

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

На правах рукописи

РАКИТИН
Юрий Васильевич

УДК 541.139

ОБМЕННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСАХ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

(02.00.04 - физическая химия)

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва - 1983

Работа выполнена в Ордена Ленина Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова АН СССР

Официальные оппоненты: Доктор химических наук, профессор
Щелоков Р.Н.

Доктор химических наук, профессор
Устьянук Ю.А.

Доктор физико-математических наук
Овчинников И.В.

Ведущее предприятие: Институт химии АН Молдавской
ССР

Защита состоится " ____ " _____ 198 г. в II часов на заседании Специализированного Совета Д.002.37.01 при Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова АН СССР по адресу: 117071 Москва, Ленинский проспект, 31.

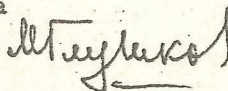
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы АН СССР.

Автореферат разослан " ____ " _____ 198 г.

Ученый секретарь

Специализированного Совета

кандидат химических наук



М.А.Глушкова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Изучение электронного строения и свойств полиядерных комплексов является одним из основных направлений в современной координационной химии. Обширную группу полиядерных комплексов составляют соединения переходных металлов, в которых внутримолекулярные обменные взаимодействия обуславливают скоррелированное поведение магнитных моментов атомов металла и формирование дискретного спектра низколежащих магнитных возбуждений с расщеплениями между уровнями $\sim kT$. В магнетохимии такие соединения получили название обменных кластеров.

Характер обменных взаимодействий зависит от деталей геометрического и электронного строения полиядерных молекул и, в то же время, определяющим образом влияет на их магнитные свойства. Поэтому выявление взаимосвязи параметров обменного взаимодействия с особенностями структуры комплексов играет ключевую роль для понимания магнитных свойств обменных кластеров и, следовательно, для решения структурно-химических задач магнитными методами. Кроме того, такой подход составляет теоретическую основу для синтеза кластеров с заранее заданными магнитными характеристиками и, в конечном счете, для направленной модификации магнитных материалов. Это предопределяет актуальность проблемы создания методов, дающих возможность находить обменные параметры из экспериментальных данных и выявлять их связь со строением комплексов.

Цель работы состояла в создании полуэмпирической теории, позволяющей анализировать и предсказывать изменения обменных параметров в рядах кластеров при модификации лигандного окружения и замене парамагнитных ионов, а также в развитии методов интерпре-

тации данных по магнитной восприимчивости многоядерных и орбитально-вырожденных систем для изучения взаимосвязи магнитных свойств полиядерных комплексов с их геометрической структурой и электронным строением.

Научная новизна работы. Развита аналитическая орбитальная модель сверхобмена. Модель впервые дала возможность в терминах метода молекулярных орбиталей анализировать и предсказывать изменения обменных параметров при модификации кластерных молекул, включая вариации состава и строения многоатомных мостиковых лигандов.

Проведено обоснование модели обменных каналов и рассмотрены ее применения для предсказания изменений значений обменных параметров в рядах изоструктурных соединений при замене парамагнитных ионов и их переходе в возбужденные состояния, для выявления особенностей электронного строения мостиковых лигандов, а также для идентификации представителей нового класса соединений - антиферромагнетиков со связями металл-металл и оценки энергии этих связей.

Создана методика интерпретации данных по магнитной восприимчивости кластеров с орбитально-вырожденными ионами. Методика основана на микроскопической теории, которая позволяет выделить наиболее существенные взаимодействия между ионами в орбитально-вырожденных состояниях. Впервые проведен теоретический анализ магнитных свойств ряда орбитально-вырожденных димеров.

Развит метод селекции аналитических решений изотропных гамильтонианов, положенный в основу библиотеки программ, предназначенных для определения числа, типа и симметрии расположения парамагнитных ионов в молекуле, а также для нахождения значений

обменных параметров в полиядерных комплексах по температурной зависимости магнитной восприимчивости. Эффективность магнетохимической идентификации обменных кластеров доказана на широком классе соединений от димеров до полимеров.

Совокупность развитых методов, позволяющих с единой позиции изучать взаимосвязь магнитного поведения комплексов с геометрическими и электронными характеристиками сложных мостиковых лигандов, строением координационных полиэдров и взаимным расположением парамагнитных ионов является новым научным направлением в физической химии с формулировкой: стереоспецифичность обменных взаимодействий в полиядерных комплексах переходных металлов.

Практическое значение работы состоит в создании комплексного метода, позволяющего на основе температурной зависимости магнитной восприимчивости определять характерные особенности геометрического и электронного строения полиядерных соединений, а также прогнозировать магнитные и спектроскопические свойства обменных кластеров в рядах с закономерно изменяющимся составом и строением. Теоретические подходы, развитые в диссертации, являются достаточно общими и могут быть использованы для анализа и предсказания магнитных свойств не только полиядерных комплексов, но и магнитных материалов - диэлектриков и полупроводников.

Результаты работы включены в курс лекций, прочитанных автором на Всесоюзной школе по теоретической неорганической химии (Сыктывкар, 1979 г.) и вошли в монографию (Калинников В.Т., Ракитин Ю.В. Введение в магнетохимию. М.: Наука, 1980, 302 с.).

Апробация работы. По теме диссертации опубликовано 65 работ в международных и отечественных центральных научных изданиях, а

также в тезисах конференций и совещаний. Материалы диссертации докладывались на V, VI и VII Всесоюзных совещаниях "Физические и математические методы в координационной химии" (Кишинев, 1974, 1977 и 1980 г.), на XI и XII Менделеевских съездах по общей и прикладной химии (Алма-Ата, 1975 г., Баку, 1981 г.), на XIII и XIV Всесоюзных Чугаевских совещаниях по химии комплексных соединений (Москва, 1978 г., Иваново, 1981 г.), на XV и XXII Международных конференциях по координационной химии (Москва, 1973 г., Будапешт, 1982 г.), на Ежегодной конференции "Магнетизм и магнитные материалы" (США, Питтсбург, 1976 г.), на XIII Международной конференции по металлоорганической химии (Япония, Киото, 1977 г.), на II Всесоюзном совещании по неорганической химии и кристаллохимии координационных соединений (Тбилиси, 1980 г.), на Всесоюзном совещании по кластерам (Шушенское, 1980 г.), на Всесоюзных семинарах "Химия кластерных и полиядерных соединений" (Москва, 1974, 1977, 1979, 1981 г., Казань, 1983 г.), на Всесоюзном семинаре по полиядерным элементоорганическим соединениям (Горький, 1981 г.), на Секции общей и неорганической химии Московского правления ВХО им. Д.И.Менделеева (Москва, 1982 г.), а также на ежегодных конференциях ИОНХ АН СССР (1974 - 1982 г.).

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, семи глав, выводов и списка литературы. Она изложена на 280 страницах машинописного текста, содержит 22 таблицы, 96 рисунков. Библиография включает 426 наименований.

Первая глава - обзор литературы по теории обмена в полиядерных комплексах и магнитных диэлектриках других типов. В последующих шести главах изложены основные результаты работы.

МАГНЕТОХИМИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ ОРБИТАЛЬНО-НЕВЫРОЖДЕННЫХ ОБМЕННЫХ КЛАСТЕРОВ

Энергетический спектр орбитально-невырожденных полиядерных комплексов в магнитном поле H как правило хорошо описывается спиновым гамильтонианом (СГ)

$$\mathcal{H} = \sum_{ij} -2J_{ij} S_i S_j + \sum_i g_i \beta H S_{zi}, \quad (I)$$

где S_i - спины ионов, g_i - их g -факторы, $-2J_{ij}$ -обменные параметры. Значения параметров СГ отражают специфику системы и по ним, в частности, можно судить о числе, типе и взаимном расположении парамагнитных ионов в молекуле. Для нахождения параметров обычно прибегают к процедуре варьирования их значений до совпадения между экспериментальной температурной зависимостью магнитной восприимчивости $\chi'_M(T)$ и теоретической, рассчитанной по энергетическому спектру комплекса в рамках определенной модели его строения, задающей конкретный вид СГ (I). Поэтому основу проблемы магнетохимической идентификации обменных кластеров составляет задача расчета спектра магнитных возбуждений.

Общий метод решения этой задачи заключается в численной диагонализации матриц СГ. Однако в случае многоядерных кластеров с высокоспиновыми ионами порядок этих матриц оказывается слишком большим даже для современных ЭВМ. В то же время многие кластеры обладают весьма высокой симметрией, что позволяет обойти секулярную проблему.

Аналитические решения изотропных гамильтонианов. Мы доказали теорему, дающую достаточные условия существования и способ получения аналитических, линейных по параметрам решений СГ (I). Согласно этой теореме, аналитические решения имеют СГ всех кла-

стеров, допускающих разбиение на 2 подсистемы, такие, что :
1) все частицы одной подсистемы одинаковым образом взаимодействуют с частицами другой подсистемы; 2) СГ подсистем имеют аналитические решения.

Например, если тример имеет ось симметрии второго порядка, то он разбивается на димер и мономер, удовлетворяющие условиям теоремы. Тетрамер можно представить как результат взаимодействия двух димеров или мономера с тримером. Получаемые при этом аналитические решения соответствуют большому числу типов реалистичных структур. Аналогичным образом можно рассмотреть пентаядерные, гексаядерные и большие кластеры.

Расчет теоретических значений магнитной восприимчивости по энергетическому спектру кластера, задаваемому простыми аналитическими формулами, является тривиальной задачей.

Олигомерные и полимерные кластеры. Описанная выше процедура не охватывает важный класс олигомерных и полимерных комплексов. СГ этих систем при длине цепочки $N > 3$ аналитических решений не имеют.

Во многих практически важных случаях приходится иметь дело не с бесконечными цепочками, а с олигомерными молекулами не слишком большой длины. Для них решения СГ могут быть получены в численном виде путем диагонализации энергетических матриц. Нетрудно показать, что с помощью метода неприводимых тензорных операторов выражения для матричных элементов СГ цепочек можно придать простой вид. Это позволило организовать процедуру их расчета алгоритмически и положить ее в основу программы расчета энергетического спектра и кривых $\chi'_m = g^2 f(kT/\gamma)$ для цепей с $S_i = 1/2 - 5/2$ и длиной $N \leq 11$.

В случае бесконечных цепей точных решений СГ не существует. Однако, можно использовать приближенные зависимости $\chi'_m(kT/J)$, полученные Вангом [Weng C., Carnegie-Mellon University, 1968] в рамках развитой им интерполяционной схемы. Для удобства численной реализации этих решений мы аппроксимировали их полиномами, коэффициенты которых найдены методом наилучшего приближения.

Межмолекулярные обменные взаимодействия. Особенности упаковки полиядерных молекул в кристалле могут приводить к возникновению сильных межмолекулярных обменных взаимодействий (ММОВ), без учета которых невозможно адекватное описание магнитных свойств этих соединений. Для учета ММОВ в СГ кластера следует ввести член вида $-2zJ'S_\ell S_m$, где $-2J'$ - эффективный параметр ММОВ между молекулами ℓ и m , z - число ближайших соседей. Если использовать приближение молекулярного поля $S_\ell S_m = S_z \langle S_z \rangle$ и среднее значение проекции спина кластера $\langle S_z \rangle$ искать методом самосогласования, то полный СГ можно решить при наложении единственного условия $|zJ'| \ll |J|$, которое является условием существования выделенных кластерных молекул.

Библиотека программ. Полученные результаты положены в основу библиотеки программ, осуществляющих наилучшее приближение теоретических зависимостей $\chi'_m(T)$ к экспериментальным. Библиотека предназначена для обработки экспериментальных данных по магнитной восприимчивости димеров, тримеров, тетра- и пентаядерных кластеров, олигомеров и полимерных цепей. Для кластеров, имеющих аналитические решения СГ, предусмотрена возможность учета ММОВ. Предполагается, что обменно-связанные ионы могут иметь произ-

вольные g -факторы и спины. Ограничения, накладываемые на эти параметры, обусловлены только требованиями симметрии.

Методика использования библиотеки сводится к обработке экспериментальных зависи остей $\chi'_m(T)$ с помощью программ, отвечающих альтернативным моделям строения кластера. Адекватной считается модель, для которой расхождение теории с экспериментом минимально.

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ ПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Широкий набор моделей строения комплексов, охватываемых библиотекой, в сочетании с универсальностью метода статической магнитной восприимчивости позволили установить тип и особенности строения, а также выявить закономерности проявления обменных взаимодействий для большого числа (~ 200) полиядерных комплексов от димеров до полимеров^х. Поскольку, независимо от степени олигомерности комплексов, магнетохимическая идентификация проводится, в общем, аналогично, мы не будем подробно останавливаться на каждом классе соединений, а ограничимся перечислением результатов.

