т.е. вытекающее из магнитных свойств предположение о существовании связи Cr—Cr хорошо согласуется с рентгеноструктурными измерениями.

Обменные взаимодействия в системах с орбитально-вырожденным основным состоянием. Бидерные карбоксилаты $\text{Co(II)L}_2\text{Co}_2(\text{OOCR})_4$

Нами получен и исследован также ряд аддуктов карбоксилатов Co(II) характерного зеленого цвета общей формулы $\text{L} \cdot \text{Co}(\text{OOCR})_2$, магнитные свойства которых указывают на их сложную (немономерную) структуру: кривые $\chi(T)$ обнаруживают широкий максимум, а $M_{\text{эфф}}$ сильно падают с понижением температуры от комнатной до 1,7K (табл. VI). Недавно Торнтоном была изучена структура бензоатного комплекса этого типа ($\text{L} = \text{Quin}$) с аналогичными магнитными свойствами, которая оказалась весьма схожей со структурой димерного "фонарика" $\text{Si}_2(\text{OOCMe})_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$, но с несколько большим расстоянием $M \dots M$ (2,83 Å). На основании магнетохимических данных мы выдвинули предположение о том, что все исследованные аддукты карбоксилатов кобальта зеленого цвета также имеют димерную структуру с четырьмя карбоксимостиками. Еще одним аргументом, свидетельствующем об идентичности строения кластеров $\text{M}_2(\text{OOCR})_4 \text{L}_2$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$), является близкое сходство ИК-спектров соединений (с одинаковыми R и L) указанных металлов.

Таблица VI.

Магнитные свойства $[\text{L} \cdot \text{Co}(\text{OOCR})_2]_2$.

№	L и (R) :	$T, (K)$	Температурная зависимость $M_{\text{эфф}}(T)$ (М.Б.)						
1.	$\alpha\text{-C}_6\text{H}_7\text{N}$ (Me_3C)	$T, (K)$	295	226	158	105	76	26	3,97
		$M_{\text{эфф}}$	4,40	3,95	3,22	2,15	1,69	1,12	0,82
2.	$\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ ($\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$)	$T, (K)$	271	222	163	108	77	25	1,61
		$M_{\text{эфф}}$	3,95	3,52	2,84	2,16	1,82	1,49	0,72
3.	$\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ ($\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$)	$T, (K)$	275	222	169	110	77	23	1,61
		$M_{\text{эфф}}$	3,86	3,36	2,74	1,89	1,49	0,75	0,36

В отличие от обсужденных выше димерных кластеров переходных металлов, в состав которых входят парамагнитные ионы $M(III)$ или $M(II)$ с орбитально-неврожденными основными состояниями и по этой причине энергетический спектр систем описывается изотропным гамильтонианом ГДВФ(I), в случае двухвалентного кобальта орбитальный вклад в $J_{эфф}$ не "замораживается" даже в низкосимметричных (по сравнению с O_h) комплексах. Поэтому модель ГДВФ оказывается принципиально не применимой для оценки значений обменных параметров в димерах $Co(II)$.

Известно, что изучение обменных взаимодействий в кластерах с орбитально-вырожденными основными состояниями представляет фундаментальный интерес с точки зрения теории сверхобмена. Однако в точной постановке задача сводится к необходимости решать секулярные уравнения очень высокого порядка. Поэтому для теоретического описания таких систем можно лишь пытаться использовать различные приближенные подходы. В диссертации подробно проанализированы 4 типа теоретических моделей, развитых для интерпретации магнитного поведения димерных кластеров $Co(II)$:

1. Изотропная модель, получаемая в пренебрежении спин-орбитальным взаимодействием.

2. Модель, учитывающая лишь взаимодействие нижних крамеровских дублетов и пренебрегающая всеми прочими энергетическими уровнями в мономерном фрагменте.

3. Модель Лайнса для октаэдрических комплексов, которая дополняет модель (2) учетом возбужденных состояний по теории возмущений, что приводит к температурно-зависимому дублетному основному состоянию мономерного фрагмента.

4. Модель анизотропного обмена с "кажущимся" спином $S=1/2$.

Все эти приближения были привлечены нами для анализа обменных взаимодействий в димерных карбоксилатах Co(II) . С этой целью мы реализовали на БЭСМ-4 процедуры, вычисляющие теоретические значения χ_M в рамках моделей (1)-(4). Затем эти процедуры были включены в программы минимизации функционала ошибки F . Как показал проведенный анализ, ни одна из моделей не обеспечивает хорошего приближения экспериментальных результатов. Некоторую роль при этом, естественно, играет приближенность решений гамильтониана системы. Однако наблюдаемое расхождение теории с экспериментом имеет, на наш взгляд, принципиальный характер и вызвано отсутствием адекватного теоретического подхода к описанию обменных взаимодействий в системах с орбитальным вырождением.

В заключение главы IV кратко рассмотрены магнитные свойства впервые полученного димерного пивалата железа (II) $[\text{d-pic} \cdot \text{Fe}(\text{OOCMe}_3)_2]_2$. Помимо наличия широкого максимум на кривой $\chi(T)$ этого соединения, характерного для антиферромагнитных обменных димеров,

$T, (K)$	295	249	194	134	79
$\chi_M \cdot 10^6$	10550	11810	13700	14250	10730
$M_{\text{эфф}}^2 (M_B)$	4,99	4,85	4,61	3,92	2,60

на биядерную структуру комплекса указывает также совпадение его ИК-спектра с таковыми для димеров Si(II) и Ni(II) с аналогичными R и L .

Как следует из высокотемпературных значений $M_{\text{эфф}}$, ионы Fe(II) имеют высокоспиновую конфигурацию ($S=2$). Для описания магнитных свойств обсуждаемого комплекса мы привлекли изотропную модель ГДВФ ($S_1=S_2=2$). При этом выяснилось, что согласия между экспериментом и теорией не удастся достичь ни при каких значениях об-

менного параметра J и g -фактора. По-видимому, это означает, что и на магнитные свойства $[\alpha\text{-pic} \cdot \text{Fe}(\text{OOCMe}_3)_2]_2$ также существенное влияние оказывают орбитальные эффекты, принципиальная трудность учета которых обсуждена при рассмотрении магнетизма димерных карбоксилатов $\text{Co}(\text{II})$.

Глава V посвящена рассмотрению магнитных свойств трехядерных обменных кластеров переходных металлов. При очень низких температурах на магнитное поведение тримеров наряду со структурными аспектами существенное влияние начинают оказывать неучитывавшиеся в рамках модели ГДВФ биквадратичный, антисимметричный и другие негайзенберговские формы обмена. Однако, работая в той области температур, где модель ГДВФ является хорошим приближением, часто с помощью магнитных методов удается решить ряд структурно-химических задач и для тримерных кластеров.

Простейшей магнитной системой тримеров является трехядерный кластер, в котором эквивалентные обменносвязанные парамагнитные ионы, расположенные в вершинах правильного треугольника, имеют по одному неспаренному электрону. В рамках модели ГДВФ теоретические зависимости $\chi(T)$ и $M^2(T)$ для этого случая имеют вид:

$$\chi_M = \frac{N g^2 \beta^2}{12kT} \frac{1 + 5 \exp(3J/kT)}{1 + \exp(3J/kT)} \quad (12)$$

$$M_{\text{эфф}}^2 = \frac{g^2}{4} \frac{1 + 5 \exp(3J/kT)}{1 + \exp(3J/kT)} \quad (13)$$

Нами было получено циклопентадиенилформатное соединение Ni^{II} (IV) которому на основании данных элементного анализа и ИК-спектров была предположительно приписана формула $[\text{Cr Ni}^{\text{II}}(\text{OOCN})]_3(\text{OH})_2(\text{O})_2$. Его нелетучесть и плохая растворимость в обычных органических растворителях не позволили определить молекулярный вес с помощью

масс-спектрометрии или криоскопии.

Мы установили, что соединение $[\text{Cr Nb}(\text{OOCN})]_3(\text{OH})_2(\text{O})_2$ парамагнитно и дает широкую синглетную линию в спектре ЭПР. Исследование магнитной восприимчивости показало, что закон Кюри для обсуждаемого комплекса не выполняется, а $\mu_{\text{эфф}}$ в расчете на один атом Nb с понижением температуры несколько падает:

T, (K)	294	228	195	III	77
$\mu_{\text{эфф}}$ (М.Б.)	1,17	1,11	1,07	1,04	1,00

Температурный ход экспериментальных величин $\chi(T)$ и $\mu^2(T)$ хорошо аппроксимируется уравнениями (12) и (13) (при значениях $\tilde{g} = -155 \text{ см}^{-1}$ и $g = 2$), что указывает на адекватность выбранной модели правильного треугольника с ионами Nb (IV), лежащими в его вершинах. Исследованная Ю.Т.Стручковым с сотрудниками структура этого соединения подтвердила правильность наших предположений относительно его строения (рис. 5).

