

Современная магнетохимия обменных кластеров

В.Т.Калинников, Ю.В.Ракитин, В.М.Новоторцев

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук*

184200 Апатиты, Мурманская обл., ул. Ферсмана, 14, факс (815)557–6425

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский просп. 31, факс (095)954–1279*

Рассмотрено современное состояние исследований в области магнетохимии обменных кластеров — полиядерных комплексов переходных металлов, в которых неспаренные электроны отдельных центров участвуют в магнитном обмене за счет прямого или косвенного (через мостиковые лиганды) взаимодействия их волновых функций. Особое внимание уделено теоретическим моделям, на основе которых можно интерпретировать экспериментальные данные в терминах эффективных гамильтонианов и теории химической связи, а также молекулярным наномagnетикам — комплексам с большим числом магнитных атомов, проявляющим необычные свойства.

Библиография — 158 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1123
II. Феноменологическая теория	1124
III. Микроскопическая теория	1128
IV. Дизайн молекулярных магнетиков	1135
V. Заключение	1137

I. Введение

Предметом магнетохимии является изучение взаимосвязи магнитных свойств химических соединений с их электронным строением и структурой. Создание теоретического базиса магнетохимии неразрывно связано со становлением квантовой механики.^{1,2} В настоящее время магнетохимия динамично развивается, что обусловлено совершенствованием как теоретических основ, так и появлением новых задач препаративной химии.^{3–25}

Первые успехи в области магнетохимии были обусловлены выявлением корреляций между проявлением магнетизма и типом химической связи в диамагнитных кристаллах и органических молекулах.³ Еще более важным оказалось исследование эффектов расщепления орбиталей атомов переходных металлов в моноядерных комплексах,^{4–7} поскольку предсказание этих эффектов является одним из важнейших результатов теории поля лигандов — основной модели в теории электронного строения соединений переходных металлов.

В.Т.Калинников. Академик, директор ИХТРЭМС КНЦ РАН.
Телефон: (815)557–9316

Ю.В.Ракитин. Доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник того же института.
e-mail: rakitin@chemy.kolasc.net.ru

В.М.Новоторцев. Член-корреспондент РАН, заместитель директора ИОНХ РАН. Телефон: (095)952–3948, e-mail: vmnov@igic.ras.ru
Область научных интересов авторов: квантовая химия, магнетохимия, физическая химия магнитно-активных веществ и материалов.

Дата поступления 23 мая 2003 г.

В 1952 г. было установлено, что взаимодействия между парамагнитными атомами металла в полиядерных комплексах могут приводить к сильной температурной зависимости магнитного момента.⁸ Для этого класса соединений принято название «обменные кластеры». Спин-спиновые корреляции в обменных кластерах обусловлены теми же обменными взаимодействиями, что и в магнитно-упорядоченных кристаллах, однако реализуются в рамках изолированных молекул. Поэтому для кластеров углубленная интерпретация экспериментальных данных на основе общепринятого метода молекулярных орбиталей (МО) — несложная задача. В магнитно-упорядоченных кристаллах микроскопическая природа магнитных взаимодействий замаскирована непрерывным спектром элементарных возбуждений. Такого рода континуальные системы являются предметом изучения физики твердого тела,^{2,26} в которой для интерпретации свойств используют методы, основанные на учете в большей мере трансляционной симметрии кристаллов, чем специфики парных межатомных взаимодействий.

В то же время границу между физикой магнитных явлений и магнетохимией можно провести весьма условно. Так, сравнительно недавно установлено, что комплексы с большим числом парамагнитных атомов обладают магнитной памятью,^{22–25} характерной для кристаллов. Вместе с тем для магнетиков довольно эффективно методы расчета, основанные на искусственном выделении из кристалла небольших кластеров.²⁷

Графики температурных зависимостей магнитных свойств обменных кластеров обычно имеют вид плавной кривой, по которой трудно оценить характеристики электронного строения. Поэтому в магнетохимии интерпре-

тация данных опирается на два связанных, но четко различающихся раздела теории.

Определение вида и разработка методов решения модельных гамильтонианов с целью нахождения параметров этих гамильтонианов путем сопоставления рассчитанных свойств с экспериментально измеренными составляет предмет феноменологической теории. Эта теория обычно базируется на общих положениях. Поэтому представление экспериментальных данных в виде набора параметров модельного гамильтониана достаточно корректно. Расчет параметров гамильтониана, основанный на том или ином варианте теории электронного строения, является задачей микроскопической теории.

В данном обзоре в соответствии со сказанным выше сначала кратко рассмотрены теоретические методы современной магнетохимии для интерпретации опытных данных, а затем описаны их приложения к наиболее сложному и перспективному классу полиядерных комплексов — молекулярным наномангнетикам.

II. Феноменологическая теория

1. Обменный эффект и обменный гамильтониан

Понятие обменного взаимодействия проще всего ввести при рассмотрении пары взаимодействующих атомов, содержащих по одному неспаренному электрону. Из спиновых функций двух электронов $|\alpha\rangle$ и $|\beta\rangle$ можно составить функции полного спина S

$$|1\rangle = \left(\alpha\alpha, \frac{\alpha\beta + \beta\alpha}{\sqrt{2}}, \beta\beta \right)$$

и

$$|0\rangle = \frac{\alpha\beta - \beta\alpha}{\sqrt{2}}.$$

Тогда полные волновые функции запишутся так

$$\begin{aligned} \psi(1) &= \varphi_- |1\rangle, \\ \psi(0) &= \varphi_+ |0\rangle, \end{aligned} \quad (1)$$

где φ_- и φ_+ — радиальные части функций.

Спиновые функции $|1\rangle$ и $|0\rangle$ имеют разную симметрию. В соответствии с принципом Паули φ_- и φ_+ также должны иметь разную симметрию и, следовательно, описывать состояния с разными кулоновскими энергиями (E). В появлении этой разности (расщепления), которую обычно обозначают как

$$-2J = E(S=1) - E(S=0), \quad (2)$$

где J — параметр обмена, и состоит обменный эффект.

Обмен называют ферро- или антиферромагнитным, если нижним является магнитный триплет ($-2J < 0$) или немагнитный синглет ($-2J > 0$). При понижении температуры в первом случае магнитный момент увеличивается, а во втором — уменьшается. Характер изменения магнитного момента зависит от величины $|-2J|$. На этой зависимости, собственно, и основано определение параметров обменных взаимодействий в кластерах.

Обменный эффект формально (см. уравнение (2)) можно рассматривать как некоторое «взаимодействие», ориентирующее спины S_1 и S_2 , и ввести спиновый гамильтониан (СГ)

$$\hat{H} = -2J \cdot S_1 S_2. \quad (3)$$

Так как

$$-2JS_1 S_2 = (S_1 + S_2)^2 - S_1^2 - S_2^2 = S^2 - S_1^2 - S_2^2, \quad (4)$$

то, переходя от операторов к их собственным значениям, получим

$$E(S) = -J[S(S+1) - S_1(S_1+1) - S_2(S_2+1)]. \quad (5)$$

Отсюда

$$E(S=1) = -\frac{1}{2}J,$$

$$E(S=0) = \frac{3}{2}J,$$

$$E(S=1) - E(S=0) = -2J,$$

что совпадает с уравнением (2).

По сравнению с простым выражением (2) выражение для СГ (3) имеет преимущество, заключающееся в том, что оно допускает обобщение на случай многоцентровых систем с произвольными спинами парамагнитных частиц.

Из общих соображений^{14, 20, 28} следует, что в отсутствие орбитального вырождения взаимодействие локализованных спинов можно описать СГ

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -2 \sum_{ij} J_{ij} S_i S_j + \sum_{ij} G_{ij} [S_i \times S_j] + \sum_{k \geq 2} \sum_{\gamma} J_{\gamma}^{(k)} O_{\gamma}^{(k)} + \\ & + \sum_{ij\alpha\beta} J_{ij}^{(d)} (S_{xi} S_{\beta j} + S_{\beta i} S_{xi}) + \sum_i \mu_B S_i H. \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь нижними индексами i и j обозначены парамагнитные ионы, α и β — компоненты спина; $-2J_{ij}$ — параметры гейзенберговского изотропного обмена; S_i, S_j — операторы спина магнитных атомов; G_{ij} — векторные параметры антисимметричного обмена; $J_{ij}^{(d)}$ — параметры анизотропного обмена. Все операторы изотропного обмена высших порядков $O_{\gamma}^{(k)}$ можно получить, собирая подобные члены в выражениях $(\sum_{ij} S_i S_j)^k$. Последнее слагаемое в (6) описывает зеемановское взаимодействие с внешним магнитным полем H , g_i — g -тензоры, μ_B — магнетон Бора. Как правило, наибольшим является гейзенберговский член.

2. Общие формулы теории магнетизма

Выражение для статической магнитной восприимчивости орбитально-невыврожденных обменных кластеров в приближении изотропных g -факторов имеет вид²⁰

$$\begin{aligned} \chi_m &= \chi'_m + N\alpha = \\ &= \frac{N_A \mu_B^2 \sum_{\gamma, S} g^2(\gamma, S) S(S+1)(2S+1) \exp[-E(\gamma, S)/kT]}{3kT \sum_{\gamma, S} (2S+1) \exp[-E(\gamma, S)/kT]}. \end{aligned} \quad (7)$$

Здесь χ'_m — магнитная восприимчивость в расчете на 1 моль парамагнитных молекул, $N\alpha$ — поправка на температурно-независимый парамагнетизм ионов металла и диамагнетизм лигандов, N_A — число Авогадро, $\sum_{\gamma, S}$ означает суммирование по всем квантовым числам.^{4, 13, 20}

При построении температурных зависимостей магнитных свойств реальных кластеров часто приходится учитывать поправки на примесь мономера

$$\chi = (1-\eta)\chi_m + \eta\chi_{\text{моно}}, \quad (8)$$

(η — доля мономера, $\chi_{\text{моно}}$ — его магнитная восприимчивость) и межмолекулярный обмен^{29–31}

$$\chi_{\text{cl}} = \frac{\chi'_m}{1 - 2z'J'/Ng^2\mu_B^2}, \quad (9)$$

где z' — число соседей кластера, χ'_m и $2J'$ — параметры межмолекулярного обмена.

Для многоатомных кластеров магнитная восприимчивость χ'_m может иметь очень большое значение, так что межмолекулярный обмен способен сильно влиять на магнит-

ные свойства даже при весьма малых значениях параметров межмолекулярного обмена $-2z'J'$.

Для моноядерных комплексов, имеющих единственное спиновое состояние S и $E(\gamma, S) = \text{const}$, уравнение (7) принимает вид

$$\chi'_{\text{mono}} = \frac{N_A g^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3kT} \quad (10a)$$

или

$$\chi'_{\text{mono}} T = \frac{N_A g^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k}. \quad (10b)$$

Следовательно, для таких систем правая часть данного уравнения не зависит от температуры.

В пределе высоких температур $|E(\gamma, S)| \ll kT$ уравнение (7) представляет сумму вкладов n парамагнитных атомов молекулы

$$\chi'_m = \sum_i \chi'_{\text{mono}}(i), \quad (11a)$$

или

$$\chi'_m T = \sum_i \chi'_{\text{mono}}(i) T. \quad (11b)$$

Из соотношений (10b) и (11b) видны преимущества использования $\chi'_m T$ по сравнению с χ'_m при анализе экспериментальных данных: по высокотемпературным значениям $\chi'_m T$ можно определить спины ионов металла путем простого комбинирования n фиксированных вкладов (10b). Зная направление и характер изменения $\chi'_m T$ при понижении температуры, можно судить о знаке и оценить величину преобладающих обменных взаимодействий. Если в области низких температур после введения поправок на примесь мономера и межмолекулярный обмен величина $\chi'_m T$ стабилизируется в области какого-то ненулевого значения, то по той же формуле (10b) можно оценить спин основного состояния.

Вместо χ'_m и $\chi'_m T$ часто используют отношение

$$\chi'_a = \frac{\chi'_m}{n} \quad (12)$$

(n — число атомов; обычно χ'_a обозначают как χ'_m !) и эффективный магнитный момент выражают формулой

$$\mu_{\text{ef}}^2 = \frac{3kT\chi'_a}{N_A \mu_B^2} \approx 7.991 \chi'_a T. \quad (13)$$

Для моноядерных комплексов величина

$$\mu_{\text{ef}} = g[S(S+1)]^{1/2} \quad (14)$$

не зависит от температуры, и ее можно использовать при анализе экспериментальных данных примерно так же, как $\chi'_m T$. Однако это менее удобно, поскольку μ_{ef} , в отличие от $\chi'_m T$, не обладает свойством аддитивности.

Значения $\chi'_{\text{mono}} T$ и μ_{ef} для всех реалистичных S при $g = 2$ составляют

S_i	1/2	1	3/2	2	5/2	3	7/2
$\chi'_{\text{mono}} T, \text{ см}^3 \cdot \text{К}$	0.375	1.000	1.875	3.001	4.377	6.002	7.898
μ_{ef}, μ_B	1.732	2.828	3.873	4.899	5.916	6.928	7.937

3. Расчеты энергетических уровней и магнитной восприимчивости

Вид кривых $\chi(T)$ очень «чувствителен» к величине и знаку параметров $-2J_{ij}$, которые в основном зависят от энергии уровней $E(\gamma, S)$.³² Поэтому параметры $-2J_{ij}$ можно определить методом наилучшего приближения экспериментальных и расчетных значений $\chi(T)$. Ясно, что достоверность такой процедуры зависит от степени адекватности теоретической модели. Формализм построения правильных СГ хорошо

развит.¹⁴ Поэтому первостепенной является задача расчета собственных значений (энергий) этих СГ.

В работе³³ рассмотрен метод нахождения предельно простых аналитических решений СГ для большого числа различных типов структур кластеров.

а. Аналитические решения спинового гамильтониана

Теорема. Пусть существует разбиение системы на две такие подсистемы L и M , что: 1) СГ подсистем L и M имеют решения $E_L(\gamma_L, S_L)$ и $E_M(\gamma_M, S_M)$ соответственно; 2) все частицы одной подсистемы одинаковым образом взаимодействуют с частицами другой подсистемы. Тогда решение полного СГ имеет вид

$$E = E_L + E_M - J_{LM}[S_{LM}(S_{LM} + 1) - S_L(S_L + 1) - S_M(S_M + 1)], \quad (15)$$

где S_L и S_M — спины подсистем, $-2J_{LM}$ — параметр обменного взаимодействия между частицами подсистем, S — полный спин, принимающий значения

$$S = S_L + S_M, S_L + S_M - 1, \dots, |S_L - S_M|. \quad (16)$$

В соответствии с уравнениями (15) и (16) в простейшем случае биядерных комплексов

$$E = -J_{12}[S_{12}(S_{12} + 1) - S_1(S_1 + 1) - S_2(S_2 + 1)], \quad (17)$$

$$S_{12} = S_1 + S_2, S_1 + S_2 - 1, |S_1 - S_2|. \quad (18)$$

Уравнение (5) является частным случаем уравнения (17).