Установлен факт димерности строения аддуктов CuCl_2 и комплексов Cu(II) с тетраэдратными лигандами на основе 3-метил- и 3-этилтиосемикарбазонов, комплексов Mn(III) типа

$[\text{Mn}(\text{RR}_1\text{-Salen})]_2\text{O}$, комплексов Mn(II) с производными N -фенил-

салицилальдимида, а также карбоксилатов переходных металлов

$[\text{M}(\text{OOCR})_2]_2$ с $\text{M} = \text{Ti}^{3+}, \text{V}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$ и широким набором

^хМагнитные свойства большинства обсуждаемых соединений исследованы ст.н.с. В.М.Новоторцевым с сотр. в ИОНХ АН СССР и проф. В.В.Зеленцовым с сотр. в МЭТИ.

лигандов L и заместителей R. Показано, что комплексы типа $(5-\text{NO}_2)(2-\text{O})(\text{C}_6\text{H}_3\text{N})=\text{O}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{O}-\text{Cu}$ и $\text{Cu}(5-\text{NO}_2\text{ONS})$ представляют собой плотноупакованные антиферромагнитные димеры с ММОВ ферромагнитного типа.

Доказана трехядерность аддуктов нитратов и перхлоратов $\text{Cu}(\text{II})$ с комплексами $\text{Cu}(\text{II})$ на основе тетрадентатных производных тиосемикарбазонов ортооксобензальдегидов и цикличность структуры гетеровалентных карбоксилатов ванадия $\text{L}(\text{OH})_2\text{V}_3\text{O}(\text{OOSMe}_3)_6 \cdot x$. Проведена магнетохимическая идентификация широкого круга гомо- и гетероядерных карбоксилатов типа $[\text{M}_3\text{O}(\text{OOSR})_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. В частности, установлен факт индивидуальности карбоксилатов с $\text{M}_3 = \text{Fe}_2^{3+}\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}_2^{3+}\text{Co}^{2+}, \text{Fe}_2^{3+}\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}_2^{3+}\text{Cu}^{2+}$ и $\text{Fe}_2^{3+}\text{VO}^{2+}$. Так как данные соединения представляли большой интерес с точки зрения изучения негейзенберговских форм обмена, подробный анализ их магнитных свойств вынесен в гл. 6.

Подтверждено предположение, что кластер $[\text{Fe}_5\text{O}(\text{O}_2\text{SMe})_{12}]\text{O}_2\text{SMe}$ является пентамером со структурой типа тригональной бипирамиды.

Доказано полимерное строение WF_4 , а также комплексов $\text{Mn}(\text{II})$ с производными бензаль-о-аминофенола и карбоксилатов ванадила $\text{VO}(\text{OOSR})_2$.

Выводы о строении большинства соединений подтверждены другими методами, включая рентгеноструктурный анализ. В то же время важно подчеркнуть, что для целого ряда классов комплексов магнетохимическая идентификация имела принципиальное значение из-за невозможности вырастить монокристаллы для кристаллохимических исследований.

МОДЕЛЬ КАНАЛОВ В ТЕОРИИ ОБМЕНА

Поскольку каждый парамагнитный ион в кластере содержит, вообще говоря, несколько неспаренных электронов, представляло интерес рассмотреть эффекты, обусловленные многоэлектронной природой магнитных центров. Строгий теоретико-групповой анализ этой проблемы для пар свободных ионов был проведен ранее [Еремин М.В. и др. Физ. тв. тела, 1972, т. 14, с. 378]. Полученные гамильтонианы содержат большое число независимых параметров, что связано с высокой кратностью вырождения основного состояния свободных ионов. В комплексах nd -переходных металлов сильное поле лигандов приводит к снятию вырождения, так что часть состояний становятся сильно возбужденными и их влиянием на магнитные свойства можно пренебречь. Это позволяет существенно сократить число параметров. Поэтому при построении обменных гамильтонианов следует исходить из приближения сильного поля [Ferguson J., et al. J. Phys. Soc. Japan, 1966, v. 21, p. 693; Сидоров А.А. Физ. тв. тела, 1974, т. 16, с. 625].

Мы в рамках обобщенного метода Гайтлера-Лондона при использовании приближения сильного поля определили общий вид обменного гамильтониана и нашли выражение для параметров изотропного обмена между орбитально-синглетными и орбитально-вырожденными ионами в основных и возбужденных состояниях.

В простом, но важном частном случае основных состояний орбитально-невырожденных ионов это выражение сводится к

$$-2J = \frac{\sum \gamma_a \gamma_b - 2J_{ab}}{4S_a S_b} = \frac{\sum i_j - 2J_{ij}}{4S_a S_b} = \frac{-2J_{\Sigma}}{4S_a S_b} \quad (2)$$

Здесь последовательно осуществлен переход от суммирования по парам неприводимых представлений γ_a, γ_b , по которым преобразуют-

ся МО неспаренных электронов центров a и b , к суммированию по парам одноэлектронных орбиталей $|i\rangle = |x_a q_a\rangle$, $|j\rangle = |x_b q_b\rangle$, и введено обозначение $-2J_{\Sigma} = \sum_{ij} -2J_{ij}$; S_a , S_b - спины ионов.

Анализ микроскопических выражений для обменных параметров показал, что при условии параллельности осей локальных систем координат центров каждая из величин $-2J_{ij}$ не зависит от степени заполнения орбиталей, отличных от $|i\rangle$ и $|j\rangle$. Поэтому в ширском классе систем, удовлетворяющих этому условию, пары одноэлектронных орбиталей центров a и b образуют выделенные каналы обмена.

Можно ожидать, что в рядах изоструктурных соединений, включающих парамагнитные ионы одного периода с близкими степенями окисления, вариации числа электронов не вызывают существенных изменений интегралов перекрывания и других характеристик электронного строения, влияющих на обмен. Это позволяет ввести предположение о переносимости вкладов по обменным каналам в рядах изоструктурных систем.

Свойство переносимости в сочетании с (2) или более общими выражениями дает возможность откалибровать параметры теории $-2J_{ij}$ по известным экспериментальным данным и использовать их для предсказания магнитных свойств других систем, принадлежащих к данному изоструктурному ряду.

Октаэдрические комплексы с обменом на 180° . В этих комплексах по условиям симметрии число параметров $-2J_{\alpha\beta\gamma\delta}$ не превышает трех: $-2J_{tt}$, $-2J_{ee}$ и $-2J_{te} \approx -2J_{et}$. Для их определения достаточно трех экспериментальных значений $-2J$, после чего магнитные свойства остальных членов изоструктурного ряда легко предсказываются на основе свойства переносимости.

В таблице приведены взятые из литературы экспериментальные и рассчитанные нами значения $-2J$ для кубических перовскитов KMF_3 , для которых угол $M-F-M$ составляет 180° . Во всех случаях достигнуто хорошее согласие теории с экспериментом.

Взаимодействующие ионы.	Состояния	$-2J_{\text{эксп}}, \text{см}^{-1}$	$-2J_{\text{теор}}, \text{см}^{-1}$
$\text{Cu}^{2+} - \text{Cu}^{2+}$	$ t_{2g}^6 e_g^1 2E_{gv}\rangle$	262	270
$\text{Ni}^{2+} - \text{Ni}^{2+}$	$ t_{2g}^6 e_g^2 3A_{2g}\rangle$	64; 68	68
$\text{Mn}^{2+} - \text{Mn}^{2+}$	$ t_{2g}^3 e_g^2 6A_{1g}\rangle$	6,7; 7,5	6,6
$\text{V}^{2+} - \text{V}^{2+}$	$ t_{2g}^3 4A_{2g}\rangle$	$4,4 \pm 1$	5,5
$\text{Mn}^{2+} - \text{Ni}^{2+}$	$ 6A_{1g}, 3A_{2g}\rangle$	17,7; 18 ± 1	19
$\text{Mn}^{2+} - (\text{Mn}^{2+})^\ddagger$	$ 6A_{1g}, 4A_{1g}\rangle$	9,1; 10,6	9,6
$\text{Ni}^{2+} - (\text{Mn}^{2+})^\ddagger$	$ 3A_{2g}, 4A_{1g}\rangle$	8 ± 1	8,2

Аналогичные результаты получены и для вторых ближайших соседей в кристаллах MO .

Низкосимметричные комплексы. В полиядерных комплексах, имеющих более низкую локальную симметрию

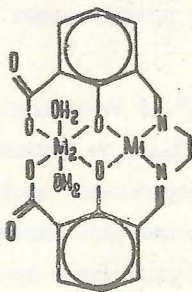


Рис. I. Строение комплексов $\text{M}_1\text{M}_2(\text{fsa})_2\text{en}\cdot n\text{L}$

центров, число независимых параметров $-2J_{ij}$ увеличивается. В этом случае без существенного снижения точности можно ограничиться лишь доминирующими вкладками $-2J_{ij}$, выделенными на основе критерия максимума перекрытия между орбиталями взаимодействующих центров. Эффективность такого подхода показана на примере комплексов $\text{M}_1\text{M}_2(\text{fsa})_2\text{en}\cdot n\text{L}$,

где $H_4(fsa)_2en$ - N,N'-бис(3-карбоксисалицилиден)этилендиамин (рис. 1). Для них разумная точность теоретических оценок достигнута при учете лишь пяти из шестнадцати наибольших вкладов $-2J_{ij}$, включающих орбитали, максимально вытянутые в направлении мостиковых лигандов, посредством которых осуществляется обмен.

Из выражений (2) видно, что параметр $-2J_{\Sigma} = \sum_{ij} -2J_{ij} = -2J \cdot 4s_a s_b$ имеет физический смысл энергии обмена, т.к., в отличие от $-2J$, он не зависит от спинового множителя, а определяется только величинами вкладов по каналам обмена. Поэтому его удобно использовать при анализе механизмов обменного взаимодействия.

Димерные карбоксилаты и полимерные сульфаты. Сильная зависимость энергии обмена от особенностей электронного строения мостиковых лигандов позволяет использовать модель каналов для выявления этих особенностей. Рассмотрим, например, димерные карбоксилаты $[LM(OOCR)_2]_2$ (рис. 2) и полимерные сульфаты $(N_2H_5)_2M(SO_4)_2$.

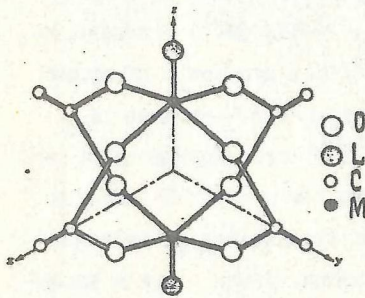


Рис. 2. Строение карбоксилатов $[LM(OOCR)_2]_2$.

Значения $-2J$ для карбоксилатов усреднены по большому числу соединений с различными R и L, а для сульфатов - взяты из литературных данных. Величины $-2J_{\Sigma}$, приведенные в таблице, найдены с помощью соотношения $-2J_{\Sigma} = -2J \cdot 4s_a s_b$ по экспериментальным зна-

чения этих особенностей. Рассмотрим, например, димерные карбоксилаты $[LM(OOCR)_2]_2$ (рис. 2) и полимерные сульфаты $(N_2H_5)_2M(SO_4)_2$. Димерные фрагменты в сульфатах отличаются лишь заменой 4-х мостиков ОСО на 2 SO_4 -группы. Основные магнитные параметры для карбоксилатов (I) и сульфатов (II) приведены в таблице на стр. 14.

чениям $-2J$.

