

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМЕНИ А.В. НИКОЛАЕВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
МИНОБРНАУКИ РОССИИ**

На правах рукописи

АНДРЕЕВА Александра Юрьевна

**Исследование косвенных обменных взаимодействий в многоядерных
комплексах лантаноидов (Ln(III)= Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb)**

специальность 02.00.04 – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
д.ф.-м.н., доцент Козлова С.Г.

Новосибирск – 2019

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	
1.1 Обменные взаимодействия в магнетиках	12
1.2 Обменные взаимодействия в простых оксидах лантаноидов, особенности химического связывания и электронного строения	17
1.3 Обменные взаимодействия в одноядерных и многоядерных комплексах лантаноидов, особенности химического связывания	19
1.4 РФЭС-спектроскопия для исследования комплексов лантаноидов	25
1.5 XANES-спектроскопия для исследования комплексов лантаноидов – эксперимент и теоретическое моделирование	29
1.6 Соединения с лантаноидами и их применение: люминофоры, хромофоры, кубиты для квантовых компьютеров, магнитные материалы и молекулярные магнетики	
1.6.1 Люминофоры	31
1.6.2 Применение комплексов лантаноидов в качестве хромофоров	32
1.6.3 Кандидаты для создания кубитов, используемые в квантовых компьютерах, как наименьшие элементы (разряды) для хранения памяти	33
1.6.4 Применение комплексов лантаноидов в качестве перспективных материалов для молекулярных магнитов	34
1.7 Основные выводы к главе 1	38
ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ, ОПИСАНИЕ ИССЛЕДУЕМЫХ ОБРАЗЦОВ, УТОЧНЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ДАННЫХ	
2.1 Методики проведения измерений	
2.1.1 Методика проведения измерений магнитной восприимчивости методом Фарадея	40
2.1.2 Методика проведения РФЭС-эксперимента	43
2.1.3 Методика проведения XANES-эксперимента	44
2.2 Исследуемые образцы	
2.2.1 Биядерные комплексы $(bipyH_2)[\{Ln(H_2O)_6\}\{Re_4Te_4(CN)_{12}\}]$, (Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er)	45
2.2.2 Четырех и пятиядерные комплексы лантаноидов – $[Ln_4(dbm)_4(O-btd)_6(OH)_2]$, $[Ln_4(dbm)_6(O-btd)_4(OH)_2]$, $[Ln_5(dbm)_{10}(OH)_5]$ (Ln=Er, Dy, Yb)	46

2.3 Использование XANES-метода для тестирования структурных данных

- 2.3.1 XANES-спектры L_3 -краев $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2]$,
 $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_6(\text{O-btd})_4(\text{OH})_2]$, $[\text{Ln}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$, ($\text{Ln}=\text{Dy}, \text{Yb}$) 49
- 2.3.2 Теоретическое моделирование XANES-спектров L_3 -краев
 $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2]$, $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_6(\text{O-btd})_4(\text{OH})_2]$, $[\text{Ln}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$,
($\text{Ln}=\text{Dy}, \text{Yb}$) 51
- 2.3.3 Сравнение XANES-спектров комплексов $-\text{[Ln}_4(\text{dbm})_6(\text{O-btd})_4(\text{OH})_2]$,
 $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2]$, ($\text{Ln}=\text{Dy}, \text{Yb}$) 55

ГЛАВА 3. ДВУХЪЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ

$(\text{bipyH}_2)\{\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}\}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$)

- 3.1 Структурные данные 60
- 3.2 Магнитные свойства 60
- 3.3 Моделирование магнитных свойств на основе модели ГДВФ 67
- 3.4 Основные выводы к главе 3 70

ГЛАВА 4. ЧЕТЫРЕХ И ПЯТИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ

$[\text{Ln}_4(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2]$, $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_6(\text{O-btd})_4(\text{OH})_2]$, $[\text{Ln}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$,
($\text{Ln}=\text{Er}, \text{Dy}, \text{Yb}$)