Условием теоремы удовлетворяет равнобедренный треугольник (рис. 1, а), для которого, согласно (15) и (16),

$$E = -J_{12}[S_{12}(S_{12} + 1) - 2S_1(S_1 + 1) - J_{123}[S_{123}(S_{123} + 1) - S_{12}(S_{12} + 1) - S_3(S_3 + 1)], \quad (19)$$

где

$$S_1 = S_2,$$

$$J_{123} = J_{13} = J_{23},$$

$$S_{123} = S_{12} + S_3, S_{12} + S_3 - 1, \dots, |S_{12} - S_3|. \quad (20)$$

В классе тетрамеров теорема применима, например, для тригональной пирамиды (рис. 1, б), поскольку ее можно представить как комбинацию правильного треугольника 123 и моноядерной частицы 4. Поэтому для такой пирамиды с учетом уравнений (15) и (19) имеем

$$E = -J_{123}[S_{123}(S_{123} + 1) - 3S_1(S_1 + 1)] - \quad (21)$$

$$-J_{1234}[S_{1234}(S_{1234} + 1) - S_{123}(S_{123} + 1) - S_4(S_4 + 1)],$$

где

$$S_1 = S_2 = S_3,$$

$$J_{1234} = J_{14} = J_{24} = J_{34},$$

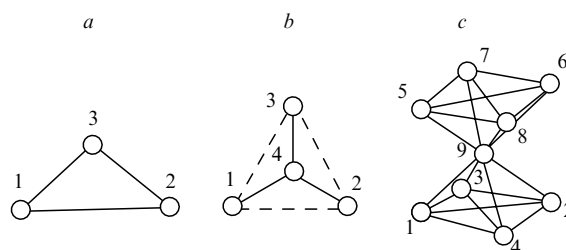


Рис. 1. Схемы строения треугольных (а), тригональных (б) и девятиядерных (с) кластеров, для которых существуют аналитические решения СГ.

$$S_{1234} = S_{123} + S_4, S_{123} + S_4 - 1, \dots, |S_{123} - S_4|.$$

Добавляя последующие члены, можно получить множество других решений. Так, чтобы найти аналитическое решение для девятиядерного кластера, изображенного на рис. 1, с, достаточно его представить в виде двух квадратных фрагментов, «связанных» параметрами взаимодействия $J_{ij} = 0$. В такой модели восьмичастичная подсистема взаимодействует с симметрично расположенной центральной частицей. Решение этой простой задачи общими методами требует значительных усилий.³⁴

Для интерпретации магнитных свойств полиядерных комплексов различных типов на основе изложенной выше теории составлена специальная библиотека программ.²⁰

6. Метод неприводимых тензорных операторов и учет пространственной симметрии

Если условия теоремы, сформулированной в предыдущем разделе, не выполняются, то приходится прибегать к численным методам решения СГ. Для небольших молекул эти решения всегда можно получить путем диагонализации матрицы оператора (6), записанной в полном базисе функций-произведений:

$$|S_1 m_1\rangle |S_2 m_2\rangle \dots |S_n m_n\rangle. \quad (22)$$

Однако число таких функций

$$N_f = \prod_{i=1}^n (2S_i + 1)$$

быстро возрастает по мере увеличения числа и значений спинов S_i . Так, даже для сравнительно простого комплекса трехвалентного железа с $n = 8$ и $S_i = 5/2$ порядок матрицы в базисе функций (22) составляет $N_f = 1679616$. Диагонализация матриц столь высокого порядка средствами современной вычислительной техники невозможна.

Ситуация сильно упрощается, если учитывать только гейзенберговский обмен, который, как правило, преобладает. Действительно, первое слагаемое в (6) можно представить в виде суммы неприводимых тензорных операторов нулевого ранга³⁵

$$\begin{aligned} \sum X_{ij} &= -2 \sum J_{ij} S_i S_j = \\ &= 2\sqrt{3} \sum J_{ij} \{ \dots [(S_1^{(k_1)} S_2^{(k_2)})^{(k_{12})} S_3^{(k_3)}]^{(k_{123})} \dots S_n^{(k_n)} \}^{(0)}, \end{aligned} \quad (23)$$

где, например, вкладу $-2J_{13} S_1 S_3$ отвечает тензорный оператор с $k_1 = k_{12} = k_3 = 1$; другие $k_\alpha = 0$. В уравнении (23) можно использовать и другие схемы «умножения», подчиняющиеся правилу сложения квантовых векторов.^{1,2} На основе теоремы Вигнера–Экарта,³⁶ в базисе функций полного спина можно записать

$$\begin{aligned} \langle \dots SM | \sum X_{ij} | \dots S' M' \rangle &= \delta(M, M') \delta(S, S') \times \\ &\times 2\sqrt{3} (2S + 1)^{-1/2} \times \sum J_{ij} \langle \dots SM | X_{ij} | \dots SM \rangle, \end{aligned} \quad (24)$$

где $\langle \dots SM | X_{ij} | \dots SM \rangle$ — приведенные матричные элементы, для которых имеются довольно простые расчетные формулы.^{35–37}

Таким образом, в методе неприводимых тензорных операторов (НТО) матрицы изотропных СГ распадаются на блоки, отвечающие определенным значениям S и M . При этом, например, для упомянутого выше восьмизадерного комплекса трехвалентного железа максимальный порядок матрицы в базисе функций $|\dots SM\rangle$ составляет лишь 16576. Это позволило расширить упомянутую выше библиотеку²⁰ за счет включения программ, предназначенных для интерпретации магнитных свойств довольно больших кластеров ($n \leq 16$), не обладающих определенной симметрией.

Более подробно применения метода НТО в феноменологической теории магнетизма рассмотрены в работах^{7, 14, 20, 38}.

Учет пространственной симметрии молекул позволяет сильно уменьшить порядок матриц, даже если эта симметрия низка. Для этого достаточно перейти от базиса $|\dots SM\rangle$ -функций к функциям $|\dots \Gamma^{(\alpha)} q_\alpha SM\rangle$, которые преобразуются по строкам q_α неприводимых представлений $\Gamma^{(\alpha)}$ точечной группы.³⁹ Так, для конкретного примера восьмизадерного комплекса трехвалентного железа,⁴⁰ имеющего довольно низкую симметрию D_2 , такой переход приводит к понижению максимального порядка матрицы с 16576 до 4170. Это означает, что объем требуемой памяти ЭВМ и время диагонализации уменьшаются в ~ 16 раз.⁴¹

в. Циклические кластеры и линейные цепи

Существует обширное семейство n -ядерных циклических кластеров, для которых гейзенберговский СГ имеет вид

$$\hat{H} = -2J \sum_i S_i S_{i+1}, n+1 \equiv 1 \quad (25)$$

Такой же СГ имеют наиболее изученные однородные цепи ($n \rightarrow \infty$).

Хорошо известны также J - и S -альтернированные цепи со спиновым гамильтонианом

$$\hat{H} = -2J \sum_i S_{2i} (S_{2i-1} + \alpha S_{2i+1}) \quad (26a)$$

(α — коэффициент альтернирования) и

$$\hat{H} = -2J \sum_i S_{2i} (s_{2i-1} + s_{2i+1}), s \neq S, \quad (26b)$$

(S и s — спины в альтернированной цепи) соответственно.

Между циклическими кластерами и линейными цепями имеется определенная аналогия. В обоих случаях СГ зависят от одного параметра $-2J$, так что теоретические кривые достаточно рассчитать один раз, а затем их можно использовать для всех цепей данного типа. Кроме того, циклические кластеры и линейные цепи обладают трансляционной симметрией, которая воспроизводится циклическими граничными условиями $n+1 \equiv 1$.

Следует отметить, что для описания магнитных свойств цепей и других бесконечных систем используют величину χ'_a (см. уравнение (12)), поскольку χ'_m для них не определено.

Несмотря на огромный интерес к линейным цепям как к перспективным молекулярным магнетикам^{19, 22–25} и моделям сверхпроводящих купратов,⁴² работ, посвященных расчетам магнитных свойств линейных цепей, мало.

Авторами статьи⁴³ выполнены численные расчеты для однородных цепей с $S_i = 1/2$ и $n \leq 11$. Впервые была показана возможность аппроксимации бесконечных цепей конечными, причем качество аппроксимации резко повышается при использовании циклических граничных условий. Влияние длины цепи на энергетический спектр впервые изучено в работе⁴⁴, а на магнитные свойства — в работе³⁸. Особо следует отметить исследования^{45–48}, в которых получены точные численные решения функции $\chi'_a(T)$ для антиферро- и ферромагнитных цепей с $S_i = 1/2$. Для однородных цепей с $S_i = 1$ в статье⁴⁹ приведены графические зависимости $\chi'_a(T)$. Известны также теоретические зависимости $\chi'_a(T)$ для всех значений S_i в интервале от $1/2$ до $7/2$, полученные методом высокотемпературного разложения⁵⁰ и в приближении классических спинов.⁵¹ В обзоре⁵² достаточно полно рассмотрены теоретические результаты, известные для однородных и J -альтернированных цепей с $S_i = 1/2$. Если использовать эти результаты, то можно отказаться от популярных теоретических кривых Вэнга,⁵³ поскольку они построены на основе весьма грубых предположений.⁵⁴

Результаты численных расчетов для J -альтернированных цепей с $S_i = 1/2$ и 1 в работах ^{17, 55–57} представлены в виде дробно-рациональных функций. Для случая $S_i = 1$ опубликованы графические зависимости $\chi'_a = f(\alpha, J, T/J)$.⁵⁸ В отмеченных работах расчеты выполнены для конечных циклов, однако результаты должны хорошо описывать магнетизм бесконечных цепей, поскольку при $\alpha \neq 1$ кривые $\chi'_a(T, n)$ быстро сходятся к предельным $\chi'_a(T, n \rightarrow \infty)$.⁵⁹

В работах ^{60, 61} кратко описаны результаты расчета магнитной восприимчивости для S -альтернированных цепей с $s_{2i} = 1/2$, $s_{2i+1} \leq 5/2$. Более подробно случай $s_{2i} = 1/2$, $s_{2i+1} = 5/2$ рассмотрен в статье ⁶². Известны ^{18, 63} также аналитические решения для систем с $s_{2i} \ll s_{2i+1}$, где величины S_{2i+1} аппроксимированы классическими спинами.

Наличие ограниченного числа теоретических кривых $\chi'_a(T)$ для циклических и квазиодномерных систем в значительной мере обусловлено недостаточным вниманием к возможностям симметризации базиса. Так, для реального циклического кластера Fe_{10} (см. ⁶⁴) при переходе от полного базиса к $|\dots SM\rangle$ -представлению и далее к функциям $|\dots T^{(z)} q_z SM\rangle$, симметризованным в группе C_{10v} , максимальный порядок секулярного уравнения понижается от 60466176 до 484155 и далее до 48480. Решение уравнения последнего порядка вполне доступно для современных компьютеров.

4. Негейзенберговские формы обмена

Операторы изотропного обмена высших порядков, входящие в уравнение (6), вызывают лишь некоторую модификацию интервалов между спиновыми уровнями, и их влияние на магнитные свойства невелико, тем более что параметры $J_\gamma^{(k)}$ малы.^{14, 20} Поэтому мы на них останавливаться не будем.

а. Антисимметричный обмен

Понятие антисимметричного (АС) обмена $\sum G_{ij}(S_i \times S_j)$ феноменологически введено Дзялошинским.⁶⁵ Энергия этого взаимодействия

$$|G| \sim \frac{J(g-2)}{2},$$

оцененная Мориа,⁶⁶ относительно невелика. Однако, если изотропный обмен благоприятствует параллельному или антипараллельному упорядочению спинов, то АС-обмен — перпендикулярному. В кристаллах это приводит к формированию неколлинеарных магнитных структур, что получило название «слабого ферромагнетизма»,^{2, 65} а в кластерах — к проявлению нетривиальных магнитных и спектроскопических свойств.¹⁴ Магнитные измерения, выполненные авторами работы ⁶⁷ на специально синтезированном трехъядерном комплексе двухвалентной меди, по-видимому, до сих пор остаются наиболее прямым подтверждением оценки Мориа.

б. Анизотропный обмен. Эффект молекулярной магнитной памяти

Если молекула вдоль некоторой оси Z имеет сильную анизотропию, то основной вклад в оператор анизотропного обмена имеет вид DS_Z^2 (см. ⁶⁸). Поэтому в поле $H \parallel Z$ для любого, в частности, для нижнего хорошо изолированного уровня $|S\rangle$ решение СГ имеет вид:

$$E = DM^2 - g\mu_B HM, \quad (27)$$

где $M = S, S-1, \dots, -S$; $g \sim -g_e > 0$.

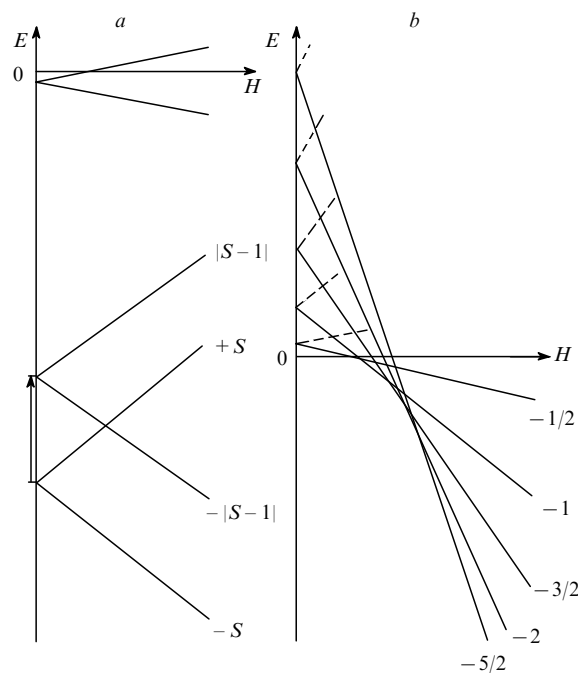


Рис. 2. Расщепление спинового уровня S под действием оператора анизотропного обмена DS_Z^2 и магнитного поля при $D < 0$ (а) и $D > 0$ (б).

Рассмотрим поведение нижнего уровня $|S\rangle$ такой системы с $D < 0$ в магнитном поле (рис. 2,а). Если наложить внешнее поле $H > 0$ и медленно понижать температуру, то населенным останется только нижний уровень $M = -S$. Уменьшим поле H до нуля. Из рис. 2,а видно, что при $H \rightarrow 0$ уровень $M = -S$ вырождается с уровнем $M = S$. Однако мгновенного выравнивания заселенностей этих уровней не произойдет, так как в ориентации $H \parallel Z$ переход $|-M\rangle \rightarrow |M\rangle$ запрещен.⁶⁸ Следовательно, при $H = 0$ рассматриваемая система сохранит намагниченность, отвечающую $M = -S$. В этом и заключается эффект молекулярной магнитной памяти.

Повышение спина основного состояния S сопровождается увеличением разности энергий $\Delta M = 2S$ для двух нижних уровней, уменьшением вероятности перехода между ними и, следовательно, замедлением релаксации намагниченности.

Другой путь релаксации намагниченности заключается в последовательном термическом заселении уровней, лежащих выше. Ближайший из них $|M = \pm(S-1)\rangle$ отделен от основного $|M = \pm S\rangle$ энергетическим интервалом $D(-2S+1)$. Поэтому замедлению релаксации намагниченности благоприятствует увеличение не только S , но и $|D|$. Полная термализация системы отвечает преодолению барьера между $M_{\max}$ и $M_{\min}$

$$\Delta E \approx |D|S^2,$$

что подтверждает сделанный вывод.