Ион	Полузаполненные орбитали	$-2J$, см ⁻¹	$-2J_z$, см ⁻¹
Ti ³⁺	d_{xy}	1000 ± 200	1000 ± 200
V ³⁺	$d_{xy} d_z^2$	280 ± 40	1120 ± 150
I Mn ²⁺	$d_{xy} d_{xz} d_{yz} d_z^2 d_x^2 - y^2$	30 ± 4	750 ± 100
Ni ²⁺	$d_{xy} d_x^2 - y^2$	300 ± 20	1200 ± 80
Cu ²⁺	$d_x^2 - y^2$	340 ± 50	340 ± 50
Cu ²⁺	d_z^2	2,6	2,6
II Ni ²⁺	$d_z^2 d_x^2 - y^2$	4,6	18,4
Mn ²⁺	$d_{xy} d_{xz} d_{yz} d_z^2 d_x^2 - y^2$	0,76	19,0

Нетрудно убедиться, что для всего ряда карбоксилатов значения $-2J_{\Sigma}$ правильно воспроизводятся формулой $-2J_x = \sum_{ij} -2J_{ij}$ при учете лишь доминирующих вкладов в обмен, обусловленных взаимодействиями σ -орбиталей ($-2J_{d_x^2-y^2, d_x^2-y^2} \approx 340$ см⁻¹) и плоскостных π -орбиталей ($-2J_{d_{xy}, d_{xy}} \approx 1000$ см⁻¹) пар центров в димерных молекулах. В частности, появление эффективного π -канала $d_{xy} - d_{xy}$ в комплексах с M=Ti³⁺, V³⁺, Mn²⁺, Ni²⁺ сопровождается резким увеличением $-2J_{\Sigma}$. Для сульфатов вовлечение в обмен π -каналов при замене Ni²⁺ на Mn²⁺ практически не сказывается на величине $-2J_{\Sigma}$, что указывает на их неэффективность. Столь большое различие в эффективности π -каналов свидетельствует о существенных изменениях в электронном строении мостиковых лигандов при переходе от карбоксилатов к сульфатам. И действительно, в карбоксилатах большая величина вкладов π -каналов легко объясняется участием в них делокализованной сопряженной π -системы ОСО-мостиков. В группах SO₄, очевидно, цепи π -сопряжения нет, что со-

гласуется с существующими представлениями об sp^3 -гибридном состоянии этих групп.

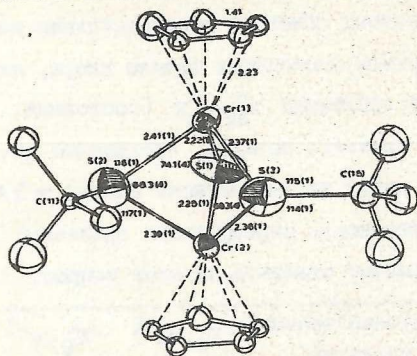
Двойные хлориды $AMCl_3$. Данные соединения содержат цепи октаэдров MCl_6 с общими гранями. Поэтому обменные взаимодействия могут осуществляться либо посредством мостиковых атомов хлора, либо за счет прямого перекрывания орбиталей $t_{2g}^o = d_{z^2}$ (состояния квантованы вдоль оси симметрии третьего порядка, проходящей через атомы металла). Расстояния между парамагнитными ионами $\sim 3 \text{ \AA}$, и непосредственно оценить эффективность перекрывания орбиталей d_{z^2} трудно. Модель каналов позволяет ответить на этот вопрос.

Соединение	M - M (А)	Полузаполненные орбитали	$-2J, \text{см}^{-1}$	$-2J_z, \text{см}^{-1}$
$CsCuCl_3$	3,062	e_g^1	0	0
$CsNiCl_3$	2,97	$e_g^1 a_2^o$	18	72
$RbVCl_3$	3,00	$t_{2g}^{\pm 1} t_{2g}^o$	210	1890
$CsCrCl_3$	3,11	$e_g^1 t_{2g}^{\pm 1} t_{2g}^o$	48	768
$(CH_3)_4MnCl_3$	3,25	$e_g^1 e_g^2 t_{2g}^{\pm 1} t_{2g}^o$	7,5	190

В таблице приведены магнитные и структурные данные для серии соединений $AMCl_3$. Легко видеть, что при переходе от солей меди и никеля к $RbVCl_3$ величина $-2J_z$ возрастает более чем в 30 раз. Этот эффект необъясним в рамках единого механизма взаимодействия. В то же время, переход к $RbVCl_3$ сопровождается появлением неспаренных электронов на орбиталях d_{z^2} , направленных навстречу друг другу. Отсюда следует, что резкое усиление обмена обусловлено прямым перекрыванием орбиталей d_{z^2} . Этот вывод подтверждается быстрым уменьшением $-2J_z$ в ряду соединений V, Cr и Mn при сравнительно небольшом увеличении расстояния металл-металл

от 3,00 до 3,25 А, что характерно именно для прямого обмена.

Антиферромагнитные кластеры со связями металл-металл. Наиболее изученными представителями этого класса соединений являются



циклопентадиенил-халькогенаты Cr(III) и V(III), полученные А.А.Пасынским и И.Л.Еременко. Магнитные свойства исследованы В.М.Новоторцевым. Структура одного из них $[CrCrScMe_3]_2S$ определена И.Л.Еременко, Г.Г. Александровым и Ю.Т. Стручковым, представлена на

рисунке. Анализ геометрии комплекса показывает, что его напряженную структуру можно объяснить только наличием связи Cr - Cr. В то же время комплекс не диамагнитен, как известные ранее кластеры со связями металл-металл. Обменный параметр составляет величину $-2J \sim 430 \text{ см}^{-1}$, типичную для систем с обменом через лиганды. Другие циклопентадиенил-халькогенаты имеют аналогичные особенности структуры и магнитных свойств.

На примере этих соединений мы провели анализ условий нетривиального сочетания связей металл-металл с антиферромагнетизмом и возможностей его использования для изучения этих связей. Было установлено, что ионы Cr(III) находятся в высокоспиновых состояниях $s = 3/2$ и взаимодействие металл-металл в основном обусловлено перекрыванием орбиталей d_{z^2} , ориентированных вдоль oa Cr - Cr. Кроме того, модельные расчеты показали, что конкуренция сильного обмена по связи Cr - Cr и внутриаомного м-электронного взаимодействия не приводит к существенному нарушению

условий применимости модели каналов.

Это позволяет сделать ряд выводов.

1. Для циклопентадиенил-халькогенатов Cr(III) $-2J_{\Sigma} = -2J_4 S_a S_b \approx 4000 \text{ см}^{-1}$, что на порядок больше значений $-2J_{\Sigma}$, характерных для систем с косвенным обменом через лиганды. Следовательно, основной вклад в $-2J_{\Sigma}$ обусловлен взаимодействием по связи $\text{Cr} - \text{Cr}$: $-2J_d \sim -2J_{\Sigma}$. Отсюда же следует, что необходимым условием сохранения антиферромагнитных свойств при наличии связи металл-металл является высокий спин взаимодействующих ионов, так как в противном случае $-2J \sim -2J_{\Sigma} \gg kT$, что приводит к диамагнетизму или тривиальному парамагнетизму.

2. Согласно [Нау Р.Д., et al. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, N. 17, p. 4884] величина антиферромагнитного вклада, обусловленного взаимодействием пары орбиталей двух центров, определяется выражением $-2J^{df} = \Delta^2 / 2K_{12}$, где Δ - разность энергий разрывающей и связывающей МО и, следовательно, является мерой энергии связи металл-металл. Подставляя $2K_{12} \sim 10 \text{ эВ}$ и $-2J^{df} \sim -2J_d$, получаем $\Delta = \sqrt{-2J_d \cdot 2K_{12}} \approx 50 \text{ ккал/моль}$, что соответствует ординарной связи $\text{Cr} - \text{Cr}$. Таким образом, в циклопентадиенил-халькогенатах Cr(III) действительно реализуется связь металл-металл.

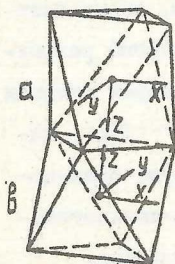
3. Поскольку в системах рассматриваемого типа взаимодействие металл-металл обуславливает преобладающий вклад в обмен, то для них $\Delta \approx \sqrt{-2J_4 S_a S_b 2K_{12}}$ и $\Delta \sim \sqrt{-2J}$, что позволяет ввести магнетохимический критерий прочности связи металл-металл. Справедливость такого критерия подтверждается экспериментальными корреляциями в ряду циклопентадиенил-халькогенатов Cr(III) . Это выражение, кроме того, позволяет оценивать энергии взаимодействия металл-металл. Например, для рассмотренных выше двойных хлоридов

AlCl_3 с $M = V, Cr$ и Mn оно дает $\Delta \sim 35, 20$ и 9 ккал/моль, соответственно. Таким образом, по крайней мере для RbVCl_3 , это взаимодействие имеет характер связи металл-металл.

ОБМЕННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРИ НЕЗАМОРОЖЕННОМ ОРБИТАЛЬНОМ ДВИЖЕНИИ

Для полиядерных комплексов с орбитально-вырожденными ионами обменный гамильтониан (ОГ) зависит не только от спиновых, но и от орбитальных переменных, что приводит к большому числу параметров. Как и в теории изотропного обмена, положенной в основу модели каналов, число параметров можно уменьшить, если теорию орбитально-зависимого обмена строить в схеме сильного поля.

Кластеры с конфигурациями ионов d^1 . Наиболее изученной системой такого типа являются димеры $\text{Cs}_2\text{Ti}_2\text{Cl}_9$ (см. рис.). В них



ионы Ti(III) занимают слабо искаженные октаэдрические узлы и имеют основные орбитально-триплетные состояния ${}^2T_{2g}$. ОГ этих димеров в общем случае содержит 22 независимых параметра.

Их число уменьшается до 9-ти, если пренебречь орбиталями e , которые лежат на $10Dq \sim 10^4 \text{ см}^{-1}$ выше основного состояния и слабо влияют на маг-

нитные свойства.

Следующий этап упрощения состоит в выделении наибольших из интегралов, входящих в обменные параметры. Зададимся базисом орбиталей $t_{2g}^0, t_{2g}^{\pm 1}$, которые, с учетом осевой компоненты кристаллического поля, являются правильными функциями моноядерных фрагментов. Из соображений максимума перекрытия орбиталей двух центров ясно, что в таком базисе доминирующая часть антиферромагнитного обмена может быть связана с перекрытием либо орбиталей

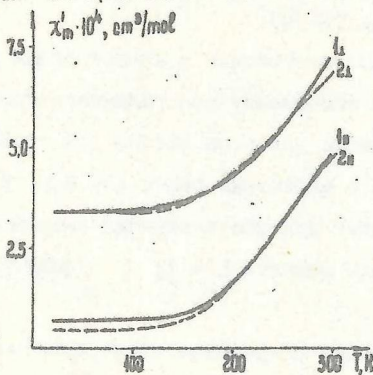
$10\rangle \equiv d_{z^2}$, либо орбиталей $1\pm 1\rangle$. Если оба вклада одного порядка, следует учесть также "гибридный" обмен $10\rangle - 1\pm 1\rangle$. Тогда в представлении моментов ОГ димера имеет вид:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{ок} = & [1/2 + 2(S_a S_b)](1 - L_{az}^2)(1 - L_{bz}^2) \mathcal{J}' \\ & + [1/2 + 2(S_a S_b)] [1/2 L_{az} L_{bz} (L_{az} L_{bz} - 1) + 1/4 (L_a^2 - L_b^2 + L_a^2 + L_b^2)] \mathcal{J}'' \\ & + [1/2 + 2(S_a S_b)] [1/4 (L_a + L_b + L_a - L_b) - 1/4 (\tau_a + \tau_b + \tau_a \tau_b)] \mathcal{J}''' \end{aligned} \quad (3)$$

где L_a операторы квазимомента $\tilde{L} = L$ для ионов a и b ; $\tau_{\pm} = L_z L_{\pm} + L_{\pm} L_z$. Параметры \mathcal{J}' , \mathcal{J}'' и \mathcal{J}''' имеют смысл вкладов по каналам обмена $10\rangle - 10\rangle$, $1\pm 1\rangle - 1\pm 1\rangle$ и $10\rangle - 1\pm 1\rangle$, соответственно.

Полный гамильтониан содержит также независящее от спина мультипольное взаимодействие и операторы одноионных вкладов: спин-орбитального взаимодействия $\lambda L S$, тригональной компоненты кристаллического поля $D(3L_z^2 - 2)/2$ и зеемановского взаимодействия, в котором влияние эффектов ковалентности учитывается с помощью факторов орбитального сокращения k_{\parallel} и k_{\perp} .

Развитая теория использована для интерпретации данных по магнитной анизотропии монокристаллов $Cs_3Ti_2Cl_9$ [Briet B., et al. Inorg. Chem., 1981, v. 20, N. 12, p. 4193]. На рисунке сплошные



кривые 1 - экспериментальные значения $\chi_{\parallel}(T)$ и $\chi_{\perp}(T)$. Символами 2_{||} и 2_⊥ помечены теоретические кривые наилучшего приближения, полученные при $\lambda = 120 \text{ см}^{-1}$, $D = 208 \text{ см}^{-1}$, $\mathcal{J}' = 650 \text{ см}^{-1}$, $\mathcal{J}'' = \mathcal{J}''' = 0$, $k_{\parallel} = 0,675$; $k_{\perp} = 0,725$ и $K = 120 \text{ см}^{-1}$, где K - параметр мультипольного взаимо-

действия.