- 4.1 Структурные данные и магнитные свойства 71
- 4.2 Корреляция между константами обменных взаимодействий и длинами связей,
полученными из структурных данных 81
- 4.3 Спектры РФЭС $O1s$, корреляция между константами обменных взаимодействий и
энергиями связи $O1s$ 86
- 4.4 Анализ парциальной плотности состояний (PDOS) 89
- 4.5 Основные выводы к главе 4 93
- Основные результаты и выводы** 94
- Заключение** 96
- Благодарности** 98
- Список литературы** 99

Список сокращений

ВМО – валентная молекулярная орбиталь

ВВМО – внутренняя валентная молекулярная орбиталь

МО – молекулярная орбиталь

АО – атомная орбиталь

$E_{\text{связи}}$ – энергия связи электрона

DOS – density of states (плотность состояний)

PDOS – partial density of states (парциальная плотность состояний)

DFT – density functional theory (теория функционала плотности)

CASSCF – complete active space self-consistent field (метод самосогласованного поля в полном активном пространстве)

CASPT2 – complete active space second-order perturbation theory (метод теории возмущений второго порядка в полном активном пространстве)

MS – multi scattering (теория многократного рассеяния)

FWHM – full width at half maximum (полная ширина на уровне половины максимума амплитуды)

РАС (XAS) – рентгеновская абсорбционная спектроскопия (X-ray Absorption Spectroscopy)

РСА – рентгеноструктурный анализ

РФЭС (XPS) – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (X-Ray photoelectron spectroscopy)

РЭС – рентгеновская эмиссионная спектроскопия

XANES – X-ray Absorption Near Edge Structure (околопороговая тонкая структура рентгеновского спектра поглощения)

HR-XANES – high resolution XANES (XANES высокого разрешения)

WL – white line (белая линия)

RIXS – resonance inelastic X-ray scatter (резонансное неупругое рентгеновское рассеяние)

EXAFS – Extended X-ray absorption fine structure (протяжённая тонкая структура рентгеновского спектра поглощения)

SQUID – superconduction quantum interference devices (сверхпроводящий квантовый интерферометр)

SMMs (MMM) – Single-Molecule-Magnets (мономолекулярный магнит)

OLEDs – Organic light emitting diodes (органические светодиоды)

FDM – finite-difference methods (метод конечных разностей)

FDMNES – метод конечных разностей для ближней структуры (Finite difference method for near-edge structure)

DME – диметиловый эфир

TMS – тетраметилсилан

THF – тетрагидрофуран

bipyH₂ – протонированный 4,4'-бипиридин

(dbm)⁻ – дибензоилметанат

(O-btd)⁻ – 4-гидроксо-2,1,3-бензотиадиазол

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

В настоящее время изучение электронного строения и магнитных свойств многоядерных комплексов, в которых два или более парамагнитных центров демонстрируют обменные взаимодействия, остается одной из основных актуальных задач физической химии. При этом выявление взаимосвязи параметров обменных взаимодействий с особенностями строения многоядерных комплексов играет важную роль для понимания магнитных свойств таких систем и составляет теоретическую основу для направленного синтеза соединений с прогнозируемыми магнитными свойствами. Перспективными объектами для таких исследований являются комплексы лантаноидов, к которым в последние годы активно растет интерес, что обусловлено в первую очередь их особыми магнитными и люминесцентными свойствами, связанными с наличием $4f$ -оболочек. Эти соединения применяются в различных областях – от оптоэлектроники до биомедицины. В зависимости от природы лантаноида данные материалы используются, например, в качестве контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии (Gd), молекулярных магнетиков (Dy), катализаторов, преобразователей солнечной энергии, сенсоров и излучателей в видимой (Eu, Tb, Sm) и инфракрасной (Er, Yb, Nd) области спектра. Магнетоструктурные корреляции, получаемые для данных классов соединений, могут быть весьма полезными для развития общей теории магнитных взаимодействий, что в настоящее время является весьма актуальным в плане направленного дизайна новых классов молекулярных магнетиков. Недостаточность сведений о величинах обменных взаимодействий и факторов, влияющих на их величину, а также о механизмах, по которым они осуществляются в комплексах лантаноидов и их практическая значимость определяет актуальность темы исследований. Предполагается, что варьирование типа лантаноида, окружения и количества парамагнитных ядер в комплексах будет влиять на величину обменных взаимодействий и поможет проанализировать механизмы, по которым они реализуются. Все сказанное выше обуславливает выбор объектов исследования – новых биядерных соединений $(\text{bipyH}_2)[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (bipyH_2 – протонированный 4,4'-бипиридин, Ln = Gd, Tb, Dy, Ho и Er; синтезированы в лаборатории синтеза кластерных соединений и материалов ИХХ СО РАН), а также четырех- и пятиядерных соединений $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2]$, $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_6(\text{O-btd})_4(\text{OH})_2]$, $[\text{Ln}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$