Если S достаточно велико, то большое время жизни можно ожидать не только для уровня $M = -S$, но и для уровней $M = -S+1, -S+2$, которые можно по отдельности заселять методом селективного возбуждения. Таким образом, молекулярная магнитная память может быть многоуровневой.

Если $D \geq 0$, то при $H \rightarrow 0$ пересекаются различные уровни с близкими M (см. рис. 2,б), так что быстрая термализация

неизбежна, и эффект магнитной памяти не проявляется. Примерно такая же ситуация складывается для систем с любыми D , если основное состояние образует группа спиновых уровней: многочисленные пересечения уровней с близкими моментами неизбежно приводят к быстрой релаксации намагниченности.

Во всех случаях ускорению релаксации способствуют также операторы анизотропного обмена типа $E(S_X^2 - S_Y^2)$, которые появляются при симметрии ниже аксиальной.⁶⁸

Параметры анизотропного обмена представляют собой сложные комбинации диполь-дипольных, псевдодипольных и одноионных вкладов,^{19, 68} поэтому их оценки обычно базируются на опытных данных.

III. Микроскопическая теория

Направленный синтез соединений с предсказуемыми магнитными свойствами (молекулярный дизайн магнетиков) в основном базируется на рассчитанных и экспериментально подтвержденных структурно-магнитных корреляциях.^{15, 19–21} Поэтому в данном разделе основное внимание уделено теоретическому описанию таких корреляций, тем более что эта задача проще по сравнению с расчетом численных значений обменных параметров.

Микроскопические модели в современной магнетохимии обменных кластеров основаны на теории магнетизма Андерсона (см., например,^{9, 69}). В частности, в большинстве моделей используется приближение магнитных орбиталей.¹⁹ Суть его та же, что и в теории поля лигандов:^{7, 20, 21} учитывают лишь несвязывающие и разрыхляющие орбитали, которые принадлежат главным образом атомам металла и могут содержать неспаренные электроны.

1. Приближение натуральных орбиталей

Приближение натуральных орбиталей основано на предположении, что полиядерный комплекс можно представить как систему, составленную из моноядерных фрагментов. В количественном отношении приближение натуральных орбиталей справедливо настолько, насколько систему действительно можно разделить на слабо взаимодействующие моноядерные фрагменты. Но для качественного рассмотрения обменных эффектов это приближение очень удобно, так как можно использовать хорошо известные представления теории поля лигандов.^{6, 7, 20, 21}

а. Ферро- и антиферромагнитный обмен

В рамках теории Андерсона выражение для параметра обменного взаимодействия между неспаренными электронами, локализованными на натуральных орбиталях двух центров a и b Φ_a и Φ_b , имеет вид

$$-2J_{12} = -2\langle \Phi_a \Phi_b | \frac{e^2}{r_{12}} | \Phi_b \Phi_a \rangle - 4\delta \langle \Phi_a | V | \Phi_b \rangle. \quad (28)$$

Здесь $\langle \Phi_a \Phi_b | e^2/r_{12} | \Phi_b \Phi_a \rangle$ — кулоновская энергия двухэлектронного распределения заряда, которая всегда положительна, т.е. отвечает ферромагнитному вкладу $-2J^f < 0$. Во втором слагаемом δ — интеграл перекрытия $\langle \Phi_a | \Phi_b \rangle$; $\langle \Phi_a | V | \Phi_b \rangle < 0$ — матричный элемент эффективного одноэлектронного гамильтониана V . Это слагаемое появляется только в случае неортогональных орбиталей ($\delta \neq 0$), и в схеме Гайтлера–Лондона обуславливает образование химических связей, содержащих спаренные электроны. Так что $-2J_{12} < 0$ только при $\delta \sim 0$.

Сказанное выше составляет теоретическую основу известных правил Гудинафа–Канамори.⁹ Проще всего их

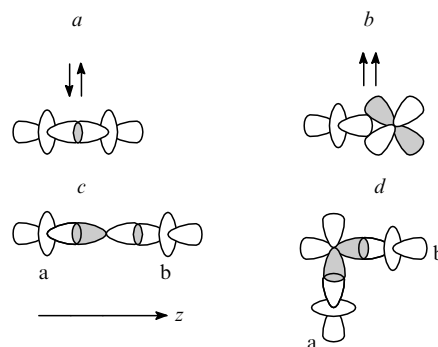


Рис. 3. Схемы прямого и косвенного взаимодействий двух электронов, благоприятствующие антиферромагнетизму (a, c) и ферромагнетизму (b, d).

проиллюстрировать на примере прямого взаимодействия d -орбиталей двух близко расположенных атомов металла. На рис. 3, a представлена схема образования связи металл–металл со спаренными электронами, соответствующая сильному антиферромагнетизму. Если же по условиям симметрии $\delta = 0$ (рис. 3, b), то результирующим будет ферромагнетизм. Более сложная ситуация складывается, когда прямое взаимодействие отсутствует, но имеется мостиковый лиганд L . Однако ее можно упростить, если учесть, что доминирующий вклад в антиферромагнитный обмен обусловлен взаимодействием неспаренных электронов на мостике.⁷⁰ Действительно, в этом случае натуральные орбитали (с учетом только мостикового лиганда) имеют вид

$$|\Phi\rangle \sim d + \alpha\varphi_L,$$

где α — параметр ковалентности. Рис. 3, c иллюстрирует ситуацию, когда орбиталь φ_L является общей для двух центров. В таком случае

$$\delta = \langle \Phi_a | \Phi_b \rangle \sim \langle \alpha\varphi_L | \alpha\varphi_L \rangle = \alpha^2 \neq 0,$$

что отвечает косвенному антиферромагнитному обмену. Случай, когда

$$\delta \sim \langle \Phi_{La} | \Phi_{Lb} \rangle = 0$$

соответствует косвенному ферромагнитному обмену (рис. 3, d).

б. Влияние степени ковалентности и длины связи

Из сказанного выше следует, что повышение степени ковалентности связи, т.е. увеличение α должно приводить к увеличению $|-2J|$. Действительно, в ряду соединений с мостиками F^- , O^{2-} , S^{2-} , Se^{2-} такая закономерность наблюдается.¹¹

При больших расстояниях (R) металл–мостиковый лиганд межцентровые взаимодействия исчезают, поэтому тот факт, что характер зависимости $|J(R)|$ будет убывающим, не вызывает сомнений. В работах^{71, 72} на основе анализа экспериментальных данных для оксидов и фторидов эта зависимость выявлена и количественно охарактеризована

$$-2J \sim R^{-m}, m = 10 - 12. \quad (29)$$

в. Угловая зависимость сверхобмена

На основе приближения натуральных орбиталей несложно получить выражение, описывающее угловую зависимость сверхобмена на одноатомном лиганде.

Пусть центры a и b (рис. 4) содержат по одному неспаренному электрону на орбиталях d_{z^2} , лепестки которых направлены на мостик L и перекрываются с его валентными

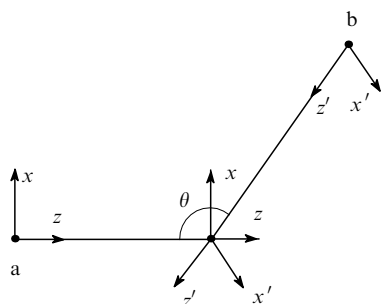


Рис. 4. Направления локальных осей для фрагмента М–L–М.

s- и p-орбиталями. Тогда натуральные орбитали в локальных системах координат будут иметь вид

$$\Phi_a \sim d_{z^2} + \alpha p_z - \beta s, \quad (30a)$$

$$\Phi_b \sim d_{(z')^2} + \alpha p_{z'} - \beta s, \quad (30b)$$

где α и β — параметры ковалентности. Подставив соотношения (30a) и (30b) в (28), получим выражение для антиферромагнитного вклада при учете взаимодействия только на лиганде⁷⁰

$$-2J^{af} = -4\alpha^4 V_1 \cos^2 \theta - 4\alpha^2 \beta^2 (V_1 + V_2) \cos \theta - 4\beta^4 V_2. \quad (31)$$

Здесь

$$V_1 = \langle p_z | V | p_z \rangle < 0,$$

$$V_2 = \langle s | V | s \rangle < 0$$

и учтено, что

$$p_{z'} = p_z \cos \theta - p_x \sin \theta.$$

Поскольку α^2 примерно на порядок больше β^2 (см.⁷³), то при всех углах, кроме области $\theta \approx 90^\circ$, в уравнение (31) преобладающий вклад вносит первый член. Наличие слагаемого, не зависящего от угла, приводит к тому, что минимум $-2J^{af}$ достигается не при $\theta = 90^\circ$, а при $\theta \approx 95-100^\circ$.

Что касается ферромагнитного вклада, то после подстановки соотношений (30a) и (30b) в формулу

$$-2J^f = -2 \langle \Phi_a \Phi_b | \frac{e^2}{r_{12}} | \Phi_b \Phi_a \rangle$$

получается сложная сумма слагаемых одного порядка, которая мало зависит от угла θ . Этот вывод подтвержден прямыми численными оценками, приведенными, например, в работе⁷⁴. Кроме того, обычно $-2J^f \geq -100 \text{ см}^{-1}$ (см.¹⁹), в то время как $-2J^{af}(\theta)$ может принимать значения от 0 до $\sim 2000 \text{ см}^{-1}$ (см.^{20,75}). Таким образом, с точностью до относительно небольшого и мало изменяющегося вклада формула (31) правильно описывает угловую зависимость сверхобмена. Обычно используют параметрическую форму уравнения (31)

$$-2J = -2J_1 \cos^2 \theta - 2J_2 \cos \theta - 2J_3, \quad (32)$$

где J_1, J_2, J_3 определяют из экспериментальных данных, причем эти параметры включают и ферромагнитный вклад. Выражение (32) хорошо описывает угловую зависимость сверхобмена для широкого класса оксидных кристаллов⁷⁶⁻⁷⁸ даже без учета J_2 , хотя для объяснения тонких эффектов типа обменной стрикции в NiO (см.⁷⁹) необходимо учитывать и линейный член.

г. Двойной обмен и гетероядерные комплексы

В соединениях, содержащих парамагнитные ионы одного металла в близких степенях окисления, может наблюдаться

так называемый двойной обмен.⁸⁰ Физически он обусловлен тем, что «лишний» электрон (или дырка) мигрирует между двумя эквивалентными центрами и попеременно взаимодействует с локализованными спинами S_i . Это приводит к формированию спиновых уровней с энергиями

$$E(S) = \pm bS, \quad (33)$$

$$S = 2S_i + \frac{1}{2}, 2S_i - \frac{1}{2}, \dots, \frac{1}{2},$$

так что последовательность нижних $2S_i$ -уровней соответствует ферромагнитному (но не гейзенберговскому) обмену. В тех же обозначениях, что и выше,

$$b \sim \alpha^2 V_1 \cos \theta + \beta^2 V_2.$$

При сравнении этого выражения с уравнением (31) видно, что двойной обмен может приводить к сильному ферромагнетизму даже при наличии большого антиферромагнитного вклада. Такая ситуация реализуется, например, в тетра(μ-1,8-нафтиридин- N, N')бис(бромоникель)тетрафенилборате.⁸¹ В этом смешанно-валентном Ni(II)/Ni(I)-комплексе со структурой типа ацетата меди двойной обмен настолько существен, что даже при $T \approx 400 \text{ К}$ заселен только нижний уровень с $S = 3/2$.

Систем с двойным обменом немного, поскольку в большинстве комплексов со смешанной валентностью «лишний» электрон захватывается одним из центров, и центры становятся неэквивалентными.¹⁴ Такая ситуация изначально реализуется в гетероядерных кластерах, в которых «лишние» электроны локализованы на одном из центров. Это приводит к появлению ферромагнитного вклада, который обусловлен переносом неспаренного электрона одного центра на вакантную орбиталь другого, и/или одного из электронов заполненной орбитали одного центра на полузаполненную орбиталь другого за счет прямого или косвенного взаимодействия.^{10,11}

В качестве примера можно привести гетеробиядерный комплекс $\text{CuVO}(\text{fsa})_2\text{en} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$, где $\text{H}_4(\text{fsa})_2\text{en}$ — N, N' -бис-(2-гидрокси-3-карбоксибензилиден)-1,2-диаминоэтан, в котором ионы Cu^{2+} и VO^{2+} связаны кислородным мостиком.⁸² Схема взаимодействия орбиталей в этом комплексе приведена на рис. 5. Орбитали неспаренных электронов $|x^2 - y^2\rangle$ меди(II) и $|xy\rangle$ монооксида ванадия ортогональны по условиям симметрии, но атомы металлов разделены лишь одноатомным кислородным мостиком. Это должно приводить к

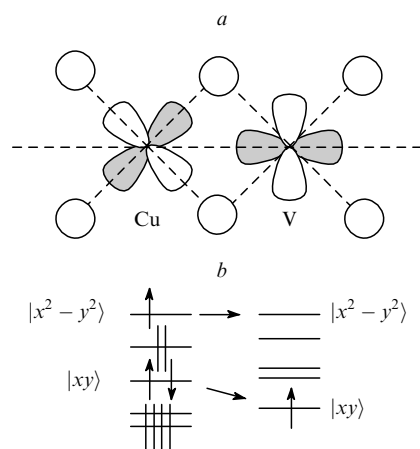


Рис. 5. Схема взаимодействия магнитных орбиталей в комплексе $\text{CuVO}(\text{fsa})_2\text{en} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (a) и пути реализации механизма переноса электрона (b).

сильному ферромагнетизму по механизму Андерсона. В то же время возможен перенос неспаренного электрона с орбитали $|x^2 - y^2\rangle$ меди(II) на вакантную орбиталь $|x^2 - y^2\rangle$ монооксида ванадия и с заполненной орбитали $|xy\rangle$ меди(II) на полузаполненную орбиталь $|xy\rangle$ монооксида ванадия. В данном случае трудно определить, какой из механизмов вносит определяющий вклад в экспериментальное значение $-2J = -118 \text{ см}^{-1}$ (см.⁸²). В работе⁸³ проведен анализ обменных параметров в комплексах с линейным магнитным фрагментом Cr(III)–O–Fe(III). Эти комплексы имеют укороченные связи М–О, что должно благоприятствовать механизму переноса. Тем не менее соответствующих аномалий в значениях $-2J$ не обнаружено.

2. Модель Хэя–Тибо–Хоффмана

С учетом метода молекулярных орбиталей более последовательной является модель Хэя–Тибо–Хоффмана (ХТХ).⁸⁴ Согласно этой модели, для гомобиядерных комплексов параметр $-2J$ выражается формулой

$$-2J = \frac{-2 \sum_{ij} J_{ij}^f - \sum_{\mu} \Delta(\mu)/2K_{ab}}{4S_a S_b}. \quad (34)$$

Здесь $-2J_{ij}^f$ — ферромагнитные вклады, обусловленные электростатическим взаимодействием неспаренных электронов, занимающих орбитали $|i\rangle$ и $|j\rangle$ двух центров; второе слагаемое — антиферромагнитный вклад $-2J^{af}$; $2K_{ab} = 5 - 10 \text{ эВ}$ (см.⁸⁴) — энергия переноса заряда металл–металл, которая стабильна для атомов одного переходного ряда; S_a и S_b — спины ионов металла.²⁰ Величины $\Delta(\mu)$ представляют собой разности энергий симметричной (s) и антисимметричной (as) МО, включающих комбинации орбиталей неспаренных электронов магнитных центров а и b, $\sim (d_a^a \pm d_b^b)$, а также орбитали лигандов. На рис. 6 представлены эти орбитали и $\Delta(\mu)$ для трехатомного линейного фрагмента, содержащего 3 орбитали и 4 электрона (для простоты на рисунке немостиковые лиганды опущены).