Значение $J' = 650 \text{ см}^{-1}$ указывает на сильный обмен по каналу $d_{z^2} - d_{z^2}$, что согласуется с полученными выше результатами для кристаллов AlCl_3 , имеющих аналогичную структуру димерного фрагмента. Малые значения D и k_{\parallel} , k_{\perp} свидетельствуют о слабом искажении октаэдрического кристаллического поля и высокой ковалентности связи металл-лиганд.

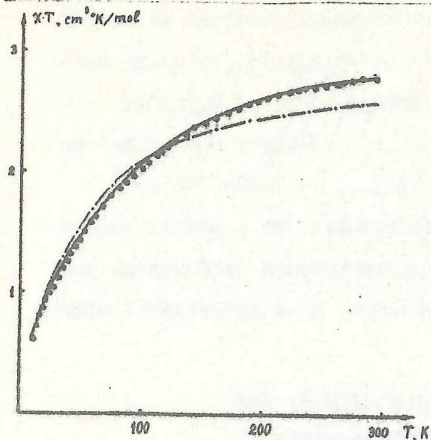
Анизотропный обмен в орбитально-вырожденном димере $\text{Cu(II)} - \text{Co(II)}$. Полученные ОГ гетеробиядерных комплексов с одним орбитально-вырожденным ионом относительно просты и поэтому удобны для исследования орбитально-зависимого обмена. Среди систем такого типа наиболее изученным является комплекс $\text{CuCo(fsa)}_2 \cdot \text{en} \cdot \text{zn}_2\text{O}$, строение которого представлено на рис. I (оси x и y направлены на лиганды). В этом комплексе ион $M_1 = \text{Cu(II)}$ орбитально невырожден и имеет J -факторы $J_{\parallel} = 2,19$; $J_{\perp} = 2,06$, а ион $M_2 = \text{Co(II)}$ находится в состоянии ${}^4T_{2g}$. Полный гамильтониан этого димера имеет вид :

$$\mathcal{H} = J(S_1 S_2) + J_4(S_1 S_2)(3L_{2z}^2 - 2) + D(3L_{2z}^2 - 2) + A \lambda L_2 S_2 + \sum_{\alpha} \beta H_{\alpha} (A k L_{2\alpha} + 2 S_{2\alpha} + J_{\alpha} S_{1\alpha}), \quad (4)$$

где первые два слагаемых описывают изотропный и анизотропный обмен, третье и четвертое - осевую компоненту кристаллического поля и спин-орбитальное взаимодействие для иона Co(II) , а последнее - взаимодействие обоих ионов с магнитным полем ($\alpha = x, y, z$). Параметр $A = -3/2 + -I$ введен для учета отличия матричных элементов квазимоменты и истинного момента $L = I$; k - фактор орбитального сокращения.

На рисунке (см. стр. 21) точками обозначены экспериментальные значения $\chi'_{m(T)} \cdot T$. Сплошная линия - кривая наилучшего при-

ближения, полученная при $\mathcal{J} = 56 \text{ см}^{-1}$, $\mathcal{J}_4 = 12 \text{ см}^{-1}$, $D = -670$



см^{-1} , $\lambda = -162 \text{ см}^{-1}$, $A = -1,40$; $k = 0,90$. Полученные значения одноионных параметров указывают на относительно слабую ковалентность связи металл-лиганд и небольшую степень наложения конфигураций сильного поля для Co(II) . Знак $D < 0$ свидетельствует о сильной неэквивалентности π -связей $\pi_{||}$ и π_{\perp} металла с хелатным лигандом.

При $D > 0$ (---) согласие теории с экспериментом гораздо хуже. Значения \mathcal{J} и \mathcal{J}_4 находятся в разумном согласии с микротейоретическими оценками, которые можно получить, используя связь этих параметров с вкладами по каналам обмена в ряду соединений $M_1M_2(\text{fva})_2\text{en}\cdot nL$.

Биядерные карбоксилаты Co(II) и Fe(II) . Интерпретация магнитных свойств этих соединений представляла интерес уже по той причине, что ими завершается ряд антиферромагнитных димерных карбоксилатов nd -переходных металлов (рис. 2).

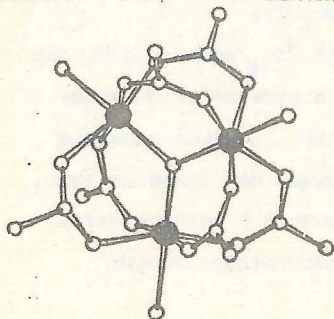
Даже при учете только нижних состояний $4T_{1g}$ ионов Co(II) или $5T_{2g}$ ионов Fe(II) ОГ имеет сложный вид и зависит от 15 параметров. Однако его можно упростить, если ограничиться каналами обмена $|x^2-y^2\rangle - |x^2-y^2\rangle$, $|xy\rangle - |xy\rangle$ с которыми, как показано выше, связаны доминирующие антиферромагнитные вклады в карбоксилатах, и учесть наиболее эффективный канал ферромагнитного обмена $|xy\rangle - |x^2-y^2\rangle$.

Справедливость сделанного приближения подтверждается хорошим согласием теоретических и экспериментальных значений магнитной анизотропии монокристаллов $[(\text{quin})\text{Co}(\text{OOC}\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$, а также магнитной восприимчивости $[(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})\text{Co}(\text{OOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_2]_2$, $[(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})\text{Co}(\text{OOC}\text{C}_4\text{H}_3\text{O})_2]_2$ и $[(\text{-pic})\text{Fe}(\text{OOC}\text{CMe}_3)_2]_2$. Полученные параметры $-2J_{xz-yz, xz-yz} = 360 \pm 20 \text{ см}^{-1}$, $-2J_{xy, xy} = 1200 \pm 100 \text{ см}^{-1}$, $-2J_{xz, xz-yz} \approx -40 \text{ см}^{-1}$ близки к найденным выше в рамках модели каналов, что свидетельствует о перспективности этой модели для оценки параметров не только изотропного, но и орбитально-зависимого обмена.

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И СПЕКТРЫ ЭПР ТРЕХЪЯДЕРНЫХ КАРБОКСИЛАТОВ

Для симметричных трехъядерных кластеров изотропный СГ(I) неадекватен экспериментальным данным даже в случае орбитально-невырожденных ионов. С целью выяснения особенностей обменных взаимодействий в тримерах мы обратились к наиболее обширному классу этих соединений - карбоксилатам.

Магнитные свойства. При интерпретации магнитных свойств трехъядерных карбоксилатов $[\text{M}_3\text{O}(\text{OOCR})_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с $\text{M} = \text{Fe}(\text{III})$, ($S_1 = 5/2$) и $\text{Cr}(\text{III})$ ($S_1 = 3/2$) (см. рис.) в рамках СГ(I) было



установлено, что симметрия СГ всегда ниже тригональной. Это свидетельствует о расщеплении основного состояния симметричной тройки 2E на 2 дублета. Как показано М.В.Ереминым, Д.Е.Яблковым, Б.С.Цукерблатом и М.И.Белинским, в рассматриваемых кластерах должен быть активным антисимметричный

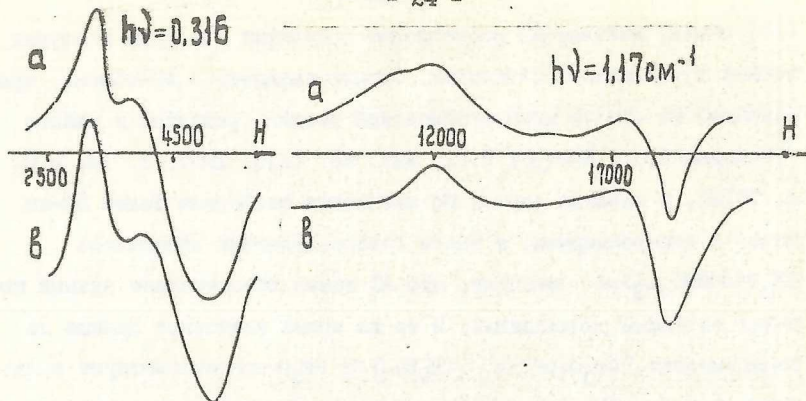
(AC) обмен, вызывающий расщепление состояния 2E даже в случае точной тригональной симметрии. Оценки параметров AC-обмена, проведенные на основе микроскопической теории, развитой в работе [Москвин А.С., Бострем И.Г., Физ. тв. тела, 1977, т. 19, № 9, с. 1616], и анализа данных по магнитным свойствам более 50-ти гомо- и гетероядерных, а также гетеровалентных комплексов $[M_3O(OOCR)_6L_3]^{nX}$ показали, что AC-обмен обеспечивает нужный порядок величины расщепления. В то же время известные данные по теплоемкости $[Cr_3O(OOCH_3)_6(H_2O)_3]Cl \cdot 6H_2O$ свидетельствуют о наличии при $T \sim 211$ К фазового перехода, который может приводить к расщеплению основного состояния вследствие искажения молекул, не наблюдаемого в рентгеноструктурных экспериментах, выполненных при комнатной температуре.

Для решения вопроса о соотношении двух вкладов в расщепление основного состояния была проведена интерпретация низкотемпературных спектров ЭП поликристаллических образцов карбоксилатов Fe(III) и Cr(III), изученных Ю.В.Яблоковым.

Спектры ЭП. В СГ системы учитывались изотропное обменное взаимодействие $J_0(S_1S_2 + S_2S_3 + S_3S_1) + \delta' S_2S_3$, формирующее основное состояние 2E и учитывающее искажение триады, а также AC- обмен $\bar{G}_1\{[S_1 \times S_2] + [S_2 \times S_3] + [S_3 \times S_1]\}$ и зеемановское взаимодействие.

Расщепление уровня 2E на 2 дублета составляет $\Delta = \sqrt{D^2 + \delta^2}$, где при $S_i = 1/2, 3/2$ и $5/2$. $D = G$, $4\sqrt{3}G$ и $9\sqrt{3}G$, а $\delta = \delta'$, $2\delta'$ и $3\delta'$, соответственно.

Теоретические спектры ЭП строились методом численного интегрирования угловой зависимости положений резонансных переходов, полученной из решения СГ, с учетом их вероятности.



В верхней части рисунка приведены экспериментальные спектры ЭПР $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, снятые при 4,2 К на частотах 0,316 и 1,17 см^{-1} . Оба спектра хорошо согласуются с теоретическими (рис. б) при $D/\delta = 1,08$ и $D, \delta > 8 \text{ см}^{-1}$. Если задаться значением $\Delta \approx 30 \text{ см}^{-1}$, найденным из восприимчивости, то получим $\delta = 20,4 \text{ см}^{-1}$, $D = 22 \text{ см}^{-1}$. На справедливость этих оценок указывает тот факт, что зависимость $\chi'_m(T)$ данного комплекса при $T < 4,2 \text{ К}$ удовлетворительно описывается теорией при близком отношении $D/\delta \approx 0,9$ и значении $\delta \approx 20 \text{ см}^{-1}$.

Спектры ЭПР комплексов $[\text{Cr}_2\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]_2\text{PtCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ имеют более сложный вид и зависят от n . Их удалось интерпретировать только в предположении о наличии в элементарной ячейке нескольких типов центров, число и степень деформированности которых зависит от n , причем $\delta = 1,3 - 4,5 \text{ см}^{-1}$, $D \approx 1,5 \text{ см}^{-1}$.

Таким образом, во всех соединениях, для которых получены хорошо разрешенные спектры ЭПР, АС-обмен и искажения молекул дают вклады одного порядка в расщепление основного состояния симметричного комплекса 2E , что и обуславливает наблюдаемые особенности низкотемпературных свойств трехъядерных карбоксилатов.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СВЕРХОБМЕНА

Использованные выше методы теоретических оценок параметров обменных взаимодействий базируются на предположении, что эти взаимодействия реализуются в рамках какого-то структурного фрагмента, неизменного для данного ряда соединений. Не менее характерен и другой тип родственных комплексов, отличающихся строением лигандов, включая геометрию многоатомных мостиков. Поэтому была поставлена задача развития теории косвенного обмена через лиганды (сверхобмена), позволяющей выйти за рамки традиционной трехцентровой модели с сохранением аналитической формы результатов.