В тримерной молекуле $[\text{Cr Nb}(\text{OOCN})]_3(\text{OH})_2(\text{O})_2$ атомы ниобия, каждый из которых связан с $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ -лигандом, образуют практически равносторонний треугольник. При этом каждые два атома металла связаны двумя мостиковыми лигандами — формиатным и гидроксильным (либо бидентатным атомом кислорода), через которые осуществляется обмен. Кроме того, в центре треугольника имеется мостиковый атом кислорода, связанный со всеми тремя атомами Nb. Подчеркнем, что ни рентгеноструктурный метод, ни тем более химический анализ не позволяют произвести однозначный выбор между альтернативными формулами с различными соотношениями числа мостиковых OH-групп и атомов кислорода, например, $[\text{Cr Nb}(\text{OOCN})]_3(\text{OH})_2(\text{O})_2$ и $[\text{Cr Nb}(\text{OOCN})]_3(\text{OH})(\text{O})_3$. Это оказалось возможным сделать только на основании магнетохимического метода, так как для каждой из воз-

возможных электронных конфигураций (d^I, d^I, d^I или $d^I d^I d^0$) существует специфический температурный ход $\chi(T)$ и $\mu(T)$ и несовпадающие значения низкотемпературных пределов этих функций. Действительно, при $T \rightarrow 0$ $\mu \rightarrow I$ для конфигурации d^I, d^I, d^I и $\mu \rightarrow 0$ для конфигурации d^I, d^I, d^0 .

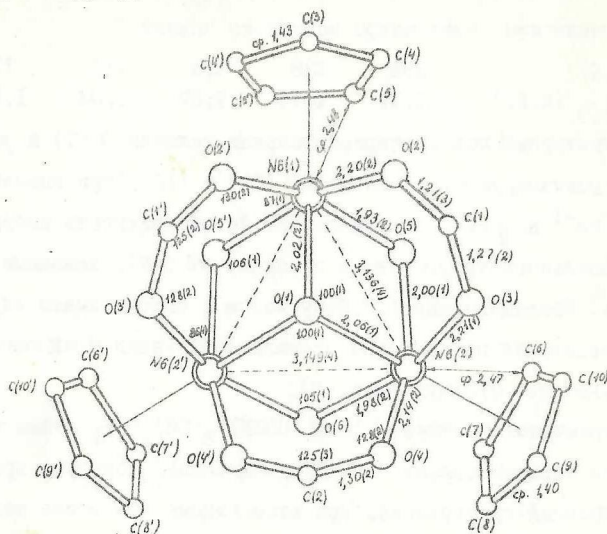


Рис. 5. Структура $[C_5H_5Ni(OOCR)]_3(OH)_2(O)_2$.

Следующим исследованным нами классом трехъядерных соединений являются гомо- и гетероядерные триады карбоксилатов Cr(III) и Fe(III) типа $[M_3O(OOCR)_6(H_2O)_3]^+ X^- \cdot nH_2O$. Гомоядерные кластеры Cr(III) и Fe(III) экспериментально (рентгеноструктурным, магнетохимическим и др. методами) изучены довольно обстоятельно. Было показано, что магнитные свойства этих тримерных тригональных комплексов в области умеренных температур ($T \gg 77$ К) описываются Cr эквивалентного изотропного обмена, который с учетом зеемановского взаимодействия имеет вид:

$$\hat{H} = -2J(\hat{S}_1 \hat{S}_2 + \hat{S}_2 \hat{S}_3 + \hat{S}_3 \hat{S}_1) + g\beta H(\hat{S}_1 + \hat{S}_2 + \hat{S}_3) \quad (14)$$

Однако в низкотемпературном диапазоне экспериментальные данные не могут быть адекватно интерпретированы в рамках изотропной модели ГДВФ. Поиск наилучшего приближения экспериментальных результатов теоретической моделью осуществлялся в основном в двух направлениях. В одних работах вводилось предположение о существенном понижении симметрии кластерных молекул ниже C_{3v} . В других предполагалось дополнительно учесть биквадратичный обмен для не-искаженных комплексов. Мы поставили задачу провести комплексный анализ применимости обеих моделей к интерпретации экспериментальных данных по магнитной восприимчивости, полученных нами в интервале 1,8+273 К для комплексов $[Cr_3O(OOCCN_3)_6(H_2O)_3]_2 \cdot PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (I) и $[Fe_3O(OOCCN_3)_6(H_2O)_3]_2 \cdot PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (II). Кроме того в этом же температурном диапазоне были исследованы гетероядерные комплексы $[Cr_2FeO(OOCCN_3)_6(H_2O)_3]_2 \cdot PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (III) и $[CrFe_2O(OOCCN_3)_6(H_2O)_3]_2 \cdot PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (IV).^{x)}

Ранее предполагалось существование гетероядерных карбоксилатов $\{Cr_2Fe\}$ и $\{CrFe_2\}$. Однако ни способ получения, ни химический анализ, ни рентгеноструктурные данные не могли служить основанием для утверждения, что эти комплексы являются индивидуальными соединениями, а не смесью изоморфных тримеров I и II. Мы показали, что этот вопрос легко разрешим на основе магнетохимических данных. На рис. 6 представлены экспериментальные данные $M_{эфф}(T)$ для соединений I-IV. Совершенно очевидно, что кривая $M_{эфф}(T)$ для механической смеси I и II должна проходить между кривыми, отвечающими соединениям I и II (для контроля мы рассчитали $M_{эфф}(T)$ для смеси 2/3(I)+1/3(II) - кривая У). Тот факт,

^{x)} Все четыре соединения были синтезированы Т.Н.Жихаревой в Институте химии АН МССР.

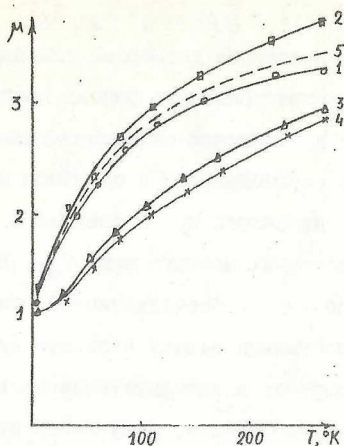


Рис. 6. Зависимости $M_{\text{эфф}}(T)$ для трехъядерных кластеров Cr(III) и Fe(III) и гетероядерных кластеров.

что в высокотемпературной области кривые $M_{\text{эфф}}(T)$ для III и IV лежат ниже кривых I и II, указывает на существование гетероядерных кластеров.

В качестве начального приближения интерпретация экспериментальных результатов $\chi(T)$ для соединений I-IV была проведена в рамках модели ГДВФ. При этом полагалось, что в гомоядерных триадах все три взаимодействия $M_i - M_i$ эквивалентны и системы описываются СГ(I4). Для гетероядерных соединений III и IV с учетом различия взаимодействий $M_i - M_i$ и $M_i - M_j$ СГ имеет вид:

$$\hat{H} = -2J_1 \hat{S}_1 \hat{S}_2 - 2J_2 (\hat{S}_1 \hat{S}_2 + \hat{S}_1 \hat{S}_3) + \beta H [g_1 \hat{S}_1 + g_2 (\hat{S}_2 + \hat{S}_3)], \quad (15)$$

где $S_1 \neq S_2 = S_3$ - спины ионов, входящих в состав кластерной триады, J_1 и J_2 - обменные интегралы, описывающие взаимодействия $M_i - M_i$ (J_1) и $M_i - M_j$ (J_2), g_1 и g_2 - тензоры нечетного и четного ионов ($g_{Cr} = 1,98$; $g_{Fe} = 2,00$). Мы нашли решения СГ(I4) и (15) и определили теоретические значения $\chi(T)$. Результаты наилучшего приближения представлены в табл. УП.