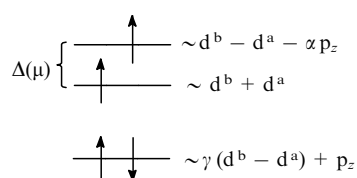


Рис. 6. Схема молекулярных орбиталей трехатомного четырех-электронного фрагмента.

В случае гетеробиядерных систем значения $-2J^{af}$ несколько возрастают, но для металлов одного периода поправки невелики.⁸⁵

Как показано выше, знак и закономерности изменения $-2J$ определяются в основном антиферромагнитным вкладом. В свою очередь, этот вклад, согласно модели ХТХ, зависит от разности энергий молекулярных орбиталей $d_a^a \pm d_b^b$ (плюс орбитали лигандов), что позволяет использовать мощный теоретический аппарат расчета метода МО. В частности, для конкретной задачи расчета величин $\Delta(\mu)$ удобна обобщенная модель углового перекрытия,^{21, 86–88} развитая на основе вариационной теории возмущений.⁸⁹

Матричные элементы эффективного гамильтониана для орбиталей металла в приближении слабой ковалентности связи металл–лиганд можно представить в виде аддитивной суммы по всем k лигандам^{21, 86–88}

$$h_{ij} = \sum_k \sum_{mn} H_m H_n U_{mn}^k \langle i|m\rangle_k \langle j|n\rangle_k, \quad (35)$$

где индексы i, j нумеруют орбитали атомов металла, а m, n — орбитали лигандов, $H_{m,n}$ — энергия орбиталей лигандов. Матрицы внутрелигандных взаимодействий U удобнее всего выразить через обратные матрицы

$$U_{mn}^{-1} = \begin{cases} (H_d - H_m - H_n) \langle m|n\rangle, & m \neq n, \\ H_d - H_n, & m = n. \end{cases} \quad (36)$$

Здесь H_d — энергии атомных d-орбиталей. На число атомов металла и энергию внутрелигандных взаимодействий никаких ограничений не накладывается. Поэтому формула (35) пригодна для моно- и полиядерных комплексов с одноатомными, а также многоатомными моно- и полидентатными лигандами.

а. Полиядерные соединения с мостиками типа OR (XX')

Примером эффективного использования модели ХТХ и обобщенной модели углового перекрытия является теория обменных взаимодействий для биядерных комплексов двухвалентной меди с мостиками OR (рис. 7).

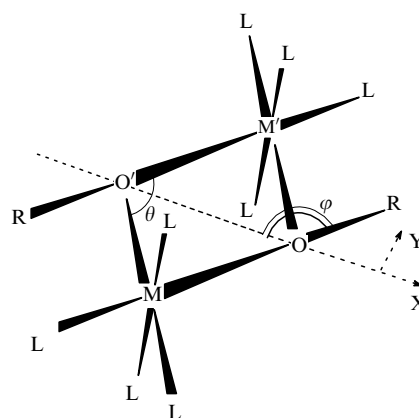


Рис. 7. Строение центрального фрагмента в биядерных комплексах с мостиками OR (L — любой лиганд, OR — карбоксилатные или алколятные группы).

Связями О–R для комплексов с такой геометрией часто пренебрегают.¹⁹ Тогда следовало бы ожидать, что в этих комплексах угловая зависимость сверхобмена описывается формулой (32). Однако это не так, в чем легко убедиться с помощью экспериментальной зависимости $2J(\theta)$, представленной на рис. 8. Видно, что этот график представляет собой не плавную, а ломаную линию, которая симбатна графику $\varphi(\theta)$, где φ — угол ООС. Такой вид зависимости $2J(\theta)$ можно объяснить на основе обобщенной модели углового перекрытия.

Рассматриваемые комплексы представляют собой два почти квадратных моноядерных фрагмента, так что неспаренные электроны занимают орбитали $|x^2 - y^2\rangle$. Возможные схемы расположения орбиталей ионов металла, мостикового атома и заместителя представлены на рис. 9. Для простоты ограничимся анализом наиболее сильных σ -взаимодействий этих орбиталей с р-орбиталями кислородных мостиков и σ -связями О–R.

На рис. 9, с схематически изображена проекция геометрии обмена через один мостиковый лиганд на плоскость XY. Символами а и b обозначены лепестки орбиталей $|x^2 - y^2\rangle$,

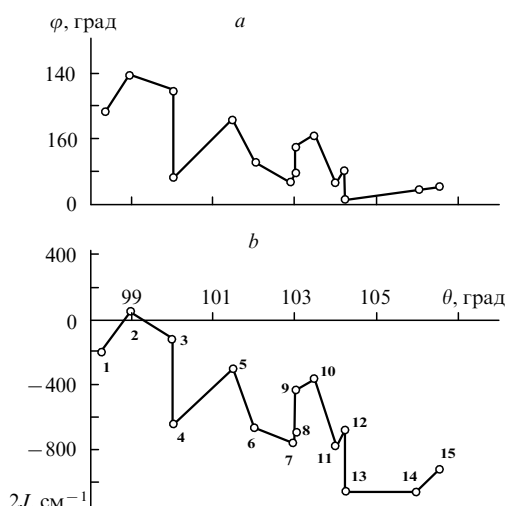


Рис. 8. Экспериментальные зависимости $\phi(\theta)$ (a) и $2J(\theta)$ (b) в биядерных комплексах меди(II) с мостиками OR.

Соединения: **1** — бис(*N*-пиколиноил-3-аминопропаноидоаква-медь(II)) (см.⁹⁰), **2** — бис(пиперидиний)[ди(μ-метоксис(2,4-динитрофенолято)купрат(II))] (см.⁹¹), **3** — тетраэзотиоцианатокупрат(II)-бис{μ-[2-(3-аминопропил)аминоэтанолато]-*N,N'*,μ-O}димедь(II)-тиоцианат (см.⁹²), **4** — $\text{Cu}_2(\text{fsa})_2\text{en} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (см.⁹³), **5** — (2-диэтил-аминоэтанолато)медь(II)тиоцианат (см.⁹⁴), **6** — ди-μ-(бензилоксо)-бис[2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дионат]медь(II)] (см.⁹⁵), **7** — ди-μ-метоксо-бис[2,4,6-трихлорфенолято(хинолин)медь(II)] (см.⁹⁶), **8** — бис(гептантрионато(2-))биспиридиндимедь(II) (см.⁹⁷), **9** — бис[*N,N*-бис(2-диэтиламиноэтил)-2-гидроксиэтиламино-O]димедь(II)-диперхлорат (см.⁹⁸), **10** — бис[3-(*N,N*-диметил)аминопропил-2-гидроксиэтиламино-O]диметаноладимедь(II)диперхлорат (см.⁹⁹), **11** — бис[*N*-(3-гидроксипропил)(пиррол-2-ил)метилидениминато]димедь(II) (см.¹⁰⁰), **12** — (2-дипропиламиноэтанолато)медь(II)изоцианат (см.¹⁰¹), **13** — [2-гидрокси-*N*-(3-гидроксипропил)-α-метилбензилидениминато]медь(II) (см.¹⁰²), **14** — [2-гидрокси-*N*-(3-гидроксипропил)-5-нитробензилидениминато]медь(II) (см.¹⁰²), **15** — (5-метил-7-оксо-4-азаокт-4-енолято)медь(II) (см.¹⁰³).

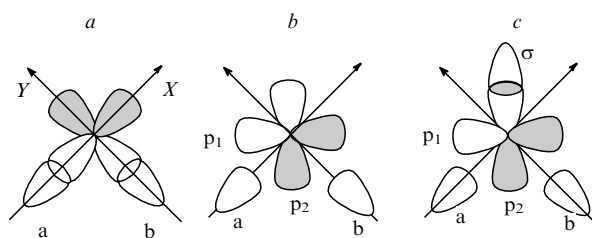


Рис. 9. Возможные схемы расположения орбиталей ионов металла (a), мостикового атома (b) и связанного с ним заместителя (проекция на плоскость XY) (c).

направленные на мостиковый лиганд; p_1, p_2 — плоскостные p -орбитали кислородного мостика, p_3 (не изображена) — орбиталь p_z ; σ — σ -орбиталь атома углерода. В матрице эффективного гамильтониана (35), построенного в базисе орбиталей атомов меди $|a\rangle$ и $|b\rangle$, в силу симметрии $h_{aa} = h_{bb}$ и $\Delta = 2h_{ab}$. Чтобы учесть второй кислородный мостик, это значение нужно удвоить. Наконец, согласно (34),

$$-2J^{\text{af}} = \frac{\Delta^2}{2K_{ab}}.$$

Таким образом, чтобы выявить закономерности изменения значений $-2J^{\text{af}}$, достаточно проанализировать величину h_{ab} .

Используя формулы (35), (36) и рис. 7 и 9,с, нетрудно показать, что

$$h_{ab} = A \cos \theta + A \frac{x}{1-x} \cos^2 \phi \cdot \cos^2 \frac{\theta}{2}. \quad (37)$$

Здесь

$$A = \frac{H_p^2 (\langle d|p \rangle^*)^2}{H_d - H_p},$$

$$x = \frac{(H_d - H_p - H_\sigma)^2 (\langle p|\sigma \rangle^*)^2}{(H_d - H_p)(H_d - H_\sigma)};$$

$\langle d|p \rangle^*$ и $\langle p|\sigma \rangle^*$ — радиальные части интегралов перекрывания $\text{Cu}-\text{O}$ и $\text{O}-\text{C}$.

В интересующем нас случае сильного $\text{O}-\text{C}$ -взаимодействия $|x| \gg 1$, так что

$$h_{ab} \approx A (\cos \theta - \cos^2 \phi \cdot \cos^2 \frac{\theta}{2}). \quad (38)$$

Кроме того, $\theta \approx 90^\circ$. Тогда

$$h_{ab} \approx A \cos^2 \phi \cdot \cos^2 \frac{\theta}{2}$$

и

$$-2J^{\text{af}} \approx \cos^4 \phi \cdot \cos^4 \frac{\theta}{2}. \quad (39)$$

Эти формулы показывают сильную зависимость обмена от углов $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ и $\text{O}-\text{O}-\text{C}$. В реальных комплексах в силу стерических затруднений вариации углов θ невелики (см. рис. 7). Поэтому значения $2J^{\text{af}}$, а следовательно, и

$$-2J = -2J^{\text{f}} - 2J^{\text{af}},$$

должны в основном определяться углами $\text{O}-\text{O}-\text{C}$, которые могут изменяться в широких пределах (от 180° до 90°). При этом смещение связи $\text{O}-\text{C}$ к плоскости Cu_2O_2 способствует сильному антиферромагнетизму, так как $\phi \approx 180^\circ$ соответствует максимуму J^{af} . Выход связи $\text{O}-\text{C}$ из плоскости Cu_2O_2 , наоборот, приводит к резкому уменьшению $-2J^{\text{af}}$ и, в конечном счете, к ферромагнетизму. Корреляции экспериментальных зависимостей, представленных на рис. 8, полностью согласуются с этими выводами. Тот факт, что $-2J < 0$ уже при $\phi \approx 140^\circ$ можно объяснить очень сильной зависимостью $-2J^{\text{af}}$ от ϕ .

Полученный результат имеет простой физический смысл. Рис. 9,а иллюстрирует обмен на 90° через одноатомный мостик; рис. 9,б отличается лишь преобразованием орбиталей p_x, p_y на эквивалентные p_1, p_2 и соответствует тому же 90° -градусному ферромагнитному обмену. Это легко понять, если обратить внимание на то, что орбиталь $d_a - d_b$ взаимодействует с p_1 точно так же, как орбиталь $d_a + d_b$ с p_2 . Поэтому $\Delta = 0$, и результирующим является ферромагнетизм. Теперь рассмотрим рис. 9,с, на котором учтена связь $\text{O}-\text{C}$. В этом случае орбитали $|p_2\rangle$ и $|\sigma\rangle$ образуют сильно связывающую и сильно разрыхляющую комбинации, практически не взаимодействующие с орбиталями металла. Таким образом, остается лишь перекрывание $d_a - d_b$ с орбиталью p_1 , которое является сильным во всем интервале изменения углов θ , кроме нефизичной области $\theta \approx 0^\circ$. Следовательно, $\Delta \neq 0$, что и обеспечивает антиферромагнетизм всех комплексов с $\phi \approx 180^\circ$. При $\phi \approx 90^\circ$ перекрывание плоскостных p -орбиталей атома кислорода с σ -орбиталью атома углерода исчезает. Геометрия обмена в этом случае отвечает взаимодействию через одноатомный мостик, которое при $\theta \approx 90^\circ$ ферромагнитно (рис. 9,а, б). В работе⁸⁶ экспериментальные данные для некоторых алколюлятов и родственных им кубанов удалось описать и количественно.

Согласно уравнению (34) антиферромагнитный вклад типа (39) присутствует не только в комплексах меди(II), но и

в любых других соединениях, которые содержат неспаренные электроны на орбиталях $|x^2 - y^2\rangle$ и имеют структуру рассматриваемого типа (см. рис. 7). Кроме того, вместо мостиков OR могут фигурировать и другие $\mu_{1,1}$ -координированные лиганды XX' с прочными связями $X-X'$. Поэтому для аналогичных комплексов Ni(II), Mn(II), Mn(III), Fe(II), Fe(III), Co(II) следует ожидать проявления антиферромагнетизма при $\varphi \approx 180^\circ$ и ферромагнетизма при $\varphi \approx 90^\circ$. В работах^{16,20} рассмотрены многочисленные примеры, подтверждающие справедливость этого вывода.

Общие формулы (37) и (38) правильно воспроизводят предельные переходы к одноатомным лигандам ($x = 0$), а также к углу $\theta = 180^\circ$, когда зависимость $-2J$ от положения и самого факта наличия заместителя исчезает. В случае слабых взаимодействий $X-X'$ ($|x| \ll 1$) она предсказывает сдвиг точки минимума $-2J^{af}$ (максимума ферромагнетизма) от $\theta \approx 90^\circ$. Качественно такой сдвиг можно легко объяснить с помощью рис. 9, *b, c*. Действительно, на рис. 9, *b* лепестки орбиталей p_1 , p_2 имеют одинаковую амплитуду. Это обеспечивает $\Delta = 0$, а следовательно, и $-J^{af} = 0$ при $\theta = 90^\circ$. Взаимодействие $|p_2\rangle - |s\rangle$ (рис. 9, *c*) изменяет амплитуду и энергию орбитали p_2 . Поэтому, чтобы снова получить $-2J^{af} = 0$, нужно несколько изменить угол θ . Разумеется, этого можно достичь, если орбиталь p_2 полностью не подавляется при сильном взаимодействии $|p_2\rangle - |s\rangle$. Данный результат также согласуется с результатами экспериментов.¹⁰⁴

Формулы (37), (38) описывают и более тонкие эффекты. Так, в работе¹⁰⁵ на их основе объяснена линейная зависимость $-2J(\theta)$ в димерных комплексах меди(II) с мостиками OH. Для этого потребовалось учесть корреляцию углов θ и φ , которую действительно наблюдали. Несколько более сложная теория¹⁰⁶ позволила объяснить причины качественно различного характера зависимостей $-2J(\theta)$ в димерных фрагментах комплексов хрома(III) с мостиками O и OH, а также дать им количественное описание. Наконец, простая физическая природа рассмотренных явлений способствовала пониманию магнитных свойств комплексов с более сложными лигандами.