В работе [Нау Р.Д., et al. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v.97, N. 17, p.4884] показано, что для двух взаимодействующих моноядерных фрагментов a и b с неспаренными электронами на разрыхляющих орбиталях φ_a и φ_b обменный параметр есть сумма ферро- и антиферромагнитного вкладов:

$$-2J = -2J^f + \Delta^2/2K_{12}. \quad (5)$$

Здесь Δ - разность энергий МО комплекса $\Phi_1 \sim \varphi_a + \varphi_b$ и $\Phi_2 \sim \varphi_a - \varphi_b$, возникающих при взаимодействии центров; $2K_{12}$ имеет смысл энергии переноса заряда металл-металл.

Ферромагнитный вклад как правило мал, и мы его подробно анализировать не будем. Величина $2K_{12} \sim 10$ эВ достаточно стабильна для всего ряда переходных металлов. Орбитали Φ_1 и Φ_2 являются правильными МО комплекса, поэтому для оценки энергий и, следовательно, Δ , применим аппарат метода МО. В рамках задачи построения полуэмпирической теории достаточно воспользоваться методом Маликена - Вольфсберга - Гельмгольца с аппроксимацией не-

диагональных матричных элементов секулярного детерминанта

$H_{ij} = \alpha S_{ij} (N_{ii} + N_{jj})$, где N_{ii} - диагональные матричные элементы, S_{ij} - интегралы перекрывания, $\alpha \sim I$.

В общем случае секулярный детерминант нельзя решить точно из-за высокого порядка. Теория возмущений также неприменима, т.к. недиагональные матричные элементы, описывающие внутримолекулярные взаимодействия, могут быть порядка разности диагональных элементов. Однако для широкого класса комплексов с сильно электроотрицательными лигандами применимо приближение слабой ковалентности, т.е. в них энергии МО неспаренных электронов можно представить в виде быстро сходящегося ряда $E = N_d + \delta S^2 + \epsilon S^4 + \dots$ по квадратам интегралов перекрывания металл-лиганд. На основе этого разложения в тексте диссертации развит итерационный метод решения секулярных детерминантов, позволяющий получать выражения для энергии МО неспаренных электронов и Δ в аналитическом виде.

Наличие аналитических выражений для Δ , а следовательно для $-2J^{\text{эф}}$, с учетом преобладающей роли антиферромагнитного вклада дает возможность проследить закономерности проявления сверхобмена в широком круге реальных кластеров.

Кластеры с линейными многоатомными мостиками. Для выявления



характера зависимости энергии обмена от длины мостикового лиганда



рассмотрим модельную систему

$M-L-M$, содержащую цепочку перекрывающихся d -орбиталей метал-



ла и p -орбиталей одно-, двух- и

трехатомного мостика (см. рис.). Из полученных результатов следует, что во всех трех случаях $-2J \sim \alpha^4$, где α - параметр кова-

лентности связи металл - лиганд. Единственное отличие заключается в наличии множителей, содержащих $\tilde{\delta} = \delta(2N_p - N_d)/(N_p - N_d)$, где N_d и N_p имеют смысл энергий d-орбиталей металла и p-орбиталей лиганда, δ - интеграл pp-перекрывания. Отношение параметров обмена для систем с одно-, двух- и трехатомными мостиками составляет $J_1 : J_2 : J_3 = 1 : [\tilde{\delta}/(1 - \tilde{\delta}^2)]^2 : [\tilde{\delta}^2/(1 - 2\tilde{\delta}^2)]^2$.

Отсюда следует, что при малых перекрываниях между орбитальными мостиковых атомов ($\tilde{\delta} \ll 1$) обмен быстро ослабевает по мере увеличения длины мостика, и это согласуется с известными экспериментальными данными. В случае обмена через органическую цепочку сильно взаимодействующих атомов $\tilde{\delta} \geq 0,5$. Полагая для определенности $\tilde{\delta} = 0,64$, находим $J_1 : J_2 : J_3 \sim 1 : 1,1 : 4$, т.е. увеличение длины мостика может сопровождаться даже усилением обмена. Чтобы убедиться в справедливости этого несколько неожиданного вывода достаточно сравнить значения $-2J$ в перовскитах с одноатомными мостиками (стр. 12) и карбоксилатах с трехатомными мостиками (стр. 14). Физически такой результат вполне понятен, т.к. при определенных энергиях внутрелигандных взаимодействий одна из групповых орбиталей лиганда может оказаться кривизврожденной с орбиталями металла. При этом корреляция неспаренных электронов через лиганды должна быть очень сильной.

Угловая зависимость сверхобмена. Зависимость сверхобмена от угла $M-L-M$ θ представляет большой интерес, поскольку этот параметр структуры наиболее часто изменяется в генетических рядах комплексов. В полном согласии с известными экспериментальными и теоретическими результатами полученное нами выражение для случая одноатомных мостиков имеет вид:

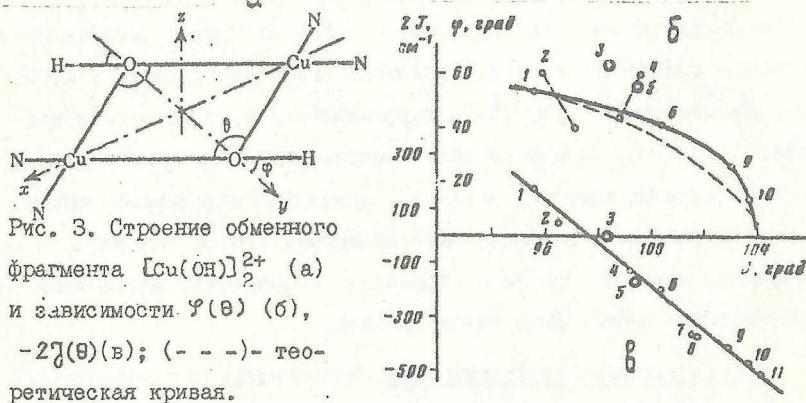
$$-2\mathcal{J} = a \cos^2 \theta + b \cos \theta + c, \quad (6)$$

где $|a| \gg |b| \gg |c|$. Из выражения (6) следует, что угловые искажения слабо влияют на $-2\mathcal{J}$ в области $\theta \sim 180^\circ$ и гораздо сильнее - в области $\theta \sim 90^\circ$. Поэтому небольшие искажения могут нарушать условия применимости модели каналов при обмене на 90° через одноатомные мостики. Кроме того, поскольку в (6) первое слагаемое преобладает, зависимость $-2\mathcal{J}(\theta)$ должна иметь существенно нелинейный характер.

Тем не менее, недавно для серии ди- μ -гидроксокомплексов Cu(II) с лигандами типа 2,2'-бипиридила (рис. 3 а) была получена практически идеальная линейная зависимость (рис. 3 в):

$$-2\mathcal{J} = -7790 + 79,5 \theta^\circ \quad (\text{см}^{-1}), \quad (7)$$

необъяснимая в рамках существующих подходов.



Мы предположили, что эта необычная зависимость обусловлена наличием протонов, связанных с мостиковыми атомами кислорода. Теоретическое выражение для $-2\mathcal{J}^{\text{с.п.}}$, полученное с учетом 2р-функций O, 1s-функций H и орбиталей неспаренных электронов d_{xy} , имеет вид:

$$-2\gamma^{d1} = \frac{B^2 \sin^4 \theta}{8(1-A)^2 K_{12}} [2\cos\theta + A(1-\cos\theta) - A\sin^2\psi(1+\cos\theta)]^2. \quad (8)$$

Здесь величина $A = (N_p + N_h - N_d)^2 \delta^2 / [(N_d - N_p)(N_d - N_h)]$ определяется значениями интеграла перекрытия $0 - n \delta$, а также энергиями орбиталей Cu , O и H , обозначенными N_d , N_p и N_h ; $B = 4\alpha^2(N_d - N_p)$.

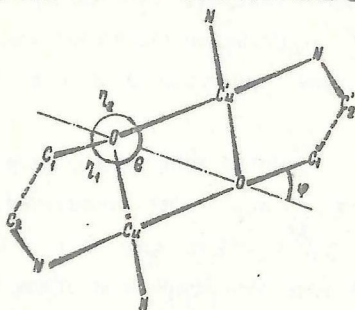
Важной особенностью выражения (8) является его зависимость не только от угла $Cu - O - Cu \theta$, но и от угла выхода протонов из плоскости $Cu_2O_2 \psi$. Из этого выражения следует, что даже при учете протонов линейную зависимость $2\gamma(\theta)$ можно получить только в предположении о скоррелированном изменении углов θ и ψ в этих соединениях.

Действительно, проведенная нами обработка известных рентгеноструктурных данных показала, что такая корреляция существует, причем, изменение θ от $\sim 105^\circ$ до $\sim 95^\circ$ соответствует изменению ψ от $\sim 0^\circ$ до $\sim 54^\circ$ (рис. 3 б). На этом же рисунке пригнана теоретическая зависимость $\gamma(\theta)$, полученная из условия равенства суммы антиферромагнитного (8) и ферромагнитного $-2D\sin^2\theta$ вкладов экспериментальным значениям (7). Удовлетворительное согласие с экспериментом достигается при $A = 0,2 - 7$, $2D = 300 - 350 \text{ см}^{-1}$, $B = 2 - 3 \text{ эВ}$ ($2K_{12} = 10 \text{ эВ}$). Некоторое расхождение экспериментальных и теоретических значений $\gamma(\theta)$ при $\theta \sim 100^\circ$ объясняется наличием в этой области минимума расстояния $O - H$, отвечающего экстремуму A , и экспериментальными погрешностями ($\sim 7^\circ$) в определении положений протонов.

Найденные значения параметров теории позволяют предположить, что именно вариации угловых координат протонов вносит определяющий вклад в наблюдаемые изменения -2γ , причем, смещение протонов к плоскости металлоцикла приводит к сильному антиферромагнет-

тизму. Более того, из качественной модели данного явления следует, что зависимость $2J(\varphi)$ должна иметь такой же характер и для лигандов других типов, когда прочные связи с мостиковыми атомами образуют не протон, а любые другие атомы.

Чтобы проследить эту зависимость детально, необходимо обратиться к комплексам со структурно-гибкими лигандами. Такими комплексами являются, например, бидерные соединения Cu(II) с алко-
голятными мостиками. На рисунке приведена структура магнитного



фрагмента бидерных алко-
комплексов. Эти соединения в
основном отличаются длиной уг-
леводородной цепи. Поэтому влия-
ние электронного фактора, ко-
торому принято придавать боль-
шое значение, невелико. В то же
время углы φ могут варьиро-

ваться в широком интервале значений независимо от θ . Это позво-
ляет уже на уровне экспериментальных корреляций установить роль
двух углов в сверхобмене.

На рис. 4 представлены экспериментальные значения $2J$ и угла
 φ как функции угла θ в серии алкоксocomплексов Cu(II), для
которых известны рентгеноструктурные данные. Из нижнего графика
на рис. 4 видно, что между $2J$ и углом θ практически нет ника-
кой корреляции. В то же время зависимости $2J(\theta)$ и $\varphi(\theta)$ имеют
отчетливо симбатный характер, причем, как и в гидроксокомплек-
сах, уменьшение φ приводит к увеличению антиферромагнитного
вклада в обмен. Это убедительно свидетельствует об определяющем
влиянии геометрии заместителей в многоатомных лигандах на сверх-

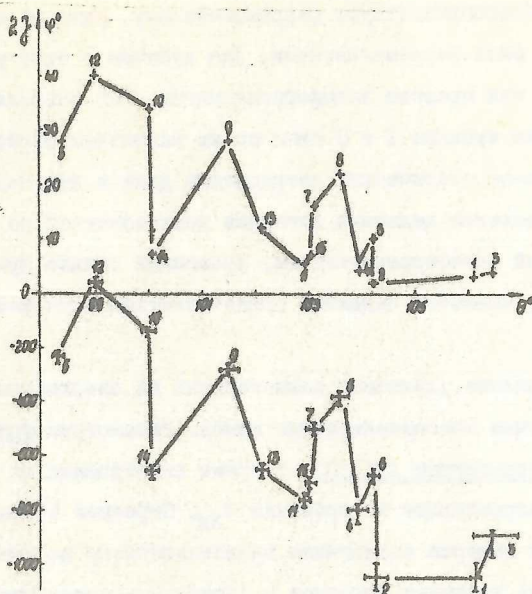


Рис. 4. Зависимости $\psi(\theta)$ и $2\gamma(\theta)$ для алкоксосокомплексов Cu(II) .

обмен. В соответствии с этим, зависимость $2\gamma(\psi)$ имеет плавный характер. Теоретические значения 2γ при $A = 5,5$, $B = 2,0$ эВ и $2D = 600 \text{ см}^{-1}$ хорошо согласуются с экспериментальными.