Таблица VII

Соединение	Обменные интегралы, см ⁻¹			Ошибка Г(%)
	$-\tilde{J}_{Fe-Fe}$	$-\tilde{J}_{Fe-Cr}$	$-\tilde{J}_{Cr-Cr}$	
I	-	-	10,7	3,5
II	26,4	-	-	9,3
III	-	27,3	9,5	12,0
IV	33,3	25,6	-	3,3

Следует отметить, что большие значения среднеквадратичного отклонения Г, особенно для соединений II и III, не могут быть объяснены лишь погрешностью эксперимента, а — как отмечалось выше — в значительной степени связаны с точностью модели, привлеченной для описания обменных взаимодействий в обсуждаемых тримерах. Мы осуществили комплексный анализ магнитного поведения соединений I-IV на основе двух альтернативных моделей:

1. Ввели биквадратичный обмен для неискаженных молекул кластеров. Правильный СГ в этом случае имеет вид:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -2\tilde{J}_{M-M}(\hat{S}_2\hat{S}_3) - \tilde{J}_{M-M}'[(\hat{S}_1\hat{S}_3) + (\hat{S}_1\hat{S}_2)] - \\ & -2\tilde{J}_{M-M}''[(\hat{S}_2\hat{S}_1)(\hat{S}_1\hat{S}_3) + (\hat{S}_1\hat{S}_3)(\hat{S}_2\hat{S}_1)] - \\ & -2\tilde{J}_{M-M}'''[(\hat{S}_1\hat{S}_2)(\hat{S}_2\hat{S}_3) + (\hat{S}_2\hat{S}_3)(\hat{S}_1\hat{S}_2) + \\ & + (\hat{S}_1\hat{S}_3)(\hat{S}_3\hat{S}_2) + (\hat{S}_3\hat{S}_2)(\hat{S}_1\hat{S}_3)] - \\ & -2\tilde{J}_{M-M}''''(\hat{S}_2\hat{S}_3)^2 - 2\tilde{J}_{M-M}''''[(\hat{S}_1\hat{S}_3)^2 + (\hat{S}_1\hat{S}_2)^2]. \end{aligned} \quad (16)$$

где индексами 2 и 3 отмечены спины парных ионов. При $\tilde{J}_{M-M} = \tilde{J}'_{M-M} = \tilde{J}''_{M-M} = \tilde{J}'''_{M-M} = \tilde{J}''''_{M-M} = \tilde{J}$ СГ(16) преобразуется в СГ для гомоядерных триад.

2. Допустили существенное искажение молекул кластера, — двойное [СГ(15)] и тройное искажение:

$$\hat{H} = -2\tilde{J}_1\hat{S}_2\hat{S}_3 - 2\tilde{J}_2\hat{S}_1\hat{S}_3 - 2\tilde{J}_3\hat{S}_1\hat{S}_2 + \beta N(g_1\hat{S}_1 + g_2\hat{S}_2 + g_3\hat{S}_3) \quad (17)$$

В табл. УШ приведены результаты наилучшего приближения для гомоядерных кластеров I и II, полученные в рамках обеих моделей.

Таблица УШ.

Соединение:	Обменные интегралы, см ⁻¹						: Ошибка : %
	: -J ₁	: -J ₂	: -J ₃	: -J ₄	: -J ₅	: -J ₆	
I	10,8	0,05	0,1		10,6	11,2	3,0 3,0
II	34,2	0,15	0,3		24,9	31,2	8,1 4,0

Легко видеть, что магнетизм кластера {Fe₃} значительно лучше описывается моделью, учитывающей возможные искажения. Для соединения I такой выбор сделать нельзя, но в диссертации показано, что анализ данных по магнитному вкладу в теплоемкость для близкого по составу соединения [Cr₃O(OOCCH₃)₆(H₂O)₃]Cl·6H₂O приводит к аналогичному выводу.

Неадекватность модели, учитывающей биквадратичный обмен для II, III и IV следует из качественного сопоставления теоретических кривых $\chi(T)$ для этих случаев с экспериментом: все теоретические кривые обнаруживают характерный минимум, отсутствующий на экспериментальных кривых.

Для соединения IV введение полностью неэквивалентного обмена не обеспечивает заметного уменьшения функционала F по сравнению с моделью двойного искажения, однако расхождение эксперимента с теорией в обоих случаях невелико. Лишь для соединения III никакой разумный набор параметров в рамках моделей как двойного, так и тройного искажения не приводит к уменьшению ошибки. По-видимому, в данном случае существенную роль играют какие-то иные эффекты, не учтенные в используемых нами приближениях.

В целом, полученные результаты наглядно демонстрируют, что для рассмотренного класса комплексов модели, учитывающие искажения кластеров, оказываются лучшим приближением, чем альтернативные модели, в которых кластерные молекулы полагаются высокосимметричными, но вводится биквадратичный обмен. Не исключено, что негайзенберговские формы обмена также вносят некоторый вклад в магнетизм изученных кластеров, однако связанные с ними эффекты значительно слабее, чем эффекты, обусловленные понижением симметрии.

Антисимметричный обмен в трехъядерных кластерах меди (II).

Интересным примером систем, для интерпретации магнитных свойств которых необходимо расширение рамок модели ГДВФ, является трехъядерный пиридинальдоксимовый кластер меди (II) $[\text{Cu}_3(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCSN} \text{O})_3(\text{OH})] \text{SO}_4 \cdot 10,5\text{H}_2\text{O}^{\text{x}}$, магнитные свойства которого изучены нами в интервале температур 4,2–II К и в магнитных полях от 0 до 50 кэ. Как было известно из рентгеноструктурных данных, ионы Cu(II) в тримерных молекулах расположены в углах правильного треугольника. При $T \geq 105 \text{ K}$ температурный ход магнитной восприимчивости интерпретируется в рамках изотропной модели ГДВФ с обменным интегралом $-J_0 \sim 300 \text{ см}^{-1}$.

Теоретико-групповой анализ обменных мультиплетов трехъядерных кластеров показывает, что симметрия гамильтониана ГДВФ выше симметрии точечной группы кластеров, и поэтому обменные мультиплеты многократно вырождены. В обсуждаемом трехъядерном кластере в рамках модели ГДВФ основное состояние четырехкратно вырождено по промежуточному спину $S^1 = 0; 1$, тогда как в группе D_3 не содержится представлений, кратность вырождения которых выше двух.

х) Соединение синтезировано Б.Я.Куявской в Институте химии АН МССР.

Исследование природы такого "нефизического" вырождения позволило установить, что это вырождение снимается спин-орбитальным взаимодействием, которое может быть представлено в виде эффективного спинового оператора антисимметричного (АС) обмена. Параметр АС обмена составляет по порядку величины $G \approx \frac{\Delta g}{g_e} \zeta_0$, где $g_e = 2$ - фактор Ланде свободного электрона, $\Delta g = g - g_e$ - изменение g -фактора индивидуального иона в локальном кристаллическом поле по сравнению с чисто спиновым значением. Последняя величина, как известно, пропорциональна константе спин-орбитального взаимодействия и сравнительно велика для ионов Си(II) ($\lambda = -830 \text{ см}^{-1}$). Поскольку для пиридин-оксимового кластера $\{\text{Si}_3\}$ значителен также изотропный обмен $\zeta_0 \sim 300 \text{ см}^{-1}$, в этом случае следовало ожидать большого антисимметричного обмена, который мог быть впервые экспериментально обнаружен в области не слишком низких температур. Благоприятным обстоятельством является также и то, что возбужденное состояние ($S = 3/2$) отделено от основного достаточно большой энергетической щелью и практически не заселено в гелиевом температурном диапазоне, в котором могут проявляться эффекты АС обмена. Все вышеперечисленное делает кластеры $\{\text{Si}_3\}$ удобным объектом для изучения АС обмена и выгодно отличает их от трехъядерных карбоксилатов хрома, в которых изотропный обмен на порядок меньше.

На рис. 7 для сравнения с экспериментальными данными приведены теоретические кривые, полученные на основе модели ГДВФ (пунктирные линии), при расчете которых принято типичное для Си(II) значение $g = 2,1$. Легко видеть, что теоретические кривые резко расходятся с экспериментальными в области низких температур как по полевой зависимости, так и по абсолютному значению. Темпера-

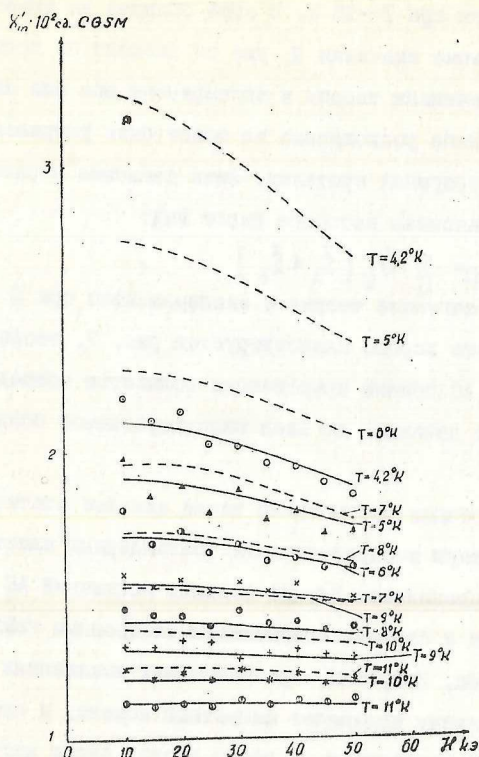
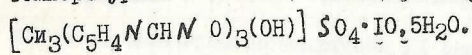


Рис. 7. Температурная и полевая зависимость χ_m для



Экспериментальные точки: \odot 4,2; \blacktriangle 5; \circ 6;

\times 7; \bullet 8; $+$ 9; \boxtimes 10; \diamond II (K)

----- теоретические зависимости в рамках

модели ГДФФ

———— теоретические зависимости с учетом
AC обмена при $G = 12 \text{ см}^{-1}$ и $g = 2,1$

турная область $2kT \gg g\beta H$, в которой выполняется закон Кюри-Вейсса, достигается при $T \sim 10$ К. В этой области ни теоретические, ни экспериментальные значения χ уже не зависят от поля, однако по абсолютным значениям теория и эксперимент все еще сильно расходятся. Отмеченное расхождение не может быть устранено вариацией g -фактора в разумных пределах. Лишь введение в рассмотрение АС обмена, гамильтониан которого имеет вид:

$$\hat{H}_{AC} = \sum_{ij} \bar{G}_{ij} [\bar{S}_i \times \bar{S}_j] \quad (18)$$

дает хорошее согласие теории с экспериментом при $G = 12 \text{ см}^{-1}$ и $g = 2,1$. Как это хорошо иллюстрируется рис. 7, теоретические кривые с учетом АС обмена практически полностью совпадают с экспериментальными данными во всей рассматриваемой области полей и температур.