6. Комплексы с мостиковыми лигандами N_3^-

В линейных лигандах N_3^- , как и в лигандах, например, типа OSN_3 , имеются прочные связи. Однако высокая симметрия N_3^- приводит к совершенно другой структуре уровней.

Орбитали p_y этого аниона приведены на рис. 10, *a*. Видно, что $MO \phi_y(s) \approx p_{y1} + p_{y3}$ образует прочные π -связи с орбиталью p_{y2} , а $\phi_y(as) \sim p_{y1} - p_{y3}$ остается несвязывающей и, следовательно, может принимать участие во взаимодействии с атомами металла. Вид этой орбитали приведен на рис. 10, *b*. Орбиталь $\phi_z(as)$, очевидно, имеет такой же вид. Орбитали p_x взаимодействуют не только между собой, но и с s -орбиталями, поэтому чтобы получить правильные МО анализа симметрии недостаточно. Однако результаты простого расчета расширенным методом Хюккеля⁸⁴ свидетельствуют, что из всех орбиталей этого типа лишь МО $\phi_x(s)$, изображенная на рис. 10, *c*, имеет энергию, близкую к энергии МО $\phi_{y,z}(as)$. Кроме того, амплитуды внешних лепестков всех трех функций $\phi_x(as)$, $\phi_z(as)$ и $\phi_y(s)$ близки.

Перейдем к интерпретации экспериментальных данных. Для мостиковых лигандов N_3^- возможны два способа координации. Один из них — $\mu_{1,3}$ - N_3 — изображен на рис. 11, *a*. На рис. 11, *b* приведена схема перекрывания орбиталей лиганда $\mu_{1,3}$ - N_3 с лепестками орбиталей $|x^2 - y^2\rangle$ двух атомов (*a* и *b*) меди(II). Видно, что комбинация $d^a - d^b$ эффективно взаимодействует и с функциями $\phi_y(as)$, и с функциями $\phi_x(s)$, а комбинация $d^a + d^b$ остается несвязывающей. Это должно

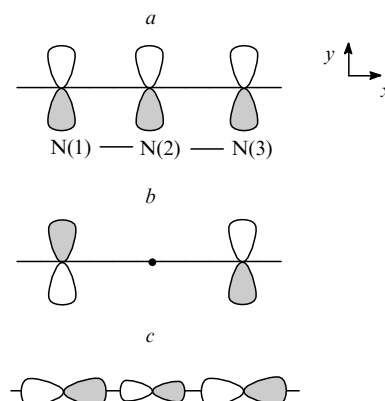


Рис. 10. Орбитали линейного лиганда N_3^- .

a — орбитали p_y , *b* — несвязывающая орбиталь $\phi_y(as)$, *c* — почти несвязывающая орбиталь $\phi_x(s)$.

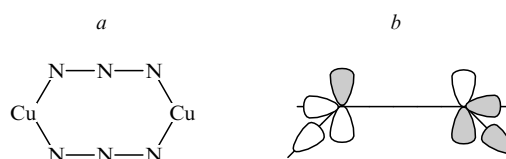


Рис. 11. Схема строения (*a*) и схема перекрывания орбиталей (*b*) в биядерных комплексах меди(II) с $\mu_{1,3}$ -мостиковыми лигандами N_3^- .

приводить к большому расщеплению $\Delta(x^2 - y^2)$ между ними и к сильному антиферромагнетизму (см. уравнение (34)).

Действительно, все известные комплексы меди(II) с рассматриваемой структурой почти диамагнитны (слабо парамагнитны).^{19, 107} Поскольку аналогичные комплексы никеля(II) и марганца(II) также содержат неспаренные электроны на орбиталях $|x^2 - y^2\rangle$, то и для них характерен сильный антиферромагнетизм.¹⁰⁸

Схема строения комплексов с мостиками $\mu_{1,1}$ - N_3 изображена на рис. 12, *a*; рис. 12, *b* иллюстрирует схему перекрывания орбиталей лиганда $\mu_{1,1}$ - N_3 с лепестками орбиталей $|x^2 - y^2\rangle$ двух атомов (*a* и *b*) меди(II). Внешне эта схема похожа на схему перекрывания с одноатомным лигандом, представленную на рис. 9, *b*. Они близки и по существу, так как выше было показано, что энергии и амплитуды орбиталей $\phi_x(as)$ и $\phi_y(s)$ близки. Следовательно, для комплексов меди(II) с мостиками $\mu_{1,1}$ - N_3 при углах $Cu-N-Cu \approx 90^\circ$ следует ожидать проявления сильного ферромагнетизма, как и в комплексах с одноатомными лигандами.

В самом деле, все комплексы меди(II) такого типа ферромагнитны, если нет сильных искажений структуры, причем величина $-2J$ может достигать $\sim -200 \text{ см}^{-1}$ (см.^{74, 109}).

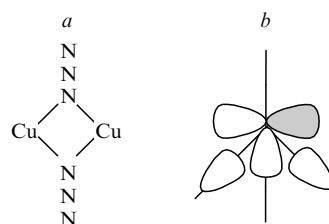


Рис. 12. Схема строения (*a*) и схема перекрывания орбиталей (*b*) в биядерных комплексах меди(II) с $\mu_{1,1}$ -мостиковыми лигандами N_3^- .

Ферромагнитны и аналогичные комплексы никеля(II),¹⁰⁸ поскольку они также содержат неспаренные электроны на орбиталях $|x^2 - y^2\rangle$. Кроме того, в комплексах никеля(II) неспаренные электроны есть и на орбиталях $|z^2\rangle$, для которых при $\theta \approx 90^\circ$ условия перекрывания с плоскостными орбиталями мостиковых лигандов примерно такие же, как для орбиталей $|x^2 - y^2\rangle$. Следует подчеркнуть, что кроме высокого спина основного состояния для рассматриваемых комплексов никеля(II) типичны большие по абсолютной величине значения параметра D ($-10 \div -20 \text{ см}^{-1}$, см.^{110–112}). Поэтому такие комплексы представляют особый интерес для дизайна молекулярных магнетиков.

Лиганд N_3^- потенциально является бисбидентатным (см. рис. 11, 12), поэтому с его помощью можно создавать многоядерные комплексы и даже многомерные структуры. К настоящему времени в этой области уже достигнут определенный прогресс.²⁶

Нетрудно убедиться, что в симметричной системе среди нечетного числа орбиталей лиганда всегда имеется несвязывающая орбиталь, которая может эффективно взаимодействовать с орбиталями атомов металла. Следовательно, такие лиганды весьма перспективны, если нужно получить сильный обмен при большом расстоянии металл–металл. Действительно, авторами работы¹¹³ синтезирован комплекс меди(II), в котором при расстоянии металл–металл $\sim 7.6 \text{ \AA}$ обменный параметр $-2J$ достигает значения 26 см^{-1} . Это на 4–5 порядков больше, чем предсказывает формула (29). Такой результат не удивителен, поскольку кратчайший путь обмена металл–металл представляет собой пятиатомную симметричную цепочку.¹¹³

в. Симбатная и антибатная координация

Согласно уравнению (35), увеличение числа одинаковых, симметрично координированных мостиковых лигандов должно приводить к увеличению расщепления Δ . В случае гетеролигандных комплексов ситуация может оказаться иной. Не прибегая к формулам для конкретных систем, поясним это на модельном примере.

На рис. 13,а,б представлены схемы взаимодействия мостиковых лигандов через s- и p-орбитали. Для обеих схем вклады мостиков в $\Delta(x^2 - y^2)$ симбатны, т.е. их действие взаимно усиливается:

$$\Delta_s \approx \Delta_{s1} + \Delta_{s2};$$

$$\Delta_p \approx \Delta_{p1} + \Delta_{p2}.$$

За счет разной симметрии s- и p-орбиталей на рис. 13,а выше расположены симметричные, а на рис. 13,б — антисимметричные комбинации. В обоих случаях должен проявляться сильный антиферромагнетизм, поскольку в уравнение (34) входит Δ^2 . Однако в гетеролигандном ком-

плексе (рис. 13,с) различие знаков Δ_s и Δ_p приводит к тому, что

$$|\Delta_{sp}| \approx |\Delta_{s1}| - |\Delta_{p2}|.$$

Следовательно, антибатность вкладов должна приводить к уменьшению Δ даже по сравнению с Δ_{s1} и Δ_{p2} . Именно эффектом антибатности вкладов можно объяснить неожиданно слабый антиферромагнетизм большого числа гетеролигандных комплексов (см., например,¹¹⁴).

В принципе, Δ_{sp} может достигать ~ 0 . Только этим можно объяснить ферромагнетизм низкосимметричных комплексов никеля(II), в которых атомы металла связаны одноатомными, трехатомными (OH_2) и многоатомными (например, OOCMe)^{115, 116} лигандами, имеющими разную узловую структуру σ -орбиталей.

г. Гетероциклические и другие сложные мостиковые лиганды

До сих пор мы рассматривали комплексы с относительно простыми лигандами, орбитальная структура которых очевидна. В сложных лигандах ориентация лепестков орбиталей может быть разнообразной, и простые формулы для угловой зависимости сверхобмена утрачивают смысл.

Так, в работе¹¹⁷ с помощью расширенного метода Хюккеля⁸⁴ показано, что в биядерных комплексах меди(II) с имидазолом (рис. 14,а) наибольший вклад в обмен вносят симметричная и антисимметричная орбитали лиганда (рис. 14,б). При этом максимум ферромагнетизма должен наблюдаться при значении угла $\text{Cu}-\text{N}-\text{N} \approx 158^\circ$ (см.¹¹⁷), что примерно соответствует положению биссектрис углов между лепестками симметричных и антисимметричных орбиталей лиганда. Это неудивительно, поскольку амплитуды и энергии данных орбиталей близки.

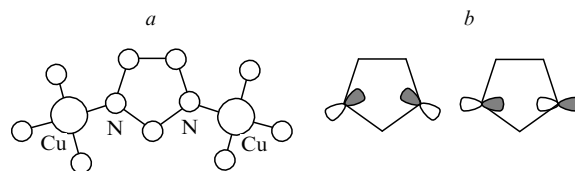


Рис. 14. Схема строения биядерных комплексов меди(II) с имидазольным мостиковым лигандом (а) и орбитали этого лиганда, эффективно взаимодействующие с орбиталями неспаренных электронов (б).

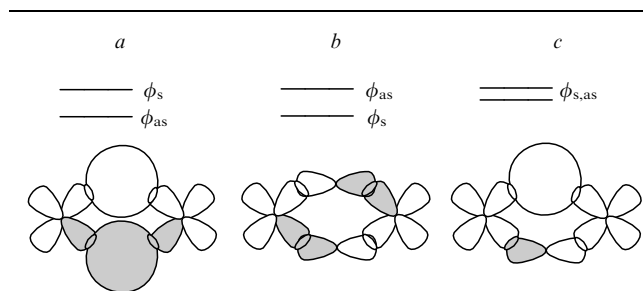


Рис. 13. Схемы симбатной (а, б) и антибатной (с) координации мостиковых лигандов.

Формула (35) позволяет учесть вклады таких и даже более сложных лигандов путем простого обращения матриц $||U^{-1}||$ (см. (36)). Это дает возможность получить результат в аналитическом виде, что очень удобно для выявления различных закономерностей. Однако в случае многоатомных низкосимметричных лигандов результатом обращения будут сложные многопараметрические формулы, которые с трудом поддаются анализу. Поэтому для комплексов с такими лигандами, по-видимому, оптимален компромиссный подход, в соответствии с которым электронное строение лиганда рассчитывают методами квантовой химии, а затем результат подставляют в формулу (35).

3. Модель каналов

В случае многоэлектронных атомов металла значение $-2J$ определяется суммой вкладов по всем парам полузаполненных орбиталей (см. уравнение (34)). Это сильно затрудняет анализ и/или предсказание закономерностей проявления обменных взаимодействий, особенно если не удастся выде-

лить доминирующий вклад. Модель каналов, предложенная в работе ¹¹⁸, позволяет преодолеть эти трудности.

Сокращенно формулу (34) можно представить в следующем виде:

$$-2J = \sum_{ij} \frac{-2J_{ij}}{4S_a S_b} = \frac{-2J_{\Sigma}}{4S_a S_b}. \quad (40)$$

Из уравнения (34) видно, что величины $-2J_{ij}$ не зависят от степеней заполнения орбиталей, отличных от $|i\rangle$ и $|j\rangle$. Следовательно, пары одноэлектронных орбиталей центров а и б образуют выделенные каналы обмена. Делитель $4S_a S_b$ представляет собой число таких каналов. В рядах изоструктурных соединений, включающих парамагнитные ионы металлов одного периода в состояниях с близкими степенями окисления, вариации числа электронов не должны вызывать существенных изменений параметров электронного строения, входящих в уравнение (34). Это дает основание ввести предположение о переносимости вкладов по обменным каналам в рядах изоструктурных систем. Свойство переносимости позволяет «откалибровать» параметры $-2J_{ij}$ по известным экспериментальным данным и использовать их для предсказания магнитных свойств других систем, принадлежащих к данному изоструктурному ряду.

Перепишем выражение (40) в виде

$$-2J_{\Sigma} = \sum_{ij} (-2J_{ij}) = -2J \cdot 4S_a S_b. \quad (41)$$

Величина $-2J_{\Sigma}$ не зависит от спинового множителя, а определяется только вкладами по каналам обмена. Поэтому по физическому смыслу — это энергия обмена, и ее удобно использовать для анализа изменений в механизмах обменных взаимодействий при замене парамагнитных ионов. ¹¹⁹

Рассмотрим конкретные примеры биядерных карбоксилатов $[LM(COOR)_2]_2$ с $M = Ti^{3+}, V^{3+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}$ и Cu^{2+} (для $M = Ti^{3+}$ и V^{3+} использовали только $L = Cr$). ^{120–123} Эти комплексы имеют жесткую структуру типа структуры моногидрата ацетата меди (рис. 15) и проявляют сильный антиферромагнетизм, обусловленный косвенным обменом через ОС(О)-мостики.

В табл. 1 приведены полузаполненные орбитали, значения $-2J$, усредненные по большому числу соединений с различными R и L, а также значения $-2J_{\Sigma}$.

С учетом максимума перекрытия ясно, что наиболее эффективные каналы взаимодействия обусловлены сверхобменом через ОС(О)-мостики между σ -орбиталями ($d_{x^2-y^2}$, $-2J_{vv}$) и π -орбиталями (d_{xy} , $-2J_{\xi\xi}$).

Нетрудно убедиться, что сильные изменения $-2J$ при переходе от одного металла к другому можно объяснить на основе модели каналов.