Полученные результаты позволяют понять особенности и другого

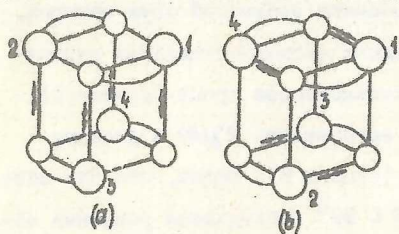


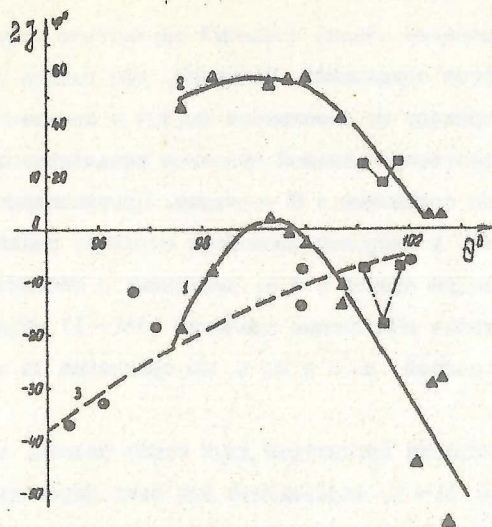
Рис. 5. Строение кубанов I (а) и II (б) типа. Стрелками обозначены длинные расстояния Cu-O .

класса алкоксосокомплексов Cu(II) , имеющих более сложную структуру кубана (рис. 5). Кубаны II типа формально можно получить из кубанов I типа путем сближения двух димерных субъединиц. Этот процесс должен сопровождаться выходом хелатных лигандов из плоскостей Cu_2O_2 и увеличением

угла φ , что благоприятствует ферромагнетизму. Поэтому кубаны II типа должны быть ферромагнитными. Для кубанов I типа углы φ меньше, и они как правило антиферромагнитны. Это позволяет проводить селекцию кубанов I и II типа по их магнитным свойствам. Кроме того, из-за стерических затруднений даже в кубанах I типа плоское расположение хелатных лигандов реализоваться не может. Поэтому сильный антиферромагнетизм, возможный только при плоской структуре, является надежным свидетельством димерности комплекса.

Сильное влияние удаленных заместителей на сверхобмен обнаружено и в случае микроэлектронных ионов. Рассмотрим биядерные ди- μ -гидроксиокомплексы Cr(III) с тремя электронами на центр, занимающими разрыхляющие π -орбитали t_{2g} . Строение обменного фрагмента этих димеров аналогично представленному на рис. 3 а и отличается лишь наличием лигандов в апикальных положениях, дополняющих координационное число ионов металла до шести. Полученные нами теоретические выражения свидетельствуют, что и в этих комплексах смещение протонов к плоскости металлоцикла должно приводить к сильному антиферромагнетизму. Кроме того, при уменьшении углов θ могут возникать антиферромагнитные взаимодействия, обусловленные прямым перекрыванием орбиталей двух центров.

На рисунке (стр. 33) представлена экспериментальная зависимость $2J(\theta)$ для биядерных гидроксиокомплексов хрома (кривая I). Здесь же для сравнения приведена зависимость $2J(\theta)$ в двойных окислах с кислородными мостиками (кривая 3). Видно, что для обоих классов соединений при углах $\theta < 99^\circ$ наблюдается усиление обмена, которое легко объясняется увеличением прямого перекрывания. При больших θ в окислах $2J$ медленно возрастает, а в гид-



гидрохсокомплексах проходит через острый максимум. Однако, все отличие строения обменных фрагментов двух классов соединений заключается в замене мостиковых атомов O на OH-группы. Это позволяет предположить, что усиление антиферромагнитного обмена в гидрохсокомплексах обусловлено монотонным уменьшением угла выхода протонов из плоскости металлоцикла. И действительно, проведенная нами обработка известных рентгеноструктурных данных показала, что увеличение угла θ от 99° до 103° сопровождается уменьшением γ от $\sim 57^\circ$ до 0 (кривая 2).

На важную роль геометрии заместителей указывает также отчетливо симбатный характер зависимостей $2J(\theta)$ и $\gamma(\theta)$ в трех алкохсокомплексах хрома (■) с известными структурами.

Для всех гидрохсокомплексов Cr(III) теоретические значения $-2J$ хорошо согласуются с экспериментальными при $A = -0,58$; $B =$

$$= 0,46 \text{ эВ}, 2D = 38 \text{ см}^{-1}.$$

В работе проведен анализ значений параметров теории для рассмотренных классов соединений. Показано, что резкое уменьшение B и $2D$ при переходе от комплексов Cu(II) к комплексам Cr(III) обусловлено существенно меньшей степенью ковалентности π -связей металл-лиганд по сравнению с σ -связями. Противоположность знаков A в алкокси- и гидроксокомплексах отражает различия в потенциалах ионизации атомов C и H , связанных с мостиковыми атомами O , а их большие абсолютные значения ($|A| \sim I$) объясняются высокой энергией связей $O-C$ и $O-H$ по сравнению со связями $O-M$.

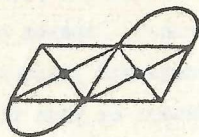
Такое соотношение прочностей двух типов связей, а следовательно и оценка $|A| \sim I$, справедливы для всех переходных металлов. Это позволяет сделать общий вывод о важной роли геометрии сложных мостиков в сверхобмене, особенно при обмене на 90° . Действительно, в диссертации показано, что для соединений с такими лигандами угловая зависимость доминирующих антиферромагнитных вкладов $d_{xy} - d_{xy}$, $d_z^2 - d_z^2$, $d_{x^2-y^2} - d_{x^2-y^2}$ описывается формулами типа (8). Поэтому, при $\theta \approx 90^\circ$ и $|A| \sim I$

$$-2J^{af}(\theta \approx 90^\circ) \sim F(A) \cos^4 \varphi, \quad (9)$$

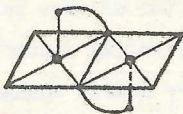
т.е. для всех комплексов, в которых реализуются указанные каналы обмена, величина и знак взаимодействия определяются углом φ .

Данный результат дает возможность понять нетривиальные особенности магнитных свойств полиядерных комплексов с обменом на 90° и сложными мостиковыми лигандами. В частности, нами были рассмотрены димерные комплексы с полидентатными лигандами типа оснований Лиффа, образующие обширный класс соединений переходных металлов.

Для этих комплексов угол $M-L-M \theta \sim 90^\circ$ (см. рис.), и формально применяя правила Гудинафа - Канамори, для них следовало ожидать ферромагнитный обмен. Однако, подавляющее большинство соединений такого типа антиферромагнитно.



$\psi \sim 0^\circ$



$\psi \sim 90^\circ$

Причины этого нетрудно понять, если учесть, что в комплексах с основаниями Шиффа мостиковые атомы

L являются концевыми для органических цепочек с прочными связями. В большинстве случаев цепочки расположены в плоскости M_2L_2 . Это соответствует $\psi \sim 0$ и, согласно (9), должно приводить к антиферромагнетизму. При сильных отклонениях от плоскости, например, при координации хелатного лиганда типа "плоскость - ось" (см. рис.), антиферромагнитный вклад резко уменьшается, что благоприятствует ферромагнитному обмену. Все известные комплексы такого типа в самом деле ферромагнитны.

Здесь же отметим, что в отличие от формулы (6), выражение (9) предсказывает подавление зависимости $-2J$ от небольших угловых искажений при $\theta \sim 90^\circ$, если $\psi \sim 0^\circ$. Именно это и обуславливает применимость модели каналов для анализа магнитных свойств комплексов типа $M_1M_2(fsa)_2en.nL$ (рис. 1) с указанной геометрией обменных фрагментов.

Биядерные карбоксилаты $[LM(OOCR)_2]_2$. Из более сложных примеров были рассмотрены биядерные карбоксилаты, строение которых представлено на рис. 2. Не останавливаясь на громоздких выкладках, перечислим основные результаты.

Найдено, что в димерах Cu(II) при увеличении углов Cu-O-O и повышении донорной способности заместителей R обмен усиливается. От углов O-C-O практически не зависит. Переход от комплексов Cu(II) к комплексам Tl(III) сопровождается усилением обмена, причем, в последних не должен зависеть от угла Tl-O-C и донорных свойств R . Обобщение этих выводов на весь ряд димерных карбоксилатов является тривиальным, поскольку в комплексах Cu(II) и Tl(III) реализуются доминирующие каналы обмена.

Теоретические результаты согласуются с известными магнитными и рентгеноструктурными данными. В то же время они позволяют выявить специфику зависимости от различных параметров электронного и геометрического строения комплексов. На основе только экспериментальных данных это сделать трудно, т.к. при модификации кластерных молекул характеристики строения часто изменяются скоррелированным образом.

В Ы В О Д Ы

I. Развито новое направление в физической химии - стереоспецифичность обменных взаимодействий в полиядерных комплексных соединениях. В рамках этого направления изучается взаимосвязь магнитного поведения комплексов с геометрическими и электронными характеристиками сложных мостиковых лигандов, строением координационных полиэдров и взаимным расположением парамагнитных ионов в молекуле, что стало возможным в результате создания методов интерпретации данных по магнитной восприимчивости комплексов с орбитально-синглетными и орбитально-вырожденными ионами металла, а также методов теоретического анализа значений обменных параметров в рядах и семействах комплексов.

2. На основе итерационного аналитического метода нахождения энергии молекулярных орбиталей неспаренных электронов развита орбитальная модель сверхобмена, позволяющая интерпретировать и предсказывать магнитные свойства полиядерных соединений с учетом реального геометрического и электронного строения сложных мостиковых лигандов, а также других ключевых характеристик комплексов. Сделан вывод об определяющем влиянии геометрии сложных мостиковых лигандов на величину и знак обменных взаимодействий: геометрия комплекса, при которой атомы лиганда, связанные с мостиковыми, расположены вдоль оси I-I магнитного фрагмента M_2L_2 приводит к сильному антиферромагнетизму, а их отклонение от этой оси благоприятствует реализации ферромагнитного обмена. Общие выводы теории применены для анализа и предсказания магнитных свойств следующих классов полиядерных соединений:

а) Биядерные карбоксилаты типа $[M(OOCR)_2]_2$. Получено качественное согласие между экспериментальными и рассчитанными зависимостями $-2J$ от донорно-акцепторных свойств R и L, искажений структуры, числа мостиковых лигандов. Показано, что причинами усиления антиферромагнитного обмена при замене Cu(II) на Ti(III) являются меньшая энергия π -связей в OCO-мостиках по сравнению с σ -связями, а также различная структура соответствующих орбиталей.

б) Димеры Cu(II) с гидроксильными мостиками типа $[Cu_2(OH)_2L_4]$. Установлено, что уникальная линейная зависимость $-2J$ от угла Cu-O-Cu θ объясняется в рамках предположения о скоррелированном изменении этих углов и углов O-O-H, характеризующих выход протонов OH-групп из плоскости Cu_2O_2 . Теоретический результат подтвержден рентгеноструктурными данными.

в) Комплексы Cr(III) типа $[Cr_2(OH)_2L_8]$. Сложная зависимость $-2J(\theta)$, имеющая вид кривой с максимумом, обусловлена аналогичной корреляцией двух углов и прямыми взаимодействиями металл-металл.

г) Комплексы Cu(II), содержащие димерные фрагменты $Cu_2(OR)_2$ с алкоголятными мостиками. Сильная зависимость обменного параметра от длины углеводородной цепи, типа удаленных заместителей в лигандах и эффектов упаковки связана с доминирующим влиянием вариаций углов O-O-C(R) на энергию обменных взаимодействий. Показана возможность селекции димеров Cu(II) с алкоголятными мостиковыми лигандами, кубанов I типа и кубанов II типа по их магнитным свойствам.

д) Полиядерные комплексы с полидентатными лигандами типа оснований Шиффа. Антиферромагнетизм подавляющего большинства этих комплексов, имеющих углы M-L-M $\theta \sim 90^\circ$, обусловлен плоским строением димерных фрагментов. Ферромагнитный обмен реализуется в небольшом числе случаев, когда хелатные лиганды сильно выходят из плоскости M_2L_2 .