((dbm)⁻ – дибензоилметанат, (O-btd)⁻ – 4-гидроксо-2,1,3-бензотиадиазол, Ln=Er, Dy, Yb); синтезированы в лаборатории химии полиядерных металл-органических соединений ИХ СО РАН). Так как одним из показателей реализации указанных соединений в качестве молекулярных магнетиков является величина обменного взаимодействия, настоящая работа направлена на определение механизмов данного взаимодействия.

Степень разработанности темы. В настоящее время исследование механизмов обменных взаимодействий в многоядерных комплексах лантаноидов часто обсуждается как в высокорейтинговых журналах (Chemical Reviews, Magnetochemistry, Reviews of Modern Physics и т.д.), так и на крупных конференциях, посвященных магнетохимии. Среди этих публикаций ряд работ посвящен поиску и установлению корреляций между видом обменных взаимодействий лантаноидов и структурными параметрами комплексов. Многие опубликованные работы содержат данные по магнитной восприимчивости и значениям констант обменных взаимодействий, но лишь в части из них приводится описание механизмов обменных взаимодействий. Исключением являются биядерные комплексы Gd, для которых были исследованы механизмы обменных взаимодействий и установлены корреляции между их характером и структурными параметрами. Таким образом, усиление и расширение исследований для углубленного понимания механизмов, по которым осуществляются обменные взаимодействия, необходимы для направленного синтеза и дизайна материалов с требуемыми магнитными свойствами.

Цель работы. Выяснение механизмов обменных взаимодействий лантаноидов в новых биядерных комплексах $(\text{bipyH}_2)[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Gd, Dy, Tb, Ho и Er) и четырех-, пятиядерных комплексах $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2]$, $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_6(\text{O-btd})_4(\text{OH})_2]$, $[\text{Ln}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$ (Ln=Er, Dy, Yb).

Для достижения указанной цели решались следующие задачи:

- исследование магнитной восприимчивости в зависимости от температуры и определение характера обменных взаимодействий в двухъядерных комплексах лантаноидов $(\text{bipyH}_2)[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er);
- исследование магнитной восприимчивости в зависимости от температуры и определение характера обменных взаимодействий в четырех- и пятиядерных комплексах лантаноидов $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2]$, $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_6(\text{O-btd})_4(\text{OH})_2]$, $[\text{Ln}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$ (Ln=Er, Dy, Yb);

- определение механизмов обменных взаимодействий в исследуемых комплексах лантаноидов при сопоставлении с результатами, полученными при использовании методов структурного анализа и высокоэнергетической спектроскопии.

Научная новизна:

- впервые определены константы и косвенный характер обменных взаимодействий в комплексах: $(bipyH_2)[\{Ln(H_2O)_6\}\{Re_4Te_4(CN)_{12}\}]_2 \cdot 10H_2O$ ($Ln = Gd, Dy, Tb, Ho, Er$) и $[Ln_4(dbm)_4(O-btd)_6(OH)_2]$, $[Ln_4(dbm)_6(O-btd)_4(OH)_2]$, $[Ln_5(dbm)_{10}(OH)_5]$ ($Ln = Er, Dy, Yb$);
- найдена корреляция между структурными данными и константами обменного взаимодействия в биядерных соединениях лантаноидов $(bipyH_2)[\{Ln(H_2O)_6\}\{Re_4Te_4(CN)_{12}\}]_2 \cdot 10H_2O$ ($Ln = Gd, Dy, Tb, Ho, Er$);
- предложен подход для исследования обменных взаимодействий в обменно-связанных четырех- и пятиядерных комплексах лантаноидов $[Ln_4(dbm)_4(O-btd)_6(OH)_2]$, $[Ln_4(dbm)_6(O-btd)_4(OH)_2]$, $[Ln_5(dbm)_{10}(OH)_5]$ ($Ln = Er, Dy, Yb$), основанный на комплексном анализе экспериментальных данных магнетохимии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (**РФЭС**) и рентгеноструктурного анализа (**РСА**);
- обнаружена корреляция между расстояниями ионов лантаноидов ($Ln-Ln$, $Ln-O$) и типом обменного взаимодействия в четырех- и пятиядерных комплексах лантаноидов;
- сделан вывод о преимущественно ионном характере связи $Ln-O$ на основе анализа данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгеновской абсорбционной спектроскопии (**РАС**).