В диссертации рассмотрено также влияние статических искажений на магнитную восприимчивость трехъядерных кластеров и показано, что в предельном случае больших искажений АС обмен полностью подавлен и система описывается изотропным гайзенберговским гамильтонианом. Напротив, при небольших искажениях АС взаимодействие по-прежнему подавляет магнитный момент, и система, будучи геометрически искаженной, с точки зрения своих магнитных свойств остается тригональной.

В главе VI обсуждаются магнитные свойства обменных кластеров, имеющих структуру линейных цепочек. Такие системы представляют большой интерес со многих точек зрения. С их помощью возможно не только моделировать свойства одномерных ферро- и антиферромагнетиков, но и выявлять некоторые специфические особенности, присущие более сложным, двух- и трехмерным системам.

Эффективный СГ, описывающий обменные взаимодействия в кри-

сталлах, содержащих цепочки парамагнитных атомов, имеет вид:

$$H = -2J \sum_i^N [\hat{S}_i^z \hat{S}_{i+1}^z + \gamma (\hat{S}_i^x \hat{S}_{i+1}^x + \hat{S}_i^y \hat{S}_{i+1}^y)] \quad , \quad (19)$$

где S - спин индивидуального иона, J - эффективный обменный интеграл, γ - коэффициент, характеризующий степень анизотропии обмена ($0 \leq \gamma \leq 1$). При $\gamma=1$ имеем гайзенберговскую модель полностью изотропного обмена, другим пределом $\gamma=0$ является полностью анизотропный СГ Изинга. Промежуточные значения ($0 < \gamma < 1$) соответствуют анизотропной модели ГДВФ. В диссертации проанализированы известные методы решения СГ(19) и показано, что точные решения получены главным образом для более простого, но с практической точки зрения менее интересного случая циклических ($N+1 \equiv 1$) изинговских цепочек (конечных и бесконечных). Проведены некоторые расчеты магнитных и термодинамических свойств и в рамках модели ГДВФ ($\gamma=1$), но только для спиновых систем, имеющих структуру "замкнутой" цепочки, что в общем случае делает их непригодными при интерпретации свойств реальных обменных цепей. Для изотропных бесконечных цепочек строгое решение СГ(19) получено лишь в классическом предельном случае бесконечного спина ($S \rightarrow \infty$). Точных решений СГ для бесконечных гайзенберговских цепочек с реальными конечными спинами ($S=1/2, 5/2$) осуществить не удалось. Поэтому при интерпретации экспериментальных данных по магнитным свойствам соответствующих систем используют различные приближенные подходы.

Мы рассмотрели наиболее известные из них: метод экстраполяции теоретических значений магнитной восприимчивости, полученных для конечных замкнутых цепей, интерполяционную схему Ванга, метод скалирования и решение методом функций Грина в виде усеченного ряда по kT/J . Сопоставление этих приближенных решений между

собой и привлечение их для анализа магнитных свойств соединений с известными структурами показало, что наиболее адекватным является первый подход.

Во многих практически важных случаях систем с аномальными магнитными свойствами мы имеем дело не с бесконечными цепочками, а с олигомерными линейными молекулами конечной и не очень большой длины. И для интерпретации их свойств необходимо пользоваться расчетами, выполненными в рамках модели конечной цепи. Поскольку, как отмечалось выше, приемлемых для этой цели расчетных данных не существует, мы поставили задачу определения теоретических температурных зависимостей магнитного момента $\int_{\text{эфф}}^M(T)$ и магнитной части теплоемкости $C'_M(T)$ линейных цепочек, описываемых СГ ГДФВ:

$$\hat{H} = -2J \sum_{i=1}^{N-1} \hat{S}_i \hat{S}_{i+1} \quad (20)$$

Матрицы этого СГ строились методом неприводимых тензорных операторов с помощью рекуррентных соотношений, полученных М.И.Белинским. Затем эти матрицы диагонализировались. Наибольшая длина цепи определялась максимальным порядком матрицы, которую можно диагонализировать за разумное время и с приемлемой точностью на ЭВМ БЭСМ-6. Задача решена для цепей со спинами $S_i = 1/2, 1, 3/2, 2$ и $5/2$. При этом максимальная длина цепи составляла $N = 11, 7, 6, 5$ и 5 , соответственно.

В диссертации рассмотрены некоторые особенности поведения кривых $\int_{\text{эфф}}^M(T)$ и $C'_M(T)$ в зависимости от длины цепи и спинов ионов. Кроме того, мы провели детальное сравнение полученных результатов с другими известными теоретическими моделями. В частности, показано, что применение для интерпретации экспериментальных результатов модели Изинга ($\chi=0$) вместо модели ГДФВ ($\chi=1$) приводит к существенно другим результатам. Для нечетных и очень корот-

ких четных цепей это расхождение в основном сводится к переопределению величины обменного интеграла. Для длинных цепей, содержащих четное число мономерных фрагментов, наблюдается качественное различие теоретических кривых $M_{\text{эфф}}(T)$, соответствующих изинговской и гайзенберговской моделям. Особенно велики расхождения теоретических кривых для цепей с ферромагнитным обменом.

Ввиду столь существенных различий температурного хода $M_{\text{эфф}}(T)$ в моделях Изинга и ГДВФ для правильной интерпретации экспериментальных результатов особое значение приобретает выбор адекватной теоретической модели. С целью получения надежных критериев применимости той или иной модели мы рассмотрели эффекты, приводящие к различным типам обменных взаимодействий. В частности, нам удалось показать, что в большинстве реальных цепочечных молекул с орбитально-синглетными основными состояниями парамагнитных ионов обмен должен описываться моделью ГДВФ.

Следует подчеркнуть, что отсутствие серьезной мотивировки выбора теоретической модели обменных взаимодействий, к сожалению, привело к широкому применению в магнетохимической литературе модели Изинга для интерпретации магнитных свойств линейных цепей с существенно изотропными магнитными свойствами. Мы критически рассмотрели наиболее характерные из таких работ и показали, что ошибочность ряда выводов, содержащихся в этих работах, связана с неправильным выбором модели обменных взаимодействий.

Вышеперечисленные результаты были привлечены для интерпретации магнитных свойств впервые полученных нами карбоксилатов ванадила общей формулы $\text{VO}(\text{OOC}R)_2$, где R — кислотные остатки органических кислот жирного ряда от муравьиной до пеларгоновой, некоторых производных (галоидных, алкильных, фенильных) уксусной кисло-

ты и ароматических моноокислот. Получен и исследован также ряд аналогичных соединений с дикарбоновыми кислотами от малоновой до адипиновой. Вытекающее из данных ИК-спектров мостиковое строение ОСО-групп и наличие взаимодействия $\nu = 0 \dots \nu = 0 \dots$ - частоты ν ($\nu=0$) в спектрах карбоксилатов ($\sim 900 \text{ см}^{-1}$) примерно на 100 см^{-1} понижены по сравнению с таковыми для концевых УО-групп - наряду с практической нерастворимостью соединений в обычных растворителях указывали на сложную (немономерную) структуру комплексов. Изучение магнитных свойств моно- и дикарбоксилатов УО(П) показало, что все они, кроме формиата и малоната, характеризуются следующими общими закономерностями: магнитная восприимчивость χ (Т), весьма мало меняясь с температурой в интервале 77+300 К, при $T \sim 250$ К проходит через широкий максимум и начинает резко возрастать в области гелиевых температур. Магнитные моменты $M_{\text{эфф}}$ обнаруживают монотонное падение от $\sim 1,2 \text{ М.Б.}$ (300 К) до $\sim 0,2 \text{ М.Б.}$ (4,2 К). Предварительный анализ зависимости χ (Т) позволил выдвинуть предположение о том, что эти соединения имеют структуру линейной цепочки.