3. В рамках метода Гайтлера-Лондона проведено обоснование модели обменных каналов и ее обобщение на случаи взаимодействия конфигураций, а также орбитально-вырожденных и возбужденных состояний. С привлечением данных по магнитным свойствам кристаллов типа KMF_3 и димеров $M_1M_2(Lsa)_2en \cdot nL$ проанализированы границы применимости этой модели. Установлено, что при обмене на 180° и в случае углов M-L-M $\theta \sim 90^\circ$ при наличии в лигандах удаленных заместителей, лежащих на биссектрисе этого угла, модель позволяет предсказывать приближенные значения обменных параметров в рядах изоструктурных соединений. Показано, что понятие суммы

вкладов по обменным каналам как энергетической характеристики изотропного обмена дает возможность выявлять особенности электронного строения мостиковых лигандов и взаимодействия металл-металл. В рамках модели каналов получены следующие результаты:

а) Объяснено различие зависимостей энергии обмена от типа ионов металла в димерах $[\text{M}(\text{OOCR})_2]_2$ и полимерах $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{M}(\text{SO}_4)_2$. Это различие обусловлено заменой π -сопряженных карбоксимостиков OOCR на мостики SO_4 с sp^3 -гибридными атомами S.

б) Найдено, что в двойных хлоридах AMCl_3 реализуются существенные прямые взаимодействия орбиталей металла, причем, в RbVCl_3 эти взаимодействия имеют характер связи металл-металл.

в) Для антиферромагнитных комплексов со связями металл-металл типа биядерных циклопентадиенил-халькогенатов $\text{Cr}(\text{III})$ доказан факт симбатности величины синглет-триплетного расщепления и энергии связи, что позволяет ввести магнетохимический критерий прочности связи металл-металл.

4. Создана методика интерпретации магнитных свойств кластеров с орбитально-вырожденными ионами, основанная на теории орбитально-зависимого обмена, в которой за счет использования базиса молекулярных орбиталей удается выделить доминирующие вклады по каналам обмена и свести к минимуму число параметров. Теория применяется к следующим объектам:

а) Димеры $\text{Cr}_3\text{Ti}_2\text{Cl}_9$, содержащие орбитально-вырожденные ионы $\text{Ti}(\text{III}) (d^1, {}^2T_{2g})$ с общей осью C_3 . Построены теоретические кривые температурной зависимости магнитной анизотропии. На основе сравнения с экспериментальными данными установлено, что преобладающим является взаимодействие между ориентированными навстречу друг другу орбиталями d_{z^2} .

б) Комплексы с многоэлектронными ионами $\text{CuCo}(\text{fsa})_2 \cdot n\text{L}$ и $[\text{M}(\text{OOCR})_2]_2$ с $\text{M} = \text{Co}$ и Fe . Интерпретированы магнитные свойства и показано, что значения параметров орбитально-зависимого обмена близки к теоретическим оценкам, полученным из данных по магнитным свойствам изоструктурных орбитально-невыврожденных комплексов. Это указывает на возможность применения модели каналов для оценки параметров анизотропного обмена.

5. Сформулированы условия существования и найден способ получения аналитических решений изотропных спиновых гамильтонианов. На основе этих решений создана библиотека программ, предназначенных для нахождения параметров внутри- и межмолекулярных обменных взаимодействий, а также для определения числа, степени окисления и взаимного расположения ионов металла в молекулах орбитально-невыврожденных комплексов по температурной зависимости магнитной восприимчивости. С помощью программ библиотеки проведена магнетохимическая идентификация широкого круга (~ 200) полиядерных комплексов различных типов. Выводы об их строении подтверждены другими методами, включая рентгеноструктурный анализ.

Проведена согласованная интерпретация данных по магнитной восприимчивости, спектрам ЭПР и теплоемкости трехъядерных карбоксилатов $\text{Cr}(\text{III})$ и $\text{Fe}(\text{III})$ типа $[\text{M}_3\text{O}(\text{OOCR})_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot n\text{L}$. Сделан вывод, что особенности низкотемпературных свойств этих комплексов объясняются только при одновременном учете искажений кластеров от симметрии правильного треугольника и антисимметричного обмена. Для ацетата $\text{Fe}(\text{III})$ и хлороплатинатов ацетата $\text{Cr}(\text{III})$ получены оценки параметров АС обмена и неэквивалентного изотропного взаимодействия, обусловленного понижением симметрии.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах (в порядке расположения материала по главам):

1. Калинин В.Т., Ракитин Ю.В. Введение в магнетохимию. М.: Наука, 1980, 302 с.
2. Ракитин Ю.В. Определение структурных параметров некоторых типов димерных кластеров из спектров ЭПР. - Коорд. химия, 1981, т. 7, № 9, с. 1311 - 1315.
3. Ракитин Ю.В., Касумов Р.Д., Зеленцов В.В., Калинин В.Т. Теоретический анализ спектров ЭПР 2-формил-3-оксисбензотиофен-2-оксианилина ванадила (II). - Коорд. химия, 1981, т. 7, № 10, с. 1480 - 1484.
4. Белинский М.И., Ракитин Ю.В., Аблов А.В. Триквадратичный обмен в тетраэдрических кластерах переходных металлов. - Докл. АН СССР, 1976, т. 228, № 5, с. 1136 - 1139.
5. Kalinikov V.T., Rakitin Yu.V., Hatfield W.E. Magnetic Properties of Dimeric Cobalt(II) Carboxylates. - Inorg. Chim. Acta, 1978, v. 31, N. 1, p. 1-4.
6. Волков В.В., Ракитин Ю.В., Калинин В.Т. Некоторые аналитические решения изотропных гамильтонианов. - Коорд. химия, 1981, т. 7, № 11, с. 1627 - 1631.
7. Ракитин Ю.В., Новоторцев В.М., Ларин Г.М., Зеленцов В.В., Калинин В.Т. Магнитное поведение полиядерных комплексных соединений. I. Магнитная восприимчивость димеров с учетом межмолекулярного взаимодействия. - Ж. структ. химии, 1974, т. 15, № 5, с. 811 - 814.
8. Волков В.В., Ракитин Ю.В., Эллерт О.Г., Новоторцев В.М., Калинин В.Т., Ольховский В.И. Магнитная восприимчивость димеров с учетом межмолекулярных обменных взаимодействий. - Ж.

- Физич. химии, 1981, т. 13, № 3, с. 704 - 707.
9. Ракитин Ю.В., Новоторцев В.М., Ларин Г.М., Зеленцов В.В., Калинин В.Т. Магнитное поведение полиядерных комплексных соединений. II. Магнитная восприимчивость тримеров и тетрамеров. - Ж. структ. химии, 1974, т. 15, № 5, с. 815 - 819.
 10. Kalinnikov V.T., Rakitin Yu.V., Crawford V.H., Hatfield W.E. Near One-Dimensional Antiferromagnetism in Oxovanadium Carboxylates $VO(OOCR)_2$. - Magnetism and Magnetic Materials - 1976. AIP Conference Proceedings, ed. Wolfe H.C., N.Y., 1976, N. 34, p. 205 - 207.
 11. Rakitin Yu.V., Kalinnikov V.T., Hatfield W.E. Magnetic and Thermodynamic Properties of Heisenberg Open Finite Chains. I. Susceptibility in Zero Field. - Phys. Stat. Sol. (b), 1977, v. 81, N. 2, p. 379 - 385.
 12. Rakitin Yu.V., Kalinnikov V.T., Hatfield W.E. Magnetic and Thermodynamic Properties of Heisenberg Open Finite Chains. II. Specific Heat. - Phys. Stat. Sol. (b), 1977, v. 82, N. 1, p. 69 - 73.
 13. Ракитин Ю.В., Волков В.В., Калинин В.Т. Расчеты магнитных свойств обменных кластеров. - Рукопись деп. в ВИНТИ, 21.04.80 № 1555-80 Деп., 77 с.
 14. Зеленцов В.В., Гербэлэу Н.В., Ревенко М.Д., Ракитин Ю.В., Строеску А.К., Ву Данг Дэ. Новый тип двухядерных комплексов меди (II). - Ж. неорган. химии, 1975, т. 20, № 4, с. 1023 - 1025.
 15. Зеленцов В.В., Сомова И.К., Курганидзе Р.Ш., Ракитин Ю.В. О магнитных свойствах комплексов $Mn(III)$ типа $[Mn(RR_2 - Salen)]_2 \cdot nH_2O$. - Коорд. химия, 1978, т. 4, № 5, с. 729 -

734.

16. Зеленцов В.В., Ракитин Ю.В., Сомова И.К., Николаева Т.Б. Магнитные свойства соединений двухвалентного марганца с производными N-фенилсалицилальдимида. - Коорд. химия, 1982, т. 8, № 8, с. 1099 - 1102.
17. Ракитин Ю.В., Новоторцев В.М., Калинин В.Т., Пасынский А.А., Ларин Г.М., Филатов А.В., Идрисов Т.Ч. Спектры ЭПР и магнитная восприимчивость аддуктов пивалата меди(II) $[Cu(OOCMe_3)_2]_2$ - Коорд. химия, 1977, т. 3, № 6, с. 307 - 312.
18. Новоторцев В.М., Ракитин Ю.В., Пасынский А.А., Калинин В.Т. Магнитная восприимчивость димерных карбоксилатов никеля(II) и марганца(II). Докл. АН СССР, 1978, т. 240, № 2, с. 355 - 357.
19. Larin G.M., Kalinnikov V.T., Pasyunskii A.A., Kolosov V.A., Rakitin Yu.V., Novotortsev V.M., Zelentsov V.V. ESR Study of the Structure of Cyclopentadienylcarboxylate Ti(III) and V(III) Complexes. - Proc. XV Int. Conf. Coord. Chem., Moscow, 1973, p. 109 - 110.
20. Rakitin Yu.V., Nemtsev N.V., Kalinnikov V.T. The ESR Spectra of V(III) Cyclopentadienyl-bis-Carboxylates $[CrV(OOCR)_2]_2$. - Proc. XIII Int. Conf. Coord. Chem., Budapest, 1982, p. 747.
21. Калинин В.Т., Зеленцов В.В., Колосов В.А., Ларин Г.М., Новоторцев В.М., Ракитин Ю.В., Жарких А.А. Магнитная восприимчивость и спектры ЭПР циклопентадиенил-бис-карбоксилатных комплексов Ti^{III} . - Ж. неорганической химии. 1974, т. 19, № 7, с. 1805 - 1809.

22. Зеленцов В.В., Ракитин Ю.В., Бу Данг До, Строеску А.К., Ревенко М.Д., Турта К.И., Гэрбэлэу Н.В. Синтез и исследование магнитной восприимчивости трехъядерных соединений меди(II) с тетраденатными производными тиосемикарбазонов орто-оксибензальдегидов. - Ж. неорганической химии, 1977, т. 22, № 2, с. 430 - 434.
23. Еременко И.Л., Пасынский А.А., Идрисов Т.Ч., Новоторцев В.М., Ракитин Ю.В., Калинин В.Т. Синтез и магнитные свойства карбоксилатных комплексов ванадия. - Коорд. химия, 1977, т. 3, № 8, с. 1196 - 1204.
24. Ракитин Ю.В., Волков В.В., Калинин В.Т. Магнетохимия и строение пентаядерного комплекса железа(III) $[\text{Fe}_5\text{O}(\text{O}_2\text{CMe})_{12}]^{1-}$ $[\text{O}_2\text{CMe}]$. - Коорд. химия, 1980, т. 6, № 3, с. 451 - 453.
25. Ракитин Ю.В., Новоторцев В.М., Ларин Г.М., Калинин В.Т. Магнитные свойства некоторых координационных соединений, имеющих структуру линейной цепочки. - Тезисы XI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Алма-Ата, 1975, с. 99.
26. Kalinnikov V.T., Rakitin Yu.V., Crawford V.H., Hatfield W.E. Near One-Dimensional Antiferromagnetism in Vanadyl Carboxylates. - Phys. Stat. Sol. (b), 1977, v. 81, N. 1, p. K75 - K79.
27. Первов В.С., Ракитин Ю.В., Новоторцев В.М., Фалькенгоф А.Т., Буцкий В.Д., Савватьев Н.И., Дзевицкий Б.Э. ЯГР спектр и магнитные свойства тетрафторида вольфрама. - Ж. неорганической химии, 1980, т. 25, № 9, с. 2327 - 2329.
28. Зеленцов В.В., Сомова И.К., Курганидзе Р.Ш., Николаева Т.В., Ракитин Ю.В. Комплексы $\text{Mn}(\text{II})$ с производными бензаль-о-аминофенола. - Коорд. химия, 1980, т. 6, № 1, с. 89 - 96.