Теоретическая и практическая значимость

В диссертационной работе предложен и апробирован на четырех- и пятиядерных комплексах $[Ln_4(dbm)_4(O-btd)_6(OH)_2]$, $[Ln_4(dbm)_6(O-btd)_4(OH)_2]$, $[Ln_5(dbm)_{10}(OH)_5]$ ($Ln=Er, Dy, Yb$) экспериментальный подход, сочетающий магнетохимический эксперимент и его трактовку с помощью анализа данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с привлечением данных рентгеноструктурного анализа. Такой подход позволяет адекватно интерпретировать экспериментально получаемые значения параметров обмена и влияние электронной структуры и геометрии ближайшего окружения парамагнитных центров, давать информацию о степени ионности связи. Данное обстоятельство является значимым для направленного дизайна и практического получения новых магнитоактивных

материалов с ценными технологическими свойствами, что имеет особую актуальность в плане работ по созданию многоядерных мономолекулярных магнитов (**МММ**, single-molecule magnets, **SMMs**).

Результаты исследования магнитных свойств комплексов лантаноидов могут быть использованы в учебных пособиях и лекционных курсах, посвященных магнитным свойствам соединений с лантаноидами. Также результаты моделирования и исследования L₃-краев комплексов с лантаноидами могут быть использованы в учебных пособиях и курсах, посвященных рентгеновской абсорбционной спектроскопии.

Методология работы. В диссертационной работе в качестве основного метода исследования использованы метод магнитной восприимчивости. В качестве вспомогательных методов использованы методы РФЭС и РАС с привлечением данных РСА и квантово-химических расчетов. Метод магнитной восприимчивости является неразрушающим высокочувствительным методом, позволяющим определить характер обменного взаимодействия. Спектроскопические методы (РФЭС и РАС) являются высокочувствительными и в совокупности с методом магнитной восприимчивости и с привлечением данных РСА позволяют изучать механизмы обменных взаимодействий в многоядерных комплексах.

На защиту выносятся:

- результаты измерений магнитной восприимчивости двухъядерных комплексов лантаноидов в температурном интервале 80-300К и значения констант обменных взаимодействий в $(\text{bipyH}_2)[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Ln – Gd, Dy, Tb, Ho, Er) и четырех-, пятиядерных комплексах $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2]$, $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_6(\text{O-btd})_4(\text{OH})_2]$, $[\text{Ln}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$ (Ln=Er, Dy, Yb);
- параметры моделирования магнитной восприимчивости биъядерных комплексов $(\text{bipyH}_2)[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Ln – Gd, Dy, Tb, Ho, Er) с помощью модели Гейзенберга-Дирака-Ван-Флека (**ГДВФ**) и ее применимость;
- результаты моделирования и анализ расчетов парциальной плотности состояний в четырехъядерных комплексах $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2]$, $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_6(\text{O-btd})_4(\text{OH})_2]$, (Ln= Dy, Yb);
- подход для понимания обменных взаимодействий в четырех- и пятиядерных комплексах лантаноидов, основанный на комплексном анализе экспериментальных данных магнетохимии, РФЭС и РСА;

- механизмы обменных взаимодействий в исследованных комплексах лантаноидов.