Ввиду близости магнитных свойств всех более чем 30 исследованных нами алканоатов УО(П) рассмотрим более подробно один из них - ацетат $\text{УО}(\text{ООССН}_3)_2$:

$T, (\text{K})$	292	221	183	111	79	24
$\chi_{\nu^4+} \cdot 10^6$	570	604	600	543	532	514
$M_{\text{эфф}} (\text{М.Б.})$	1,16	1,04	0,94	0,70	0,58	0,32
$T, (\text{K})$	6,7	4,2		1,87		
$\chi_{\nu^4+} \cdot 10^6$	800	1060		1700		
$M_{\text{эфф}} (\text{М.Б.})$	0,21	0,19		0,16		

Мы изучили также спектры ЭПР поликристаллического $UO(OOSn_3)_2$ в диапазоне температур от 77 до 300 К. Все спектры представляют собой слегка ассиметричную обменно-суженную линию, ширина которой монотонно уменьшается от 102 э (300 К) до 56 э при 77 К. Эффективный g -фактор равен 1,96. Сделанная на основании ширины линии оценка степени анизотропии обменного взаимодействия привела к значению $\gamma = 0,999$, что весьма близко к гайзенберговскому пределу $\gamma = 1$. Следовательно, для интерпретации магнитных свойств $UO(OOSn_3)_2$ возможно привлечь результаты наших теоретических расчетов.

Первый вопрос, который возникает при рассмотрении экспериментальных данных по магнетизму ацетата ванадила, это вопрос о происхождении "остаточного" магнитного момента 0,16 М.Б. при $T = 1,87$ К. Этот "остаточный" момент может быть обусловлен либо небольшим количеством ($\sim 1\%$) мономерной фракции, либо присутствием в образце компонент как с четным, так и с нечетным числом мономерных субъединиц. Принятие предположения о наличии небольшого количества мономера сразу же приводит нас к выводу, что молекулы ацетата $UO(II)$ представляют собой длинные цепи. Во втором случае возможны два объяснения: либо ацетат ванадила состоит из коротких цепей ($N = 2+8$), тогда ввиду малой величины "остаточного" момента в смеси должны преобладать компоненты с четным числом мономерных фрагментов. Либо мы имеем дело со смесью молекул большой длины ($N > 10$). Поскольку при такой длине обрыв цепи - процесс статистический, то количество компонент с четным N должно быть примерно равно числу компонент с нечетным N . Такое распределение можно грубо аппроксимировать смесью, содержащей 50% молекул с $N = K$ и 50% - с $N = K+1$, где K - средняя длина цепи. При $K = 50$ вели-

чина "остаточного" момента будет составлять как раз $\sim 0,16$ М.Б.

Отметим, что в обоих случаях экспериментальные кривые для не слишком низких температур ($kT/\eta \geq 0,3$) должны хорошо совпадать с теоретическими для четных цепей: в первом случае - из-за преобладания компонент с четным числом мономерных фрагментов, во втором - из-за близости магнитных свойств четных и нечетных цепей при большой их длине.

Для того, чтобы сделать выбор между двумя альтернативными моделями, сравним экспериментальные результаты с теоретическими кривыми. На рис. 8 приведены теоретические кривые $M_{\text{эфф}}(kT/\eta)$ для цепей с $S_i = I/2$ и четными N .

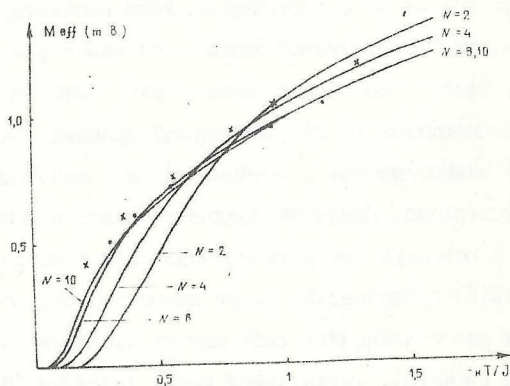


Рис. 8. Теоретические кривые $M_{\text{эфф}}(kT/\eta)$ для открытых гайзенберговских цепей с $S_i = I/2$; $g = 1,96$; $N = 2+10$ (—); экспериментальные кривые в координатах $g = -150 \text{ см}^{-1}$ (x x x) и -120 см^{-1} (o o o)

Легко заметить, что при увеличении N кривые приобретают все более пологий характер и быстро сходятся, - если зависимости $M_{\text{эфф}}(kT/\eta)$ для $N=2$ и $N=4$ отличаются довольно сильно, то для кривых с $N=8$ и $N=10$ это различие гораздо менее суще-

ственно. На этом же рисунке представлены экспериментальные значения $M_{\text{эфф}}$, изображенные в двух различных системах координат, одна из которых в характерной области $kT/|\zeta| = 1$ обеспечивает наилучшее приближение к теоретической кривой $N=2$ (xxx $\zeta = -150 \text{ см}^{-1}$), другая - к кривой $N=10$ (.... $\zeta = -120 \text{ см}^{-1}$). Очевидно, что теоретическая кривая $N=10$ заметно лучше описывает экспериментальные результаты, чем кривая для $N=2$. И в обоих случаях экспериментальная кривая имеет более пологий характер, чем теоретические. В свете обсужденных выше закономерностей из этого сопоставления следует, что молекулы ацетата ванадила представляют собой цепочки, средняя длина которых $N > 10$. При этом наиболее вероятная длина, как это указано выше, составляет ~ 50 мономерных субъединиц. Если учесть возможность небольшой примеси мономера или коротких фрагментов, эта оценка должна быть увеличена. Мы, таким образом, установили, что карбоксилаты ванадила представляют собой длинные цепочки, и попытались аппроксимировать их магнитные свойства в рамках модели бесконечной гайзенберговской цепочки. Как видно из табл. IX, в области относительно высоких температур ($80+300 \text{ K}$) экспериментальные результаты хорошо описываются этой моделью при $\zeta \sim -120 \text{ см}^{-1}$. Появляющиеся в низкотемпературной области расхождения между экспериментом и теорией обусловлены влиянием небольшой примеси мономера и мецепочечными антиферромагнитными обменными взаимодействиями. Количество мономерной примеси во всех случаях невелико и беспорядочно меняется от соединения к соединению, а величина обменного интеграла мецепочечного обмена составляет по нашей оценке $\sim -10 \text{ см}^{-1}$ и монотонно убывает по мере перехода к более высоким гомологам жирных кислот. Последний факт, видимо, обусловлен стерическими факторами, препятст-

вующими возникновению обмена между цепочками, и такое эффективное экранирование цепочек друг от друга, естественно, возрастает по мере увеличения объема радикала R .

Таблица IX.

Величины обменных интегралов (см^{-1}) для карбоксилатов ванадила $\text{VO}(R\text{COO})_2$, полученные из процедуры наилучшего приближения в рамках модели бесконечной гайзенберговской цепочки ($T = 80 + 300 \text{ K}$)

№	R	$-J$	Примесь моно- мера (%)	Ошибка (%)
1.	CH_3	120	0	1,3
2.	CH_2Cl	130	0	2,3
3.	CHCl_2	131	1,5	3,0
4.	CCl_3	121	0,6	2,8
5.	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	114	0	3,0
6.	C_2H_5	118	0,2	1,8
7.	C_3H_7	117	0,1	1,7
8.	C_3H_7 -изо	114	0	2,0
9.	C_4H_9	108	0	1,8
10.	C_6H_{13}	110,5	0,2	0,5

Мы попытались получить карбоксилатные комплексы с менее сложной структурой и, соответственно, с более простыми (легко интерпретируемыми) магнитными свойствами. С этой целью нами, в частности, были получены аддукты ацетата ванадила $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{VO}\cdot L$, где L = дипиридил, фенантролин, тиомочевина. Однако они оказались мономерами с тривиальными магнитными свойствами ($\nu_{\text{эфф}} \sim 1,7 \text{ ЗМ.Б.}$ в широком интервале температур 100+300 K). Отметим, что в отличие от полимерных карбоксилатов $\text{VO}(\text{OOC}R)_2$, эти аддукты характеризуются достаточно хорошей растворимостью, а ν ($\nu=0$) в ИК-спектрах комплексов имеют обычные для мономерных ванадильных соединений значения $\sim 980 \text{ см}^{-1}$.