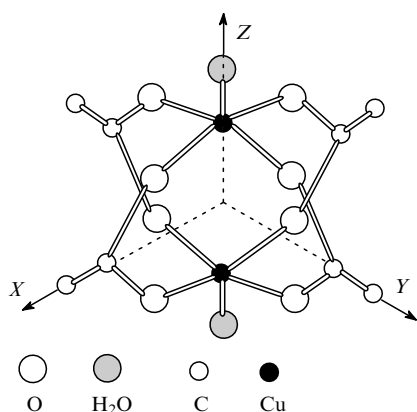


Рис. 15. Структура моногидрата ацетата меди(II).

Таблица 1. Магнитные параметры для комплексов биядерных карбоксилатов.

Ион	Полузаполненные орбитали	$-2J, \text{см}^{-1}$	$-2J_{\Sigma}, \text{см}^{-1}$
Ti^{3+}	d_{xy}	1000 ± 200	1000 ± 200
V^{3+}	d_{xy}, d_{z^2}	280 ± 40	1120 ± 150
Mn^{2+}	$d_{xy}, d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, d_{xz}, d_{yz}$	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

Действительно, в комплексах V^{3+} из четырех каналов $d_{xy}-d_{xy}$, $d_{xy}-d_{z^2}$, $d_{z^2}-d_{xy}$ и $d_{z^2}-d_{z^2}$ эффективен только канал $d_{xy}-d_{xy}$. В соответствии с уравнением (41), для них получаем

$$-2J_{\Sigma} = -2J(V^{3+}) \cdot 4 \cdot 1 \cdot 1 \approx -2J_{\xi\xi} \approx -2J(Ti^{3+}) = 1000 \text{ см}^{-1},$$

что хорошо согласуется с экспериментальными данными. Аналогично, для димеров Ni^{2+}

$$-2J_{\Sigma} \approx -2J_{\xi\xi} - 2J_{vv} \approx -2J(Ti^{3+}) - 2J(Cu^{2+}) \approx 1300 \text{ см}^{-1},$$

что с точностью до погрешности измерения совпадает с экспериментом. В случае комплексов марганца(II) согласие несколько хуже из-за пренебрежения небольшими перекрестными ферромагнитными вкладами $-2J_{ij}^f$, число которых равно 20.

В работах ^{124–127} можно найти много других примеров. Авторами исследований ^{125–127} на основе модели каналов с высокой точностью оценены значения $-2J$ для 10 систем при помощи всего лишь трех калибровочных параметров.

4. Антиферромагнетики со связями металл–металл

До недавнего времени считалось, что соединения со связями металл–металл могут проявлять только тривиальные магнитные свойства — диамагнетизм при четном числе электронов или парамагнетизм при их нечетном числе (см. статью ¹²⁸ и приведенную в ней библиографию). Однако синтезированные и исследованные ^{129–131} циклопентадиенилхалькогенаты хрома(III) (рис. 16), с одной стороны, имели напряженную структуру, свидетельствующую о наличии связи металл–металл, а с другой, — проявляли антиферромагнетизм, который характеризовался значением $-2J$ порядка 400 см^{-1} , типичным для систем с обменом через лиганды.

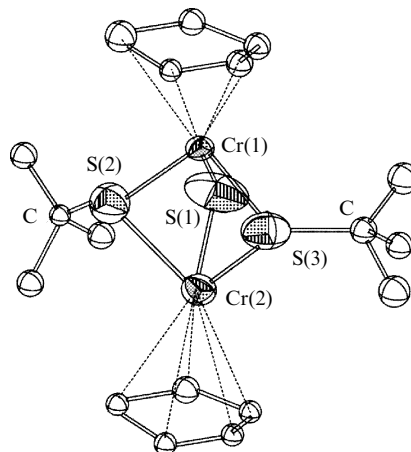


Рис. 16. Структура $(\pi-C_5H_5)_2Cr_2(\mu-S)(\mu-SCMe_3)_2$. ¹²⁹

С использованием модели каналов можно выявить условия реализации и этого класса магнетиков. Действительно, чтобы в антиферромагнитном комплексе проявлялась температурная зависимость магнитного момента, при не слишком высоких температурах должно заселяться по крайней мере первое возбужденное состояние. Это приводит к условию

$$-2J = \frac{-2J_{\Sigma}}{4S_a S_b} < 1000 \text{ см}^{-1}, \quad (42)$$

т.е. $-2J < 1000 \cdot 4S_a S_b$. Отсюда следует, что большая величина $-2J_{\Sigma}$, обусловленная связью металл–металл, не обязательно приводит к диамагнетизму, если произведение $4S_a S_b$ достаточно велико. Для рассматриваемых комплексов хрома(III) с $S_i = 3/2$ это условие выполняется.

С помощью данного подхода в ряду двойных хлоридов AMCl_3 были выявлены соединения со связью металл–металл.¹³²

Вместе с тем, если имеются серьезные основания считать, что преобладающий вклад в обмен обусловлен образованием связи металл–металл $d_{\eta}^a - d_{\eta}^b$, то в выражении (34) наибольший вклад будет вносить второе слагаемое. Поэтому для разности энергий разрыхляющей и связывающей молекулярных орбиталей $\Delta(\eta)$ справедливо выражение¹³³

$$\Delta(\eta) \approx \sqrt{-2J \cdot 4S_a S_b \cdot 2K_{ab}}. \quad (43)$$

Эта величина является естественной мерой энергии связи, которую легко оценить, поскольку в формулу (43) входят известные или легко измеряемые величины. Следует подчеркнуть, что при попытке выявить слабые связи металл–металл другими экспериментальными или теоретическими методами исследователи сталкиваются с большими трудностями.

IV. Дизайн молекулярных магнетиков

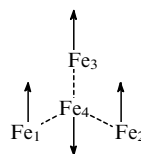
Термин «дизайн молекулярных магнетиков» был введен для обозначения целенаправленного синтеза и исследования соединений, построенных из молекулярных блоков и содержащих взаимодействующие неспаренные электроны. Это чрезвычайно обширная область. В рамках данного обзора под молекулярными магнетиками мы будем понимать полиядерные комплексы, которые имеют высокие спины нижних уровней и, следовательно, высокие магнитные моменты. Это сближает молекулярные магнетики с традиционными магнитными материалами.

Выше было отмечено, что высокие магнитные моменты, обусловленные ферромагнетизмом, можно ожидать при специфической геометрии мостиковых групп, разной симметрии магнитных орбиталей и смешанной валентности металла-комплексобразователя. Однако первые две возможности трудно реализовать предсказуемым образом, а системы со смешанной валентностью, кроме того, имеют сильную тенденцию к переходу в гетеровалентные слабо ферромагнитные комплексы. В то же время условия реализации сильного антиферромагнетизма гораздо проще. На этом часто и основаны различные методы достижения высоких магнитных моментов.

1. Тетраядерные комплексы

В качестве характерного примера тетраядерного комплекса рассмотрим комплекс трехвалентного железа (Fe_4^{III}), полученный и исследованный авторами работ^{64, 134}. Структура этого комплекса схематично представлена на рис. 1, б. Взаимодействия центрального и периферийных атомов железа реализуются через пары метоксильных мостиков и имеют антиферромагнитный характер, $-2J_{1234} = 21.1 \text{ см}^{-1}$.

Однако это не приводит к диамагнетизму; основное состояние имеет спин $S = 5$. В справедливости этого, на первый взгляд, неожиданного результата, нетрудно убедиться с помощью формулы (21), если в нее подставить $S_i = 5/2$ и $-2J_{1234} > 0$ ($-2J_{123} \sim 0$). Однако такому результату можно дать и простое качественное обоснование. Действительно, антиферромагнитное взаимодействие центрального атома железа с периферийными атомами приводит к тому, что спины последних ориентируются антипараллельно спинам центрального атома и, следовательно, параллельно друг другу.



Таким образом, $S = 3 \cdot 5/2 - 5/2 = 5$. Рассматриваемый кластер имеет довольно большое значение параметра D (-0.2 см^{-1}). Поэтому комплекс проявляет эффект магнитной памяти (см. раздел II.4.6). Однако вследствие относительно малых значений S и $|D|$ этот эффект наблюдается только при $T \leq 1 \text{ К}$.¹³⁴

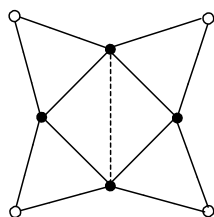
В работах^{135–137} исследованы магнитные свойства целой серии комплексов с центральным ядром $[\text{Mn}_4(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-X})]^{6+}$ со структурой типа искаженного кубана, которая, в общем, близка к изображенной на рис. 1, б. Поскольку атомы магнитного ядра $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}_3^{\text{III}}$ имеют разные степени окисления, то антиферромагнитный обмен $\text{Mn}(\text{IV})\text{--Mn}(\text{III})$ приводит к $S = 9/2$ и ориентации спинов, как в случае комплекса Fe_4^{III} . Во всех комплексах этого типа $D < 0$ (а именно $-0.3 \div -0.5 \text{ см}^{-1}$), поэтому, как и Fe_4^{III} , при $T \leq 1 \text{ К}$ они проявляют эффект магнитной памяти.

В комплексе $\text{Mn}_2^{\text{II}}\text{Mn}_2^{\text{III}}$ со структурой типа «бабочки» центральные ионы марганца(III) связаны двумя атомами кислорода метанольных групп, а их взаимодействие с концевыми атомами марганца(II) осуществляется через такие же кислородные и бидентатные ацетатные мостики. Все обменные взаимодействия $\text{Mn} - \text{Mn}$ ферромагнитны,¹³⁸ поэтому $S = 9$. В сочетании со значением параметра D , равным -0.32 см^{-1} , это приводит к относительно высокой энергии активации релаксации намагниченности $\sim 12 \text{ см}^{-1}$. В дегидратированной форме $\text{Mn}_2^{\text{II}}\text{Mn}_2^{\text{III}}$ из-за влияния антиферромагнитного обмена через молекулы растворителя значение S уменьшается до 8, анизотропный обмен также слабее ($D \approx -0.25 \text{ см}^{-1}$), и активационный барьер снижается.

Для аналогичного комплекса V_4^{III} величины $-2J_{12}$ и $-2J_{13}$ соответственно равны -31.2 и 27.5 см^{-1} (см.¹³⁹). Конкуренция ферро- и антиферромагнитного обмена приводит к тому, что $S = 3$ становится меньше суммы спинов $S_{\text{max}} = 4$. Поэтому барьер активации не превышает 1.5 см^{-1} . Аналоги рассматриваемого комплекса ванадия — комплексы Cr_4^{III} , Mn_4^{III} и Fe_4^{III} также имеют низкие спины основных состояний.¹³⁹

2. Комплекс Fe8

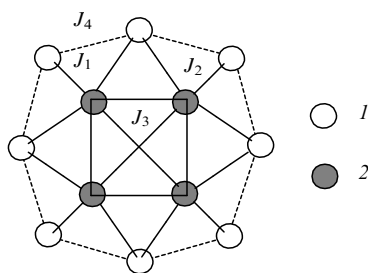
Комплекс железа(III) с центральным ядром $[\text{Fe}_8(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-OH})_{12}]^{8+}$ (см.¹⁴⁰), который обычно обозначают как Fe_8 , имеет симметрию D_2 (рис. 17). Поэтому полную матрицу секулярного детерминанта размерностью 1679616 удается разбить на блоки размерностью ≤ 4170 (см. раздел II.3.6). Это позволило авторам работы⁴⁰ выполнить точные численные расчеты магнитной восприимчивости и провести оценки обменных параметров. В комплексе Fe_8 все взаимодействия антиферромагнитны, тем не менее основное состояние имеет

Рис. 17. Схема строения комплекса Fe_8 .

спин $S = 9$. Параметр анизотропного обмена D составляет -0.19 см^{-1} (см.^{141, 142}), поэтому при $T \leq 1 \text{ К}$ комплекс проявляет отчетливый гистерезис намагниченности, а активационный барьер релаксации намагниченности достигает весьма значительной величины ($\sim 17 \text{ см}^{-1}$, см.⁴⁰).

3. Комплексы Mn_{12}

Типичным представителем комплексов Mn_{12} является $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2 \text{ MeCOOH} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ ($\text{R} = \text{Me}$).¹⁴³ Он имеет тетрагональную структуру (рис. 18). Даже полный учет симметрии не позволяет разбить 10^8 базисных состояний на блоки приемлемого размера для расчета на ЭВМ. Однако в работе¹⁴⁴ на основе сопоставления рассчитанных положений нескольких нижних уровней с экспериментальными получены оценки обменных параметров, которые приведены в подписи к рис. 18. Данный комплекс имеет $S = 10$ и $D = -0.4 \text{ см}^{-1}$, поэтому активационный барьер для релаксации намагниченности достигает 49 см^{-1} (см.^{145, 146}). По сравнению с симметрией комплекса Fe_8 , симметрия C_4 комплекса Mn_{12} выше, так что вклад параметров анизотропного обмена типа $C(S_+^4 + S_-^4)$ существенно меньше. Именно под действием этих операторов переходы $|S, M\rangle \rightarrow |S', M'\rangle$ становятся разрешенными, поэтому неудивительно, что при 2 К намагниченность Mn_{12} сохраняется в течение нескольких месяцев.¹⁴⁷

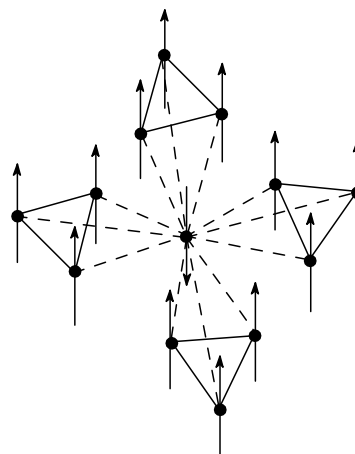
Рис. 18. Схема строения комплексов Mn_{12} .

1 — атомы Mn(III) со спином 2; 2 — атомы Mn(IV) со спином $3/2$. Обменные параметры: $-2J_1 = 150 \text{ см}^{-1}$, $-2J_2 \approx -2J_3 = 60 \text{ см}^{-1}$, $-2J_4 = -45 \text{ см}^{-1}$.