Степень достоверности результатов исследования. Достоверность представленных результатов обусловлена применением комплекса высокоинформативных физико-химических методов исследования: статической магнитной восприимчивости, РФЭС; РАС при сопоставлении с данными РСА и квантово-химическими расчетами, а также воспроизводимостью результатов экспериментов. Значимость основных полученных результатов работы была показана в публикациях в рецензируемых международных журналах.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы были представлены и обсуждены на международных и российских научных конференциях: 15-я Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (Екатеринбург, 2014), Конкурс-конференция молодых ученых, посвященная чл.-корр. АН, профессору Георгию Борисовичу Бокию (Новосибирск, 2015), Всероссийская конференция с международным участием: «Рентгеновские и эмиссионные спектры, химическая связь» XIV (Владивосток, 2016), Всероссийская конференция: «III день редких земель» (Новосибирск, 2017), Международная конференция Спектроскопия Координационных Соединений (Туапсе, 2017), IV Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2017 (Новосибирск, 2017), III Международная конференция «Спиновая физика, спиновая химия и спиновая технология» (Новосибирск, 2018), Конкурс-конференция молодых учёных, посвящённая 110-летию со дня рождения д.х.н., профессора Валентина Михайловича Шульмана (Новосибирск, 2018).

Публикации. По материалам исследований было опубликовано 4 статьи в рецензируемых международных изданиях (все публикации относятся к журналам, входящим в перечень изданий, индексируемых в системе Web of Science, Scopus и РИНЦ) и 8 тезисов докладов на международных и российских научных конференциях.

Личный вклад автора. Автор принимала активное участие в разработке плана и организации диссертационного исследования. Анализ литературных данных и измерения магнитной восприимчивости в температурном интервале 80-300К исследуемых образцов по теме диссертации выполнены в лаборатории физической химии конденсированных сред ИНХ СО РАН. Автор анализировала результаты, полученные методами магнитной восприимчивости и РФЭС, совместно с соавторами

обсуждала полученные результаты и вела их подготовку для публикаций. Экспериментальное и теоретическое исследование ближней тонкой структуры спектров рентгеновского поглощения комплексов лантаноидов автор провела совместно с сотрудником Южного Федерального университета И.А. Панкиным в международной исследовательской лаборатории нанодиагностики в городе Ростова-Дону.

Соответствие специальности 02.00.04 – физическая химия

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04-физическая химия в следующих пунктах:

- п.1. «Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ»;
- п.3. «Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия»;
- п.5. «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях».

Структура и объём работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав (литературный обзор, экспериментальная часть, результаты и их обсуждение), основных результатов и выводов, заключения, благодарности и списка цитируемой литературы, содержащего 135 наименований. Работа изложена на 113 страницах, содержит 61 рисунок и 18 таблиц.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В данной главе рассматриваются основные виды магнетизма и типы обменных взаимодействий. Проведен анализ литературных данных о параметрах, влияющих на величину и тип обменных взаимодействий в комплексах лантаноидов. Приводится информация о химическом связывании в соединениях с лантаноидами, начиная от простых оксидов и заканчивая многоядерными комплексами, также приводится краткий обзор методов, актуальных на сегодняшний день для изучения обменных взаимодействий и для исследования электронного строения, зарядового состояния и химического связывания в комплексах лантаноидов. В конце главы приводятся наиболее перспективные области применения лантаноидов – в создании люминесцирующих материалов, кубитов для квантовых компьютеров, магнитных материалов и МММ.

1.1 Обменные взаимодействия в магнетиках

Существенную роль в свойствах магнетиков играет обменное взаимодействие, ответственное за параллельное или антипараллельное упорядочение спинов. Обменное взаимодействие в магнетиках зависит от интеграла перекрывании волновых функций. Если расстояние между магнитными ионами большое и прямой обмен ослаблен, то в системе может проявиться другой канал обмена: косвенное обменное взаимодействие, обусловленное перекрыванием волновых функций взаимодействующих частиц с волновыми функциями частиц-посредников. Посредниками могут выступать электроны проводимости. Такое взаимодействие называется взаимодействием Рудермана — Киттеля — Касуя — Иосиды (т. н. РККИ-обменное взаимодействие) [1-3]. Другими посредниками могут выступать немагнитные ионы (называется суперобменным взаимодействием или косвенным). Согласно ранним исследованиям, величина обменного параметра может варьироваться от -2 см^{-1} и до 16 см^{-1} в соединениях лантаноидов [4-9]. Для характеристики магнитных свойств магнетиков представляется важным знать величину обменных взаимодействий, которые можно извлекать из данных результатов статической магнитной восприимчивости. Метод статической магнитной восприимчивости является одним из самых востребованных на сегодняшний день для исследования обменных взаимодействий многоядерных комплексов [10-16].