Наконец, нами были впервые получены и исследованы карбоксилатные комплексы $Mn(II)$ типа $M(OOCR)_2$, где $R = Me, Ph, C_4H_9O, C_6H_4NH_2$ и C_9H_6N . Магнитные моменты антранилата и хинальдината близки к чисто спиновой величине для спина $S = 5/2$ ($\sim 5,90$ М.Б.) и не зависят от температуры. Вероятно, эти соединения имеют мономерное хелатное строение за счет образования донорно-акцепторной связи $N \rightarrow Mn$.

Сильное падение $\mu_{эфф}$ с температурой, обнаруженное для ацетата, бензоата и фуранкарбоксилата, (наряду с практической не растворимостью и вытекающим из данных ИК-спектров мостиковым строением ОСО-групп) может быть связано лишь с наличием антиферромагнитных обменных взаимодействий между ионами $Mn(II)$, обусловленных сложной немонотонной структурой. Поскольку зависимость $\mu(T)$ не интерпретируется в рамках димерной либо тримерной модели, очевидно, что в данном случае в обмен вовлечено большее число спинов, чем 2 или 3. В качестве начального приближения для этих соединений была постулирована цепочечная структура за счет мостиковых функций ОСО-групп, через которые осуществляется косвенный обмен. Исходя из значения магнитной восприимчивости в точке максимума (χ_{max}) на кривой $\chi(T)$ для $Mn(OOCCN_3)_2$ и температуры, соответствующей χ_{max} , мы рассчитали энергию обмена и получили $J \sim -1$ см⁻¹. Далее, оставаясь в рамках цепочечной структуры, мы попытались на основании модели Стучи оценить соотношение энергий межмолекулярного взаимодействия (J') и обмена в цепочках (J). Полученное значение $J'/J \approx 0,5$, по-видимому, означает, что даже если одномерные цепочки $Mn(OOCCN_3)_2$ и существуют в кристаллической решетке этого соединения, обмен между цепочками настолько велик, что с точки зрения магнитной структуры аце-

тат марганца представляет собой двух- или трехмерный антиферромагнетик с неэквивалентным обменом по разным направлениям.

Глава VII посвящена рассмотрению влияния спин-орбитального взаимодействия на магнитное поведение комплексов переходных металлов различной симметрии. В случае кластеров с орбитально-вырожденными основными состояниями, как показано, в частности, на примере биядерных карбоксилатов $\text{Co}(\text{II})$, теоретическое описание магнитных свойств чрезвычайно осложняется. Даже если предположить, что все принципиальные трудности теории удастся преодолеть, установление типа структуры и электронного строения таких кластеров вышеизложенным методом наилучшего приближения потеряло бы свою однозначность из-за большого числа независимых переменных и, следовательно, перепараметризации задачи.

Известны, однако, многие классы моноядерных комплексных соединений переходных металлов с орбитально-вырожденными основными состояниями, аномальные магнитные свойства которых (в смысле отклонения температурного хода χ от закона Кюри) определяются только спин-орбитальными эффектами. И если в обменных кластерах наличие орбитального вырождения является сильно усложняющим рассматриваемым обстоятельством, исключающим привлечение модели ГДВФ, анализ зависимости $\int^M_{\text{эфф}}(T)$ для магнитно-разбавленных соединений в ряде случаев позволяет получать уникальную информацию об электронном и молекулярном строении комплексов.

В начале главы дан анализ существующих расчетных методов температурного хода $\int^M_{\text{эфф}}$ для октаэдрических комплексов переходных металлов с d^1 и d^2 электронными конфигурациями центрального атома. Показано, что для экспериментаторов наибольший интерес представляют фундаментальные работы Фиггиса, который при теоре-

тических расчетах зависимостей $\mu_{\text{эфф}}(T)$ помимо спин-орбитального взаимодействия (λ) ввел в рассмотрение низкисимметричную компоненту поля лигандов (Δ) и фактор орбитального уменьшения "к", характеризующий степень делокализации неспаренного электрона на атомы лигандов. Такой подход позволил успешно интерпретировать многие магнетохимические данные, полученные главным образом для диамагнитно разбавленных комплексов 3d-элементов. Вместе с тем, попытки аппроксимировать экспериментальные данные $\mu(T)$ набором параметров модели Фиттиса - без анализа их физического смысла - привели в отдельных случаях к весьма противоречивым результатам. Так, в ряде работ согласие между экспериментом и теорией достигается в интервале значений $k \leq 0,7$, что указывает на сильную делокализацию t_{2g} -электронов, и константы спин-орбитального взаимодействия, совпадающей со значением λ для свободного иона, а это противоречит предположению о делокализации неспаренных электронов на лиганды. Иногда энергия расщепления орбитального триплетта Δ , полученная из магнетохимических данных, в несколько раз расходится с результатами спектроскопических измерений, что указывает на неадекватность привлеченной модели для таких случаев.

В диссертации проведено исследование природы аномалий магнитных свойств некоторых типов галлоидных и оксигаллоидных комплексов 3d-, 4d- и 5d-элементов с электронными конфигурациями центрального атома d^1 и d^2 и связи магнитных аномалий со структурой соединений. Одновременно проанализированы границы применимости модели, базирующейся на учете спин-орбитальных эффектов и пренебрегающей вкладом от обменных взаимодействий. Для уточнения электронного строения изучены также спектры диффузно-

го отражения большинства обсуждаемых соединений.

Как видно из табл. X, в электронных спектрах пентахлортитанатов (III) общей формулы $M_2^I Ti Cl_5 \cdot nH_2O^x$ имеется по две полосы, отнесенных к $d-d$ переходам ${}^2B_{2g} \longrightarrow {}^2B_{1g}$ и ${}^2B_{2g} \longrightarrow {}^2A_{1g}$. Энергии переходов и значения рассчитанных на их основе параметров кристаллического поля (КП) близки к таковым для гексахлортитанатных комплексов, например, $(RuN)_3Ti Cl_6$, что может служить указанием на квази-октаэдрическое окружение атома титана в исследованных нами соединениях, включающее 5 атомов хлора и одну молекулу H_2O . Результаты термомангнитных данных $M_2^I Ti Cl_5 \cdot H_2O$ приведены в табл. XI. Во всех случаях $\mu_{эфф}$ близки к чисто спиновой величине для одного неспаренного электрона (1,73 М.Б.) при комнатной температуре и монотонно падают с ее уменьшением. Экспериментальные зависимости $\mu_{эфф}(T)$ хорошо согласуются с теорией при разумных значениях параметров модели Фиттиса, также свидетельствующих о близкой к октаэдрической симметрии аквапентахлортитанатов.

Еще одним примером адекватной интерпретации магнитного поведения высокосимметричных комплексов переходных металлов с учетом только спин-орбитальных эффектов служат исследованные нами соединения Y(III) типа $M_2^I UCl_6$ ($3d^2$ -электронная конфигурация), где $M^I = K, Rb, Cs$. Спектральные характеристики и рассчитанные из спектров параметры КП — как и можно было ожидать — указывают на близкую к октаэдрической симметрию фрагмента $[UCl_6]^{3-}$ во всех трех комплексах.

Зависимость $\mu_{эфф}(T)$ в интервале 80–300 К (табл. XII) удовлетворительно описывается моделью Фиттиса с физически непротиво-

X) Галоидные и оксигалоидные комплексы ванадия были синтезированы А.И. Морозовым, соединения титана и ниобия — Н.П. Липатовой, ИОНХ АН СССР.

Таблица X.

Электронные спектры соединений $M_2TiCl_5 \cdot nH_2O$ и параметры кристаллического поля, рассчитанные из спектров и термомангнитных данных.

№ п/п:	Соединение	${}^2B_{2g} \rightarrow {}^2B_{1g}$	${}^2B_{2g} \rightarrow {}^2A_{1g}$	D_{2g-I} см ⁻¹	$-D_s-I$ см ⁻¹	$-D_t-I$ см ⁻¹
I.	$Rb_2TiCl_5 \cdot 2H_2O$	11700	14400	1170	438	187
II.	$Cs_2TiCl_5 \cdot H_2O$	11400	14150	1140	450	190
III.	$(NH_4)_2TiCl_5 \cdot H_2O$	11850	14200	1185	396	153
IV.	$(C_5H_6N)_2TiCl_5 \cdot H_2O$	13700	16100	1370	405	155
V.	$(C_5H_6N)_3TiCl_6^x$	10800	12700	1080	310	140

x) - литературные данные

Таблица XI.

Магнитные свойства соединений $M^I TiCl_5 \cdot nH_2O$ и описывающие их параметры модели Фиггиса.