Внешнесферные лиганды в общем случае слабо влияют на магнитные свойства комплексов Mn_{12} . Однако замещение бидентатных мостиковых лигандов O_2CMe на O_2CEt приводит к уменьшению S до 9, а одноэлектронное восстановление ацетата сопровождается превращением $\text{Mn}_8^{\text{III}}\text{Mn}_4^{\text{IV}}$ в $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}_7^{\text{III}}\text{Mn}_4^{\text{IV}}$ и увеличением S до $19/2$.¹⁴⁸ Эти и целый ряд других замещенных комплексов также проявляют эффекты медленной релаксации намагниченности.¹⁴⁹

4. Комплекс Fe_{13}

В работе¹⁵⁰ описан первый 13-ядерный комплекс трехвалентного железа $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N}^+)_5[\text{Fe}_{13}(\mu_4\text{-O})_4(\mu_2\text{-OMe})_{12}\text{F}_{24}]\text{MeOH} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$. Его структуру можно представить как четыре треугольные субъединицы $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-OMe})_3]$, связанные с центральной тетраэдрической группировкой FeO_4 одноатомными кислородными мостиками. Схема строения этого комплекса представлена на рис. 19. Четыре треугольные субъединицы можно считать невзаимодействующими, если пренебречь слабым обменом через фторные мостики. Тогда для данного комплекса применимы условия теоремы, приведенной в разделе II.3.а. Это дает возможность аналитически рассчитать энергии всех $\sim 1.3 \cdot 10^{10}$ спиновых уровней системы и построить теоретические кривые температурной зависимости магнитной восприимчивости. Интерпретация экспериментальных данных (полученных в интервале температур $2-300 \text{ К}$) в рамках этой теории показала, что взаимодействия внутри треугольных субъединиц и с центральным атомом железа описываются обменными параметрами $-2J_{12} = 30 \text{ см}^{-1}$ и $-2J_{13} = 43 \text{ см}^{-1}$ соответственно.¹⁵¹ Несмотря на антиферромагнетизм всех взаимодействий, основное состояние имеет спин. Высокий спин основного состояния обусловлен взаимодействием центрального и периферийных атомов, которое стремится выстроить спины последних параллельно друг другу (см. рис. 19). В отличие от комплекса Fe_4 , в соединении Fe_{13} из-за наличия конкурирующих взаимодействий внутри треугольных субъединиц максимально возможный спин $S_{\text{max}} = 12 \cdot 5/2 - 5/2 = 55/2$ не достигается. Однако расчеты показали, что с увеличением отношения J_{13}/J_{12} с ~ 0.7 до ~ 1 спин основного состояния может возрасти до $31/2$ и более. Практически этого можно достичь, например, путем замещения мостиковых лигандов $\mu_4\text{-O}$ на более электронодонорные.

Рис. 19. Схема строения комплекса Fe_{13} .

5. n-Ядерные комплексы с $n > 13$

В настоящее время проблема получения полиядерных комплексов с заданным числом магнитных атомов металла далека от решения. Однако методы синтеза таких комплексов активно развиваются. Так, авторами работы¹⁵² получены и исследованы кристаллы, содержащие чередующиеся комплексы трехвалентного железа $[\text{Fe}_{19}(\mu_3\text{-O})_6(\mu_3\text{-OH})_6(\mu_2\text{-OH})_8\text{L}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^+$ (Fe_{19}) и $[\text{Fe}_{17}(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_6(\mu_2\text{-OH})_{10}\text{L}_8(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{3+}$ (Fe_{17}), где $\text{H}_3\text{L} = \text{N}(\text{CHRCOOH})_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$, $\text{R} = \text{H}$. Оба комплекса имеют уплощенное компактное строе-

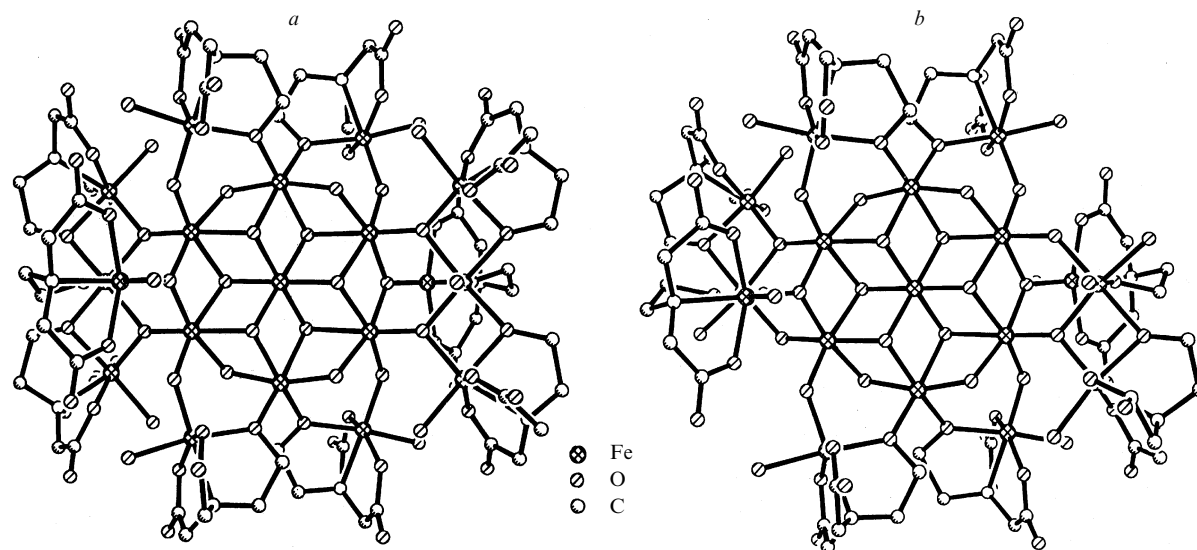


Рис. 20. Строение комплексов $[\text{Fe}_{19}(\mu_3\text{-O})_6(\mu_3\text{-OH})_6(\mu_2\text{-OH})_8(\text{L})_{10}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^+$ (a) и $[\text{Fe}_{17}(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_6(\mu_2\text{-OH})_{10}(\text{L})_8(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{3+}$ (b).

ние (рис. 20), так что их можно рассматривать как результат дальнейшего усложнения структур Fe_8 и Mn_{12} . Из экспериментальных данных следует, что по крайней мере один из двух комплексов имеет спин основного состояния $S = 33/2$. Авторами работы¹⁵³ были получены индивидуальные комплексы Fe_{19} с $\text{R} = \text{Et}$ и Me . Для первого $S = 31/1 - 33/2$, а для второго $S = 33/2$. В настоящее время — это комплексы с наивысшими спинами основного состояния. Однако эффекты магнитной памяти в них проявляются слабо, поскольку, например, для комплекса с $\text{R} = \text{Me}$ значение D составляет всего лишь -0.035 см^{-1} .

Достижение больших отрицательных значений параметра D , по-видимому, является общей проблемой для систем, которые содержат только атомы металла в S -состояниях. В самом деле, для них одноионный вклад в D мал,⁶⁸ а обмен почти изотропен. Большим может быть только диполь-дипольный вклад, если все оси металл-металл почти параллельны. Ясно, что для компактных многоядерных молекул выполнение этого условия мало реально. По той же причине сильные эффекты магнитной памяти трудно ожидать и в высокоспиновых системах, содержащих органические радикалы.¹⁵⁴

Экспериментальные данные и их теоретическую интерпретацию для большого числа других многоядерных комплексов можно найти в работах^{22–25, 154}.

V. Заключение

Последние 50 лет характеризуются бурным развитием химии, кристаллохимии и магнетохимии обменных кластеров. Анализ экспериментальных данных для нескольких тысяч относительно простых комплексов позволил выявить и теоретически обосновать множество корреляций обменных параметров с характеристиками электронного и геометрического строения как отдельных фрагментов, так и молекул в целом. Это, в совокупности с прогрессом препаративных методик, составляет надежный фундамент для развития нового направления в координационной химии — дизайна молекулярных магнетиков. В отличие от коллоидной химии,¹⁵⁵ в координационной химии рассматривают полиядерные системы с $N \sim 10 - 20$ в виде кристаллических веществ, структурными элементами которых являются молекулы определенной формы, размера и ориентации. Следова-

тельно, такие системы обладают строго определенными физическими свойствами. Вместе с тем, если магнитные неорганические кристаллы обычно выращивают из высокотемпературных расплавов, то полиядерные комплексы можно получать из растворов при комнатной температуре. Это открывает очень широкие возможности для синтеза магнетиков с разнообразными составами, структурами и свойствами.^{156–158} В частности, в кристаллах полиядерных комплексов магнитными центрами могут быть не простые ионы металлов, а целые молекулярные и субмолекулярные единицы, которые сами по себе обладают нетривиальными магнитными свойствами.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Программ фундаментальных исследований Президиума РАН, Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 02-03-33075 и № 03-03-32517), а также гранта CNR (Italy).

Литература

1. J.H. Van Vleck. *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*. Oxford University Press, London, 1932
2. С.В. Вонсовский. *Магнетизм*. Наука, Москва, 1971
3. Я.Г. Дорфман. *Диамагнетизм и химическая связь*. Физматгиз, Москва, 1961
4. L. Mulay. In *Treatise on Analytical Chemistry*. Vol. 4. Wiley-Interscience, New York, 1963. P. 1751
5. F.E. Mabbs, D.J. Machin. *Magnetism and Transition Metal Complexes*. Chapman and Hall, London, 1973
6. M. Gerloch, R. Slade. *Ligand Field Parameters*. Cambridge University Press, Cambridge, 1973
7. M. Gerloch. *Magnetism and Ligand-Field Analysis*. Cambridge University Press, Cambridge, 1983
8. B. Bleaney, K.D. Bowers. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **214**, 451 (1952)
9. P.W. Anderson. *Magnetism*. Vol. 1. (Eds G.T. Rado, H. Suhl). Academic Press, New York, 1963. P. 25
10. Д. Гуденаф. *Магнетизм и химическая связь*. Металлургия, Москва, 1968
11. Р.Л. Мартин. *Взаимодействия металл-металл в парамагнитных кластерах. Физические методы исследования и свойства неорганических соединений*. Мир, Москва, 1970
12. R.L. Carlin, Van A.J. Duyneveldt. *Magnetic Properties of Transition Metal Compounds*. Springer-Verlag, New York, 1977

13. В.Т.Калинников, Ю.В.Ракитин. *Введение в магнетохимию. Метод статической магнитной восприимчивости в химии*. Наука, Москва, 1980
14. Б.С.Цукерблат, М.И.Белинский. *Магнетохимия и радиоспектроскопия обменных кластеров*. Штиинца, Кишинев, 1983
15. Magneto-Structural Correlations in Exchange Coupled Systems. Reidel, Dordrecht, 1985
16. Ю.В.Ракитин. *Магнитные свойства полиядерных комплексов переходных металлов. Сер. Строение молекул и химическая связь. Итоги науки и техники. Т.10*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1986
17. I.Pop, M.Andercut, I.Burda. *Mater. Lett.*, **17** (2), 79 (1993)
18. *Research Frontiers in Magneto-Chemistry*. (Ed. Ch.J.O'Connor). World Scientific Publishing, Singapore, 1993
19. O.Kahn. *Molecular Magnetism*. VCH, Weinheim, 1993
20. Ю.В.Ракитин, В.Т.Калинников. *Современная магнетохимия*. Наука, Санкт-Петербург, 1994
21. Ю.В.Ракитин, В.Т.Калинников. *Модель углового перекрытия в теории строения соединений переходных металлов*. Изд-во КНЦ РАН, Апатиты, 2000
22. *Magnetic Properties of Matter. New Developments and Magnetism's Applications*. (Eds L.Lanotee, F.Lucari, L.Pareti). World Scientific Publishing, Singapore, 1995
23. *Magnetism: A Supramolecular Function*. (Ed. O.Kahn). Kluwer Academic, Dordrecht, 1996
24. *Molecular Magnetism: From Molecular Assemblies to the Devices*. Kluwer Academic, Dordrecht, 1996
25. *Molecule-Based Magnetic Materials. Vol. 644. (ACS Symposium Series)*. American Chemical Society, Washington, DC, 1995
26. Э.Л.Нагаев. *Магнетики со сложными обменными взаимодействиями*. Наука, Москва, 1988
27. В.А.Губанов, А.И.Лихтенштейн, А.В.Постников. *Магнетизм и химическая связь в кристаллах*. Наука, Москва, 1985
28. P.Erdős. *J. Phys. Chem. Solids*, **27**, 1705 (1966)
29. A.P.Ginsberg, M.E.Lines. *Inorg. Chem.*, **11**, 2289 (1972)
30. Ю.В.Ракитин, В.М.Новоторцев, Г.М.Ларин, В.В.Зеленцов, В.Т.Калинников. *Журн. структ. химии*, **15**, 811 (1974)
31. В.В.Волков, Ю.В.Ракитин, О.Г.Эллерт, В.М.Новоторцев, В.Т.Калинников, В.И.Ольховский. *Журн. физ. химии*, **13**, 704 (1982)
32. Ю.В.Ракитин, В.М.Новоторцев, Г.М.Ларин, В.В.Зеленцов, В.Т.Калинников. *Журн. структ. химии*, **15**, 815 (1974)
33. В.В.Волков, Ю.В.Ракитин, В.Т.Калинников. *Коорд. химия*, **7**, 1627 (1981)
34. Ch.Christmas, J.B.Vinsent, H.-R.Chang, J.C.Huffman, G.Christou, D.N.Hendrickson. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 823 (1988)
35. Д.А.Варшавович, А.Н.Москалев, В.К.Херсонский. *Квантовая теория углового момента*. Наука, Ленинград, 1975
36. B.R.Judd. *Operator Technique in Atomic Spectroscopy*. McGraw-Hill, New York, 1963
37. И.И.Собельман. *Введение в теорию атомных спектров*. Наука, Москва, 1977
38. Yu.V.Rakitin, V.T.Kalinnikov, W.E.Hatfield. *Phys. Status Solidi B*, **81**, 379 (1977)
39. И.Г.Каплан. *Симметрия многоэлектронных систем*. Наука, Москва, 1969
40. C.Delfs, D.Gatteschi, L.Pardi, R.Sessoli, K.Wieghardt, D.Hanke. *Inorg. Chem.*, **32**, 3099 (1993)
41. W.H.Press, S.A.Teukolsky, W.T.Vetterling, B.P.Flannery. *Numerical Recipes in Fortran 77. Vol. 1*. Cambridge University Press, Cambridge, 1992
42. E.Dagotto. *Rev. Mod. Phys.*, **66**, 763 (1994)
43. J.C.Bonner, M.E.Fischer. *Phys. Rev. Sect. A*, **135**, 640 (1964)
44. Б.С.Цукерблат, А.В.Аблов, В.М.Новоторцев, В.Т.Калинников, В.В.Калмыков, М.И.Белинский. *Докл. АН СССР*, **210**, 1144 (1973)
45. S.Eggert, I.Afflek, M.Takahashi. *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 332 (1994)
46. A.Klümper. *Eur. Phys. J. B*, **5**, 677 (1998)
47. S.Lukyanov. *Nucl. Phys. B*, **522**, 533 (1998)
48. K.Takeda, T.Hamano, T.Kawae, M.Hidaka, M.Takahashi, S.Kawasaki, K.Mukai. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **64**, 2343 (1995)
49. S.Miyashita, Sh.Yamamoto. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **62**, 1459 (1993)
50. G.S.Rushbrooke, P.J.Wood. *Mol. Phys.*, **1**, 257 (1958)
51. G.R.Wagner, S.A.Friedberg. *Phys. Lett.*, **9**, 11 (1964)
52. D. C.Johnston, R.K.Kremer, M.Troyer, X.Wang, A.Klümper, S.L.Bud'ko, A.F.Panchula, P.C.Canfield. *Phys. Rev. B*, **61**, 9558 (2000)
53. C.Weng. Thesis. Carnegie-Mellon University, Pittsburgh, 1968
54. F.D.M.Haldane. *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 1153 (1983)
55. J.W.Hall, W.E.Marsh, R.R.Weller, W.E.Hatfield. *Inorg. Chem.*, **20**, 1033 (1981)
56. J.J.Borras-Almenar, E.Coronado, J.Curely, R.Georges, J.C.Gianduzzo. *Inorg. Chem.*, **33**, 5171 (1994)
57. J.J.Borras-Almenar, E.Coronado, J.Curely, R.Georges. *Inorg. Chem.*, **34**, 2699 (1995)
58. H.Nakano, M.Hagiwara, T.Chihara, M.Takahashi. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **66**, 2997 (1997)
59. J.C.Bonner, S.A.Firdberg, H.Kobayashi, D.L.Meier, H.W.J.Blöte. *Phys. Rev. B*, **27**, 248 (1983)
60. M.Drillon, E.Coronado, R.Georges, J.C.Gianduzzo, J.Curely. *Phys. Rev. B*, **40**, 10992 (1989)
61. S.Yamamoto. *Phys. Rev. B*, **59**, 1024 (1999)
62. A.Gleizes, M.Verdaguet. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 3727 (1984)
63. Yu.Pei, O.Kahn, J.Sletter, J.-P.Renard, R.Georges, J.-C.Gianduzzo, J.Curley, Q.Xu. *Inorg. Chem.*, **27**, 47 (1988)
64. A.Caneschi, D.Gatteschi, C.Sangregorio, R.Sessoli, L.Sorace, A.Cornia, M.A.Novak, C.Paulsen, W.Wernsdorfer. *J. Magn. Mater.*, **200**, 182 (1999)
65. И.Е.Дзялошинский. *Журн. эксперим. и теорет. физики*, **32**, 1547 (1957)
66. T.Moria. *Phys. Rev.*, **117**, 91 (1960)
67. B.S.Tsukerblat, B.Ya.Kuyavskaya, M.I.Belinskii, A.V.Ablov, V.M.Novotortsev, V.T.Kalinnikov. *Theor. Chim. Acta*, **38**, 131 (1975)
68. С.А.Альтшулер, Б.М.Козырев. *Электронный парамагнитный резонанс*. Наука, Москва, 1972
69. P.W.Anderson. *Phys. Rev.*, **115**, 2 (1959)
70. C.Boekema, F.van der Woude, G.A.Sawatzky. *Int. J. Magn.*, **3**, 341 (1972)
71. D.Bloch. *J. Phys. Chem. Solids*, **27**, 881 (1966)
72. L.J.de Jongh, R.Block. *Physica B*, **79**, 568 (1975)
73. K.Knox, R.G.Shulman. *Phys. Rev.*, **119**, 94 (1960)
74. E.Ruiz, J.Cano, S.Alvarez, P.Aleman. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 11122 (1998)
75. D.C.Johnston. *Phys. Rev. B*, **54**, 13009 (1996)
76. E.F.Bertaut, G.Bassi, G.Buisson. *J. Appl. Phys.*, **37**, 1038 (1966)
77. K.Motida, S.J.Miyahara. *Phys. Soc. Jpn.*, **28**, 1188 (1970)
78. A.S.Moskvin, N.S.Ovanesyan, V.A.Trutnov. *Hyperfine Interact.*, **1**, 265 (1975)
79. K.Motida. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **44**, 1498 (1978)
80. P.W.Anderson, H.Hasegawa. *Phys. Rev.*, **100**, 675 (1955)
81. A.Bencini, D.Gatteschi, L.Sacconi. *Inorg. Chem.*, **17**, 2670 (1978)
82. O.Kahn, J.Galy, Y.Journaux, J.Jaud, I.Morgenstern-Badarau. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2165 (1982)
83. А.Е.Ветров, Ю.В.Ракитин. *Коорд. химия*, **19**, 617 (1993)
84. P.J.Hay, J.C.Thibeault, R.Hoffman. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 4884 (1975)
85. Ю.В.Ракитин, А.Е.Ветров, В.Т.Калинников. *Коорд. химия*, **21**, 680 (1995)
86. Ю.В.Ракитин, В.В.Волков. *Коорд. химия*, **12**, 1325 (1986)
87. Ю.В.Ракитин, С.Г.Ходасевич, В.Т.Калинников. *Коорд. химия*, **23**, 3 (1997)
88. Ю.В.Ракитин, С.Г.Ходасевич, В.Т.Калинников. *Коорд. химия*, **23**, 13 (1997)
89. Р.Мак-Вини, Б.Сатклиф. *Квантовая механика молекул*. Мир, Москва, 1972
90. J.A.Bertrand, E.Fujita, P.G.Eller. *Inorg. Chem.*, **13**, 2067 (1974)
91. А.Л.Дворкин, Г.С.Матузенко, Ю.А.Симонов, М.А.Ямпольская, Н.В.Гэрбэлэу, Т.И.Малиновский. *Журн. неорг. химии*, **27**, 367 (1982)
92. K.Nieminen. *Acta Chem. Scand. A*, **35**, 753 (1981)
93. J.Galy, J.Jaud, O.Kahn, P.Tola. *Inorg. Chim. Acta*, **36**, 229 (1979)