29. Ракитин Ю.В., Еремин М.В., Калинин В.Т. Модель каналов в теории обмена. - Докл. АН СССР, 1977, т. 233, № 2, с. 327 - 329.
30. Eremin M.V., Rakitin Yu.V. Channel Model in Isotropic Exchange Theory. - Phys. Stat. Sol. (b), 1977, v. 80, N. 3, p. 579 - 587.
31. Eremin M.V., Rakitin Yu.V. Channel Model in Isotropic Exchange Theory (II). - Phys. Stat. Sol. (b), 1977, v. 82, N. 2, p. 221 - 228.
32. Eremin M.V., Rakitin Yu.V. Channel Model in Isotropic Exchange Theory (III). - Phys. Stat. Sol. (b), 1978, v. 85, N. 5, p. 783 - 788.
33. Ракитин Ю.В., Калинин В.Т., Еремин М.В. Модель каналов в теории изотропного обмена. - Тезисы VI Всес. совещ. "Физич. и математич. методы в коорд. химии", Кишинев, 1977, с. II6.
34. Rakitin Yu.V., Kalinnikov V.T., Eremin M.V. Mechanisms of Exchange Interactions in Some Transition Metal Carboxylates, Sulfates, and Chlorides. - Theoret. Chim. Acta (Berl.), 1977, v. 45, N. 2, p. 167 - 176.
35. Ракитин Ю.В., Калинин В.Т., Еремин М.В. Расщепление в нулевом поле и обменное взаимодействие в димерных карбоксилатах меди. - Докл. АН СССР, 1978, т. 241, № 4, с. 877 - 879 379.
36. Пасынский А.А., Еременко И.Л., Новоторцев В.М., Ракитин Ю.В., Элзерт О.Г., Калинин В.Т. Синтез и магнитные свойства циклопентадиенилхалькогенатов V (III). - Изв. АН СССР, 1976, № 8, с. 1900.

37. Pasynskii A.A., Eremanko I.L., Novotortsev V.M., Rakitin Yu.V., Ellert O.G., Kalinnikov V.T. Synthesis and Properties of the Cyclopentadienyl-Thiolate and Selenate Complexes of Ti(III), V(III), Cr(III). - Abstracts of the XIII Int. Conf. Organomet. Chem., Japan, Kyoto, 1977, p. 19.
38. Еременко И.Л., Пасынский А.А., Оразсахатов Б., Ракитин Ю.В., Новоторцев В.М., Эллерт О.Г., Калинин В.Т. Явление антиферромагнетизма в комплексах со связью металл-металл и направленное изменение их магнитных свойств. - Тезисы XIII Всес. Чугаев. совещ. по химии комплекс. соедин., Москва, 1978, с. 308.
39. Пасынский А.А., Еременко И.Л., Оразсахатов Б., Ольховский В.И., Ракитин Ю.В., Новоторцев В.М., Эллерт О.Г., Калинин В.Т., Александров Г.Г., Стручков Д.Т. Структура и направленное изменение антиферромагнитных свойств димера $[C_5H_5CrSCMe_3]_2S$, содержащего прямую связь Cr - Cr. - Изв. АН СССР, 1978, № 3, с. 733.
40. Pasynskii A.A., Eremanko I.L., Rakitin Yu.V., Novotortsev V.M., Kalinnikov V.T. Antiferromagnetic Complexes Involving Metal-Metal Bonds. I. Synthesis and Molecular Structure of an Antiferromagnetic Dimer with Cr - Cr Bond. J. Organometal. Chemistry, 1979, v. 165, p. 57 - 64.
41. Калинин В.Т., Пасынский А.А., Еременко И.Л., Оразсахатов Б., Ракитин Ю.В., Новоторцев В.М., Эллерт О.Г., Александров Г.Г., Стручков Д.Т., Зуслаев Ю.А. Явление антиферромагнетизма в комплексах со связью металл-металл и направленное изменение их магнитных свойств. - Докл. АН СССР, 1979, т. 244, № II, с. 1396 - 1401.

42. Калинин В.Т., Ракитин Ю.В., Новоторцев В.М., Эллерт О.Г., Пасынский А.А. Магнетохимия обменных кластеров, содержащих связи металл-металл. - Тезисы VII Всес. совещ. "Физич. и математич. методы в коорд. химии", Кишинев, 1980, с. 4.
43. Pasynskii A.A., Eremenko I.L., Orazsakhmatov B., Rakitin Yu.V., Novotortsev V.M., Ellert O.G., Kalinnikov V.T. Antiferromagnetic Complexes Involving Metal-Metal Bonds. II. The Conditions for Observation and Means of Intended Variation of Antiferromagnetic Properties of Binuclear Complexes Involving Cr - Cr and V - V Bonds. - *Inorg. Chim. Acta*, 1980, v. 39, No. 1, p. 91 - 97.
44. Pasynskii A.A., Eremenko I.L., Rakitin Yu.V., Orazsakhmatov B., Novotortsev V.M., Ellert O.G., Kalinnikov V.T., Aleksandrov G.G., Struchkov Yu.T. Antiferromagnetic Complexes Involving Metal-Metal Bonds. III. Synthesis, Structure and Magnetic Properties of Heterotrinnuclear Complexes of the Type $M(CO)_5L$ ($M = Cr, Mo, W$) Containing $(C_5H_5CrSCMe_3)_2S$ as Unusual Antiferromagnetic Ligand L. - *J. Organometal. Chem.*, 1981, v. 210, p. 377 - 384.
45. Pasynskii A.A., Eremenko I.L., Orazsakhmatov B., Rakitin Yu.V., Novotortsev V.M., Ellert O.G., Kalinnikov V.T., Aleksandrov G.G., Struchkov Yu.T. Antiferromagnetic Complexes Involving Metal-Metal Bonds. IV. Synthesis, Molecular Structure and Magnetic Properties of the Heterotrinnuclear Cluster $(C_5H_5Cr)_2(\mu^2-SCMe_3)(\mu^3-S)_2Fe(CO)_3$ with Direct and Indirect Exchange Between Cr(III) and Fe(I) Centers. - *J. Organometal Chem.*, 1981, v. 210, p. 385 - 394.

46. Pasynskii A.A., Eremenko I.L., Orazsakhmatov B., Rakitin Yu.V., Novotortsev V.M., Ellert O.G., Kalinnikov V.T., Aleksandrov G.G., Struchkov Yu.T. Antiferromagnetic Complexes Involving Metal-Metal Bonds. V. Synthesis, Molecular Structures and Magnetic Properties of an Adduct $(\text{CpCrSCMe}_3)_2\text{S}-\text{Mn}(\text{CO})_9$ and a Cluster $(\text{CpCr})_2(\mu^2-\text{SCMe}_3)(\mu^3-\text{S})_2\text{Co}(\text{CO})_2$, Containing the CrCrCo Metallocycle. - J. Organometal. Chem., 1981, v. 214, p. 351 - 365.
47. Pasynskii A.A., Eremenko I.L., Rakitin Yu.V., Novotortsev V.M., Ellert O.G., Kalinnikov V.T., Shklover V.E., Struchkov Yu.T. Unusual Antiferromagnetic Complexes with Metal - Metal Bonds. Proc. XXIII Int. Conf. Coord. Chem., Budapest, 1982, p. 375.
48. Pasynskii A.A., Eremenko I.L., Ellert O.G., Novotortsev V.M., Rakitin Yu.V., Kalinnikov V.T., Shklover V.E., Struchkov Yu.T. Antiferromagnetic Complexes with a Metal-Metal Bond. VIII. Synthesis and Structure of the Antiferromagnetic Heteronuclear Cluster "Butterfly" (or "Metal-Chain"), $(\text{Cp}_4\text{Cr}_2\text{Ni}_2)(\mu^3-\text{S})_2(\mu^4-\text{S})$. - J. Organometal. Chem., 1982, v. 243, c. 315 - 322.
49. Eremin M.V., Kalinenkov V.N., Rakitin Yu.V. Two-Centre Exchange Interactions Between Orbitally Degenerate Ions. I. One Ion in Orbitally Degenerate State. - Phys. Stat. Sol. (b), 1978, v. 89, N. 3, p. 503 - 512.
50. Eremin M.V., Kalinenkov V.N., Rakitin Yu.V. Two-Centre Exchange Interactions Between Orbitally Degenerate Ions. II. Two Ions in Orbitally Degenerate States. - Phys. Stat. Sol. (b), 1978, v. 90, N. 1, p. 123 - 134.

51. Зеленцов В.В., Жемчужникова Т.А., Ракитин Ю.В., Яблоков Ю.В., Якубов Х.М. Магнетизм гомо- и гетероядерных карбоксилатов хрома(III) и железа (III). - Коорд. химия, 1975, т. I, № 2, с. 194 - 201.
52. Жемчужникова Т.А., Ракитин Ю.В., Зеленцов В.В., Яблоков Ю.В. Магнетизм трехъядерных монохлорацетатов хрома(III) и железа(III) в интервале температур 300 - 4,2 К. - Тезисы V Всес. совещ. "Физич. и математич. методы в коорд. химии", Кишинев, 1974, с. 157.
53. Rakitin Yu.V., Zhemchuzhnikova T.A., Zelentsov V.V. Magnetic Susceptibility of Trinuclear Chromium(III) and Iron (III) Monochloroacetates in the Temperature Range 1.6 to 300 K. Inorg. Chim. Acta, 1977, v.23, N.2, p.145 - 148.
54. Ракитин Ю.В., Волков В.В., Жемчужникова Т.А., Зеленцов В.В., Абдуллаев Ш.Х., Якубов Х.М. Магнитные свойства гетероядерных комплексов гекса- μ -иодоацетато- μ_3 -оксожелезо(III)M(II) (M = Fe, Co, Ni). - Коорд. химия, 1982, т. 8, № 7, с. 977 - 983.
55. Rakitin Yu.V., Yablokov Yu.V., Zelentsov V.V. EPR Spectra of Trigonal Clusters. - J. Magn. Res., 1981, v. 43, N. 2, p. 288 - 301.
56. Яблоков Ю.В., Ракитин Ю.В., Турте К.И. ЭПР трехъядерного ацетата железа (III). - Физ. тв. тела, 1981, т. 23, № 5, с. 1335 - 1340.
57. Ракитин Ю.В., Яблоков Ю.В. Искажения кластеров и ЭПР трехъядерных карбоксилатов хрома. - Ж. неорган. химии, 1982, т. 27, № 1, с. 104 - 108.

58. Ракитин Ю.В. К теории обменных взаимодействий в кластерах
Теоретические модели и расчетные методы. - Коорд. химия,
1981, т. 7, № 8, с. 1149 - 1158.
59. Ракитин Ю.В., Волков В.В., Калинин В.Т. Угловая зависи-
мость сверхобмена. - Коорд. химия, 1981, т. 7, № 11,
с. 1622 - 1626.
60. Ракитин Ю.В., Волков В.В., Калинин В.Т. Кинетический
обмен в полиядерных комплексах. - Тезисы XIV Всес. Чугаев.
совещ. по химии комплекс. соединений, Иваново, 1981, с. 620.
61. Ракитин Ю.В. Теория обмена в полиядерных комплексах. - Те-
зисы XII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии,
Баку, 1981, с. 418.
62. Ракитин Ю.В., Николаева Т.Б., Волков В.В., Калинин В.Т.,
Зеленцов В.В. О влиянии геометрии удаленных заместителей
на сверхобмен. - Коорд. химия, 1981, т. 7, № 9, с. 1316 -
1321.
63. Волков В.В., Ракитин Ю.В., Калинин В.Т. О происхождении
линейной угловой зависимости сверхобмена в биядерных ди- μ -
гидроксокомплексах Cu(II) . - Коорд. химия, 1983, т. 9, № 1,
с. 31 - 38.
64. Rakitin Yu.V., Volkov V.V. Analytical Orbital Model of
Superechange in Clusters. - Proc. XXII Conf. Coord. Chem.,
Budapest, 1982, p. 629.
65. Ракитин Ю.В., Волков В.В., Калинин В.Т. К теории обмен-
ных взаимодействий в биядерных карбоксилатах $[\text{M}(\text{OOCR})_2]_2$
с $\text{M} = \text{Cu(II)}$ и Ti(III) . - Коорд. химия, 1981, т. 7, № 12,
с. 1824 - 1831.

Ю.В. Ракитин

Т-05241 от 14.07.1983г. Объем 2 уч.-изд.л., заказ 74б-83,
тираж 100 экз. Бесплатно.

Ротапринт ИКОН АН СССР. Москва, Крюковский тупик, 4