№ п/п:	Температурная зависимость $M_{эфф}$ (М.Б.)					Δ см ⁻¹	λ xx) см ⁻¹	к
I.	T(K)	295	221	137	79	375	125	0,7
	$M_{эфф}$	1,77	1,69	1,60	1,54			
II.	T(K)	296	214	187	79	390	130	0,7
	$M_{эфф}$	1,78	1,71	1,67	1,51			
III.	T(K)	295	201	125	79	420	140	0,7
	$M_{эфф}$	1,70	1,61	1,56	1,51			
IV.	T(K)	296	234	170	79	440	148	0,7
	$M_{эфф}$	1,67	1,57	1,50	1,44			

xx) λ свободного иона $Ti^{3+} = 155 \text{ см}^{-1}$

речивыми значениями параметров (табл. XIII).

Некоторое отклонение от строго октаэдрической симметрии координационной сферы соединений ($\Delta = 240+400 \text{ см}^{-1}$) может быть в равной мере обусловлено как эффектом Яна-Теллера, так и расщеплением основного триплетного уровня за счет спин-орбитального

Таблица XII.

Магнитные свойства $M_3^I UCl_6$.

и	$Cs_3 UCl_6$		$Rb_3 UCl_6$		$K_3 UCl_6$	
	T(K)	$M_{эфф}^{M.B.}$	T(K)	$M_{эфф}^{M.B.}$	T(K)	$M_{эфф}^{M.B.}$
	291	2,70	289	2,68	291	2,62
	205	2,56	208	2,58	205	2,52
	132	2,38	120	2,34	123	2,40
	79	2,24	79	2,21	79	2,30

Таблица XIII.

Значения параметров модели Фиггиса, описывающие магнитные свойства $M_3^I UCl_6$.

Соединение	λ (из таблиц Фиггиса)	λ (из электронных спектров)	Δ cm^{-1}	λ cm^{-1} x)	κ
$K_3 UCl_6$	1,30	1,29	400	95	0,8
$Rb_3 UCl_6$	1,30	1,29	270	90	0,8
$Cs_3 UCl_6$	1,30	1,30	240	80	0,8

x) λ свободного иона $U^{3+} = 105 \text{ cm}^{-1}$

взаимодействия. Рассчитанные из электронных спектров величины параметра λ , характеризующего степень примешивания возбужденного состояния ${}^3T_{1g}(P)$ к основному ${}^3T_{1g}(F)$, хорошо согласуется с расчетными значениями Фиггиса, что свидетельствует как о правильном выборе модели для интерпретации температурной зависимости $M_{эфф}$, так и о корректности самой модели применительно к соединениям обсуждаемого типа.

Как следует из теоретических расчетов, спин-орбитальные эффекты в интервале значений $\kappa T/\lambda = 0, 1+2, 0$ в аксиально-искаженных комплексах с большими энергиями расщепления орбитального трипле-

та $|\Delta/\lambda| \geq 10$ практически уже не сказываются на магнитном поведении соответствующих соединений. И вероятной причиной отклонения $M_{\text{эфф}}$ от чисто спинового значения для соединений с низкосимметричной (по сравнению с O_h или T_d) координационной сферой могут быть лишь обменные эффекты. К такого типа соединениям относятся тетрахлороксованадаты (IV) щелочных металлов общей формулы $M_2^I \text{UOCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{K, Rb, Cs}$; $n = 0; 1$). В ИК-спектрах исследованных комплексов наблюдается интенсивная полоса $\nu(\text{VO})$ при $970\text{--}990 \text{ см}^{-1}$, характерная для ванадилных соединений с кратной концевой связью $\text{V}=\text{O}$. Слабое понижение $M_{\text{эфф}}$ от чисто спинового значения при комнатной температуре до $\sim 1,65 \text{ М.Б.}$ при 80 К не может быть обусловлено спин-орбитальными эффектами, поскольку, как следует из электронных спектров, расщепление между основным орбитально-невырожденным уровнем ${}^2B_{2g}$ и ближайшим возбужденным уровнем составляет $\sim 12000 \text{ см}^{-1}$. Это обстоятельство не помешало ряду авторов привлекать для интерпретации аномального хода $M_{\text{эфф}}(T)$ комплексных соединений ванадила аналогичного типа модель Фиггиса, в соответствии с которой величина $\Delta \sim 1500 \text{ см}^{-1}$ почти на порядок расходится с экспериментальным значением. Мы полагаем, что небольшое падение $M_{\text{эфф}}$, проявляющееся только в области очень низких температур, в $M_2^I \text{UOCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ обусловлено наличием слабого антиферромагнитного обмена, осуществляемого по всей кристаллической решетке.

В целом же можно заключить, что для высокосимметричных комплексов $3d$ -элементов с орбитально-вырожденными основными состояниями интерпретация аномалий магнитных свойств в рамках модели, базирующейся на учете влияния спин-орбитальных эффектов на энергетический спектр таких соединений, позволяет получить

информацию об их электронной структуре и локальной симметрии поля лигандов.

Далее, нами были изучены магнитные и спектроскопические свойства рядов комплексов Nb (IV) типа $M_2^I NbCl_6$ и Nb (III) типа $M_2^I NbCl_5$ ($4d^1$ - и $4d^2$ -конфигурации, соответственно), а также соединений W (IV) общей формулы $M_2^I WCl_6$ ($5d^2$ -конфигурация). Известно, что при переходе от соединений $3d$ -элементов к изоэлектронным комплексам элементов II и III переходных периодов энергии спин-орбитального взаимодействия сильно возрастает (также как и радиальные составляющие волновых функций неспаренных электронов). Основываясь на факте увеличения λ , авторы многих работ объясняют температурную зависимость $M_{эфф}$ не только октаэдрических комплексов $4d$ - и $5d$ -элементов, но даже и соединений с очень сильной аксиальной компонентой типа $M_2^I WCl_5$ лишь спин-орбитальными эффектами в рамках модели Фиггиса. Некорректность такой интерпретации очевидна уже из общих соображений.

Теоретический анализ на основе развитых в настоящее время моделей полученных данных по спектроскопическим и магнитным свойствам комплексов $M_2^I NbCl_6$, $M_2^I NbCl_5$ и $M_2^I WCl_6$ и широкое сопоставление их с таковыми для других известных соединений аналогичного типа привел нас к выводу, что хотя все исследованные соединения имеют близкую к октаэдрической симметрию координационной сферы, аномалии их магнитных свойств не могут быть интерпретированы только в рамках теоретико-расчетной модели Фиггиса, а обусловлены суммарным эффектом спин-орбитальных и обменных взаимодействий. В диссертации обсуждены возможные механизмы спин-спинового обмена в этих системах.

ВЫВОДЫ.

1. С целью систематического изучения магнитных свойств широкого ряда соединений переходных элементов, состав и структура которых изменяются контролируемым образом, впервые получено и идентифицировано более 70 димерных комплексов $Ti(III)$, $U(III)$, $Mn(III)$, $Fe(II)$, $Co(II)$, $Ni(II)$ и $Si(II)$ с различными карбоновыми кислотами и с участием большого числа различных заместителей в аксиальных положениях. Кроме того, впервые синтезировано более 30 комплексов ванадила $VO(II)$ с моно- и дикарбоновыми кислотами, а также некоторыми аминокислотами, большинство из которых имеют полимерное строение.

2. Сконструирована оригинальная высокочувствительная установка для измерения магнитной восприимчивости по методу Фарадея в широком температурном интервале.

3. На основании теоретического анализа разрешенных мультиплетов тетраэдрических кластеров сделан вывод о необходимости включения в спин-гамильтонианы обменных систем изотропных обменных взаимодействий порядка выше второго. Теоретически изучено влияние межмолекулярных обменных взаимодействий на магнитные свойства полиядерных комплексных соединений.

4. Проведен теоретический анализ спектров ЭПР триплетных состояний поликристаллических димерных кластеров. Показано, что для некоторых типов димерных кластеров возможны прямые оценки расстояния металл-металл и определение ряда деталей структуры непосредственно из спектров ЭПР.

5. Экспериментально исследованы температурные зависимости магнитной восприимчивости карбоксилатов $Ti(III)$, $U(III)$, $Mn(II)$, $Fe(II)$, $Co(II)$, $Ni(II)$ и $Si(II)$. В результате теоретического ана-

лиза экспериментальных данных установлено, что эти комплексы являются антиферромагнитными димерами. При исследовании спектров ЭП циклопентадиенил-бис-карбоксилатов $Ti(III)$, $U(III)$ и пивалатов $Si(II)$ получены дополнительные аргументы, указывающие на димерное строение указанных соединений. Основываясь на том, что спектры ЭП этих комплексов хорошо описываются аксиально-симметричным спиновым гамильтонианом, сделан вывод, что димеры $Ti(III)$, $U(III)$ и $Si(II)$ имеют характерную структуру "фонарика". В случае циклопентадиенил-бис-карбоксилатных комплексов $U(III)$ этот вывод подтвержден прямым рентгеноструктурным исследованием. Сравнение ИК-спектров димеров $Mn(II)$, $Fe(II)$, $Co(II)$, $Ni(II)$ с соответствующими спектрами карбоксилатов $Si(II)$ позволило сделать вывод о близости их структур.