94. L.Paiunen, K.Smolander. *Finn. Chem. Lett.*, (1), 99 (1974)
95. H.E.Le May Jr., D.J.Hodgson, P.Pruettiangkura, L.J.Theriot. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 781 (1979)
96. М.А.Ямпольская, Л.Л.Дворкин, Ю.Л.Симонов, В.К.Воронкова, Л.В.Мосина, Ю.В.Яблоков, К.И.Туртэ, А.В.Аблов, Т.И.Малиновский. *Журн. неорг. химии*, **25**, 174 (1980)
97. A.B.Blake, L.R.Fraser. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2554 (1974)
98. L.Banci, A.Bencini, P.Dapporto, A.Dei, D.Gatteschi. *Inorg. Chem.*, **19**, 3395 (1980)
99. N.Matsumoto, S.Kida, I.Ueda. *J. Coord. Chem.*, **9**, 3 (1979)
100. J.A.Bertrand, C.E.Kirkwood. *Inorg. Chim. Acta*, **6**, 248 (1972)
101. L.Merz, W.Haase. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **34**, 2128 (1978)
102. J.A.Davis, E.Sinn. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 165 (1976)
103. J.A.Bertrand, J.A.Kelley. *Inorg. Chim. Acta*, **4**, 203 (1970)
104. Ю.В.Ракитин, С.Г.Ходасевич, О.Р.Стародуб, В.Т.Калинников. *Коорд. химия*, **27**, 7 (2001)
105. В.В.Волков, Ю.В.Ракитин, В.Т.Калинников. *Коорд. химия*, **9**, 31 (1983)
106. Ю.В.Ракитин, В.В.Волков. *Коорд. химия*, **12**, 1509 (1986)
107. P.Chaudhuri, T.Weyhermüller, E.Bill, K.Wieghardt. *Inorg. Chim. Acta*, **252**, 195 (1996)
108. J.Ribas, A.Escuer, M.Monfort, R.Vicente, R.Cortes, L.Lexama, T.Rojó. *Coord. Chem. Rev.*, **193**, 1027 (1999)
109. A.Escuer, M.A.S.Góher, F.A.Mautner, R.Vicente. *Inorg. Chem.*, **39**, 2107 (2000)
110. T.Rojó, L.Lezama, R.Cortes, J.L.Mesa, M.I.Arriortua. *J. Magn. Magn. Mater.*, **83**, 519 (1990)
111. M.I.Arriortua, R.Cortes, L.Lezama, T.Rojó, X.Solans, N.Font-Bardia. *Inorg. Chim. Acta*, **174**, 263 (1990)
112. M.G.Barandika, R.Cortes, L.Lezama, M.K.Urtiaga, M.I.Arriortua, T.Rojó. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2971 (1999)
113. F.Tinti, M.Verdaguer, O.Kahn, J.-M.Savariault. *Inorg. Chem.*, **26**, 2380 (1987)
114. Y.Nishida, S.Kida. *Inorg. Chem.*, **27**, 447 (1988)
115. U.Turpeinen, R.Hämäläinen, J.Reedijk. *Polyhedron*, **6**, 1603 (1987)
116. В.М.Новоторцев, Ю.В.Ракитин, С.Е.Нефедов, И.Л.Еременко. *Изв. АН. Сер. хим.*, 437 (2000)
117. A.Bencini, C.Benelli, D.Gatteschi, C.Zanchini. *Inorg. Chem.*, **25**, 398 (1986)
118. Ю.В.Ракитин, М.В.Еремин, В.Т.Калинников. *Докл. АН СССР*, **233**, 327 (1977)
119. Yu.V.Rakitin, V.T.Kalinnikov, M.V.Eremin. *Theor. Chim. Acta*, **45**, 167 (1977)
120. В.Т.Калинников, В.В.Зеленцов, В.А.Колосов, Г.М.Ларин, В.М.Новоторцев, Ю.В.Ракитин, А.А.Жарких. *Журн. неорг. химии*, **19**, 1805 (1974)
121. V.T.Kalinnikov, A.A.Pasynskii, G.M.Larin. In *Proceedings of XVth International Conference on Coordination Chemistry*. Moscow, 1973. P.335
122. В.М.Новоторцев, Ю.В.Ракитин, А.А.Пасынский, В.Т.Калинников. *Докл. АН СССР*, **240**, 355 (1978)
123. Ю.В.Ракитин, В.М.Новоторцев, В.Т.Калинников, А.А.Пасынский, Г.М.Ларин, А.В.Филатов, Т.Ч.Идрисов. *Коорд. химия*, **3**, 807 (1977)
124. Ю.В.Ракитин, М.В.Еремин. *Журн. физ. химии*, **57**, 332 (1983)
125. M.V.Eremin, Yu.V.Rakitin. *Phys. Status Solidi B*, **80**, 579 (1977)
126. M.V.Eremin, Yu.V.Rakitin. *Phys. Status Solidi B*, **82**, 221 (1977)
127. M.V.Eremin, Yu.V.Rakitin. *Phys. Status Solidi B*, **85**, 783 (1978)
128. Ю.В.Ракитин, С.В.Крючков, А.И.Александров, А.Ф.Кузин, Н.В.Немцев, Б.Г.Ершов, В.И.Спицын. *Докл. АН СССР*, **269**, 1123 (1983)
129. A.A.Pasynskii, I.L.Eremenko, Yu.V.Rakitin, V.M.Novotortsev, V.T.Kalinnikov. *J. Organomet. Chem.*, **165**, 57 (1979)
130. A.A.Pasynskii, I.L.Eremenko, Yu.V.Rakitin, V.M.Novotortsev, V.T.Kalinnikov. *Inorg. Chim. Acta*, **39**, 91 (1980)
131. В.М.Новоторцев, О.Г.Эллерт, Ю.В.Ракитин, И.Л.Еременко, А.А.Пасынский, В.Т.Калинников. *Коорд. химия*, **9**, 12 (1983)
132. Ю.В.Ракитин, А.Е.Ветров, В.Т.Калинников. *Журн. неорг. химии*, **41**, 642 (1996)
133. Ю.В.Ракитин. *Коорд. химия*, **13**, 15 (1987)
134. A.L.Barra, A.Caneschi, A.Cornia, F.F.de Biani, D.Gatteschi, C.Sangregorio, R.Sessoli, L.Sorace. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 5302 (1999)
135. Sh.M.J.Aubin, M.W.Wemple, D.M.Adams, H.-L.Tsau, G.Christou, D.N.Hendrickson. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 7746 (1996)
136. H.J.Eppley, Sh.M.J.Aubin, M.W.Wemple, D.M.Adams, H.-L.Tsau, V.A.Grillo, S.L.Castro, Z.M.Sun, K.Folting, J.C.Huffman, D.N.Hendrickson, G.Christou. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **305**, 167 (1997)
137. Sh.M.J.Aubin, N.R.Dilley, L.Pardi, J.Krzystek, M.W.Wemple, L.C.Brunel, M.B.Maple, G.Christou, D.N.Hendrickson. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 4991 (1998)
138. J.Yoo, E.K.Brechin, A.Yamaguch, M.Nakano, J.C.Huffman, A.L.Maniero, L.C.Brunel, K.Awaga, H.Ishimoto, G.Christou, D.N.Hendrickson. *Inorg. Chem.*, **39**, 3615 (2000)
139. S.L.Castro, Z.Sun, C.M.Grant, J.C.Bollinger, D.N.Hendrickson, G.Christou. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 2365 (1998)
140. K.Wieghardt, K.Pohl, I.Jibril, G.Hutter. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **24**, 77 (1984)
141. A.L.Barra, P.Debrunner, D.Gatteschi, Ch.E.Schulz, R.Sessoli. *Europhys. Lett.*, **35**, 133 (1996)
142. E.del Barco, J.M.Hernandes, J.Tejada. *Phys. Rev. B*, **62**, 3018 (2000)
143. T.Lis. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **36**, 2042 (1980)
144. I.Rudra, S.Ramasesha, D.Sen. *Phys. Rev. B*, **64**, 014408 (2001)
145. M.A.Novak, R.Sessoli, A.Caneschi, D.Gatteschi. *J. Magn. Magn. Mater.*, **146**, 211 (1995)
146. A.L.Barra, D.Gatteschi, R.Sessoli. *Phys. Rev. B*, **56**, 8192 (1997)
147. Sh.M.J.Aubin, Z.Sun, I.A.Guzei, A.L.Rheingold, G.Christou, D.N.Hendrickson. *Chem. Commun.*, 2239 (1997)
148. H.J.Eppley, H.-L.Tsai, N.Devries, K.Folting, G.Christou, D.N.Hendrickson. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 301 (1995)
149. Sh.M.J.Aubin, S.Spagna, H.L.Eppley, R.E.Sager, K.Folting, G.Christou, D.N.Hendrickson. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **305**, 181 (1997)
150. A.Bino, M.Ardon, D.Lee, B.Spangler, S.J.Lippard. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 4578 (2002)
151. J.van Slageren Yu.V.Rakitin. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 4578 (2003)
152. A.K.Powell, S.L.Heath, D.Gatteschi, L.Pardi, R.Sessoli, G.Spina, F.Del Giallo, F.Pieralli. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 2491 (1995)
153. J.C.Goodwin, R.Sessoli, D.Gatteschi, W.Werndorfer, A.K.Powell, S.L.Heath. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1835 (2000)
154. *Molecular Magnetism. New Magnetic Materials*. (Eds K.Itoh, M.Kinoshida). Gordon and Breach, Tokyo, 2000
155. В.И.Ролдугин. *Успехи химии*, **69**, 899 (2000)
156. A.Caneshi, D.Gatteschi, P.Rey. *Prog. Inorg. Chem.*, **39**, 331 (1991)
157. В.В.Павлищук. *Теорет. и эксперим. химия*, **33**, 341 (1997)
158. В.И.Овчаренко, Р.З.Сагдеев. *Успехи химии*, **68**, 381 (1999)

MODERN MAGNETIC CHEMISTRY OF EXCHANGE CLUSTERS

V.T.Kalinnikov, Yu.V.Rakitin, V.M.Novotortsev

I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Raw Mineral Materials

Kola Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences

14, Ul. Fersmana, 184200 Apatity, Murmansk Region, Russian Federation, Fax +7(815)557–6425

N.S.Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences

31, Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)954–1279

The review considers the state-of-the-art of the studies into the magnetic chemistry of exchange clusters, polynuclear transition metal complexes in which unpaired electrons of separate centres are involved in magnetic exchange due to direct or indirect (*via* bridging ligands) interaction of their wave functions. The attention is focused of the theoretical models that can be used to interpret experimental data in terms of effective Hamiltonians and chemical bond theory and on molecular nanomagnets, which are complexes with a large number of magnetic atoms exhibiting unusual properties.

Bibliography — 158 references.

Received 23rd May 2003