6. Для димерных кластеров $Ti(III)$, $U(III)$, $Mn(II)$, $Ni(II)$ и $Si(II)$ определены значения обменных параметров и величины g -факторов. Предложена теоретическая модель, базирующаяся на разделении вкладов по различным обменным каналам, позволяющая анализировать обменные взаимодействия в димерных кластерах с различными спинами индивидуальных ионов с единой точки зрения. На основании этой модели показано, что существенные изменения значений обменных параметров в ряду димеров $Ti(III)$, $U(III)$, $Mn(II)$, $Ni(II)$ и $Si(II)$ легко объяснимы в рамках теории сверхобмена.

7. В широком температурном интервале изучена магнитная восприимчивость ряда димерных комплексов кобальта(II) $[L \cdot Co(OOC R)_2]_2$, в которых индивидуальные парамагнитные ионы находятся в орбитально-вырожденных состояниях. Сделаны попытки интерпретировать экспериментальные данные в рамках различных теоретических моделей, развитых для таких систем. Отсутствие хорошего согласия с экспери-

ментом позволило сделать вывод о принципиальном характере наблюдаемого расхождения, вызванного, по-видимому, отсутствием адекватного теоретического подхода к описанию обменных взаимодействий в системах с орбитальным вырождением.

8. Исследованы трёхядерные кластеры ниобия, хрома и железа. Показано, что электронной конфигурацией π -циклопентадиенильного комплекса ниобия $[\pi-C_5H_5 Nb(OCN)]_3(OH)_2(O)_2$ является $d^1-d^1-d^1$. Экспериментально доказано существование гетероядерных тримерных кластеров хрома и железа.

Проведено сравнение экспериментальных результатов по магнитной восприимчивости этих кластеров с теоретическими моделями, учитывающими как различные степени отклонения от симметрии равнобедренного треугольника, так и высшие порядки обменных взаимодействий. Установлено, что адекватное описание магнитных свойств этих соединений невозможно без предположения о существенном понижении их симметрии.

9. Проведен теоретический анализ магнитной восприимчивости трёхядерных кластеров меди (II). Показано, что зеемановское расщепление основного состояния существенно анизотропно. В интервале температур 4,2-11 К и магнитных полей 0-50 кэ измерена магнитная восприимчивость кристаллов $[Cu_3(C_5H_4NCHNO)_3OH] \cdot 0,4 \cdot 10,5H_2O$. Показано, что антисимметричный обмен приводит к подавлению магнитного момента системы и к специфической полевой зависимости магнитной восприимчивости. Для исследованных кристаллов найден параметр антисимметричного обмена $G = 12 \text{ см}^{-1}$. Установлено, что статические искажения кластера подавляют антисимметричный обмен и приводят к магнитным моментам, характерным для изотропной модели ГДВФ.

10. Рассчитаны спиновые уровни, а также теоретические зависи-

мости эффективного магнитного момента $M^{\text{эфф}}(T)$ и магнитного вклада в теплоемкость $C_M^i(T)$ от температуры для линейных цепей обменно-связанных ионов со спинами $S_i = 1/2 + 5/2$ при $N \leq 11$. Отмечены некоторые закономерности, проведено детальное сравнение полученных результатов с другими известными теоретико-расчетными моделями.

II. Изучена магнитная восприимчивость и спектры ЭПР карбоксилатов ванадила $VO(OOCR)_2$. Показано, что обменные взаимодействия в этих и аналогичных системах следует описывать с помощью изотропной модели Гайзенберга. Приведены аргументы, подтверждающие предположение, что карбоксилаты ванадила представляют собой цепочки со средней длиной ~ 50 мономерных субъединиц. В результате детального анализа низкотемпературных данных показано, что магнитная восприимчивость рассматриваемых соединений хорошо описывается моделью для длинных цепочек парамагнитных ионов, связанных антиферромагнитными взаимодействиями, с учетом слабого межмолекулярного антиферромагнитного обмена. Попытки интерпретации данных по магнитной восприимчивости аналогичных карбоксилатов $Mn(II)$ в рамках одномерной модели оказались безуспешными из-за сильных межмолекулярных обменных взаимодействий, которые, по нашим оценкам, имеют тот же порядок величины, что и внутримолекулярные.

12. Изучены магнитные свойства нескольких классов галогидных и оксигалогидных комплексов элементов первого, второго и третьего переходного периодов. Показано, что в случае высокосимметричных комплексов 3d-элементов типа $M_2^I Tl Cl_5 \cdot H_2O$ и $M_3^I UO_2 Cl_6$ аномальные магнитные свойства определяются только спин-орбитальными эффектами. С помощью теоретико-расчетной модели

Фиггиса определена локальная симметрия координационной сферы и вычислен ряд параметров кристаллического поля.

Анализ термоманнитных свойств комплексов типа $M_2^I NbCl_6$, $M_2^I WCl_6$ и $M_2^I WCl_6$ позволил сделать вывод, что их аномальные магнитные свойства могут быть объяснены только с учетом как спин-орбитальных, так и обменных спин-спиновых взаимодействий.

Список работ по теме диссертации:

/I - II/ Доклады АН СССР, 155, 395 (1964); 159, 882 (1964); 177, 633 (1967); 187, 1089 (1969); 199, 95 (1971); 206, 627 (1972); 210, 107; 1144 (1973); 213, 844 (1973); 217, 1345 (1974); 220, 881 (1975); №12 - 21/ Журнал неорганической химии, 10, 1507 (1965); 12, 3444 (1967); 15, 661 (1970); 16, 2034 (1971); 17, 675 (1972); 19, 1805, 2274, 3398 (1974); 20, 2096 (1975); /22 - 26/ Журнал структурной химии, 6, 647 (1965); 8, 63 (1967); 15, 811, 815 (1974); /27 - 28/ Известия АН СССР, серия хим., 2837 (1969); 2564 (1974); /29/ Теоретическая и экспериментальная химия, 6, 213 (1970); /30/ Журнал общей химии, 42, 2692 (1972); /31 - 32/ Координационная химия, 1, 799, 1059 (1975); /33/ Письма в ЖЭТФ, 19, 525 (1974); /34/ Журнал физической химии, 48, 751 (1974); /35 - 37/ Деп. ВИНТИ № 1574-74; № 1575-74; № 1576-74; /38 - 39/ J.Organometal.Chem. , 27, 13(1971); 74, 91 (1974); /40/ Theoretica Chimica Acta , 38, 131(1975)

В тезисах докладов: /41 - 45/ Всесоюзных совещаний по применению физических методов в координационной химии (г.Кишинев) - II, 1965 г., стр. 47; III, 1968 г., стр. 60; IV, 1971 г., стр. 28; V, 1974 г., стр. 153, 154. /46/ X Всесоюзного совещания по химии комплексных соединений, г.Киев, 1969., стр. 117; /47/ У Международного конгресса по металлоорганической химии, г. Москва, 1971, т. II, стр. 450. /48 - 49/ I Всесоюзного совещания по химии, технологии и применению ванадиевых соединений, г. Пермь, 1972 г., стр. 125, 126. /50 - 53/ XV Международной конференции по координационной химии, г. Москва, 1973 г., стр. 22, 63, 202, 234. /54/ III Всесоюзного совещания по химии координационных соединений кобальта,

62.
никеля и марганца, г. Тбилиси, 1974 г., стр. 109. /55/ XII Всесоюзного Чугаевского совещания по химии комплексных соединений, г. Новосибирск, 1975 г., стр. 469. /56 - 57/ XI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, г. Алма-Ата, 1975 г., стр. 98, 99, I том.

По материалам диссертации были сделаны доклады на: II, III, IV и V Всесоюзных совещаниях по применению физических методов в координационной химии (г. Кишинев, 1965, 1968, 1971, 1974); X Всесоюзном совещания по химии комплексных соединений (Киев, 1969); I Всесоюзном совещании по химии, технологии и применению ванадиевых соединений (Пермь, 1972); XV Международной конференции по координационной химии (Москва, 1973); III Всесоюзном совещании по химии координационных соединений кобальта, никеля и марганца (Тбилиси, 1974); XII Всесоюзном Чугаевском совещании по химии комплексных соединений (Новосибирск, 1975); I и II Всесоюзном семинаре "Кластеры и полиядерные соединения" (Москва, 1973 и 1974); Магнетохимическом семинаре университета Северной Каролины (Чепл-Хилл, 1974); ежегодных научных конференциях ИОНХ АН СССР (Москва, 1968, 1970, 1971, 1974).

Зак. № III Т-12966 - 26/УИИ-75г. Объём 4 п.л. Тир. 250 экз.

РОТАПРИНТ ЦЭМИ АН СССР.