Целью магнитных измерений является определение констант, характеризующих магнитные свойства веществ. Для этого используется уравнение:

$$\vec{B} = \mu \vec{H} = \vec{H} + 4\pi \vec{M} \quad (1)$$

где B - вектор магнитной индукции внутри образца, Гс, H - напряженность внешнего магнитного поля, Э, M - намагниченность единицы объема вещества, Гс, μ - магнитная проницаемость (система единиц СГС).

Отношение намагниченности к напряженности намагничивающего поля определяет магнитную восприимчивость χ вещества:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} \quad (2)$$

Различают объемную (безразмерная величина) и молярную магнитную восприимчивости, см³/моль, то есть восприимчивость единицы объема вещества или восприимчивость одного моля вещества. Удельной магнитной восприимчивостью называют восприимчивость единицы массы вещества, г⁻¹ [17,18].

Магнитная восприимчивость может иметь положительную и отрицательную величину. Все соединения имеют электроны, располагающиеся на оболочках атомов, поэтому все соединения характеризуются магнетизмом, который порождают данные электроны. Диамагнитные свойства веществ определяются электронами, которые находятся на заполненных орбиталях. Диамагнетизм – тип магнетизма, который выражается в намагничивании вещества навстречу направлению действующего на него внешнего магнитного поля, что является причиной выталкивания вещества из неоднородного магнитного поля и определяется диамагнитной восприимчивостью $\chi_{\text{диа}}$. Ее значение не зависит ни от величины внешнего магнитного поля, ни от температуры, так как этот вид магнетизма определяется формой и радиусом орбиталей, и называется ланжевеновским [1,2,19]. Помимо диамагнетизма существует парамагнетизм – магнетизм, произведенный неспаренными электронами, которые находятся на не полностью заселенных оболочках атомов (ионов). Это особенность веществ, помещенных во внешнее магнитное поле, намагничиваться в направлении, тождественным направлению этого поля, и определяется парамагнитной восприимчивостью $\chi_{\text{пара}}$ [1,2]. Исходя из этого, экспериментальная восприимчивость определена двумя вкладками:

$$\chi_{\text{эсп}} = \chi_{\text{пара}} + \chi_{\text{диа}} \quad (3)$$

Разделяют два вида магнитной восприимчивости парамагнетиков. Первый вид носит название температурно-независимого, или ван-флековского парамагнетизма.

Ван-флековский парамагнетизм вызван деформацией электронной оболочки атома (или иона) приложенным полем (H). Квантово-механическое рассмотрение показывает, что, если электронная оболочка не обладает сферической симметрией (или осевой относительно направления H), деформация приводит к индуцированию магнитного момента в направлении приложенного магнитного поля. Этот вклад называется температурно-независимым парамагнетизмом, поскольку он вызван заселенностью возбужденных состояний, не обусловленной тепловым фактором kT . Как правило, этот парамагнетизм мал – часто того же порядка величины, что и диамагнитная восприимчивость, но противоположного знака [20]. Второй тип парамагнетизма имеет температурную зависимость восприимчивости [2,21].

Вклад температурнозависимой парамагнитной восприимчивости определяется выражением Ланжевена [2,21]:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{Ng_J^2\mu_B^2J(J+1)}{3kT} = \frac{C}{T} \quad (4)$$

который называют законом Кюри, где N – количество ионов, имеющих неспаренные электроны, g_J – множитель Ланде, μ_B – магнетон Бора, J – квантовое число, определяющее полный момент количества движения, k – постоянная Больцмана, T – температура, C – константа Кюри.

Далее, используя парамагнитную восприимчивость, вводится понятие эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эфф}}$:

$$\mu_{\text{эфф}}^2 = \frac{3kT\chi}{N\mu} = g_J^2J(J+1), \quad (5)$$

$$\text{где } N\mu_B^2 / 3k = 0.12505 \approx 1/8$$

К выражению закона Кюри (4) можно прийти также другим способом, с помощью уравнения Ван-Флека [2,21], в предположении, что H и T не слишком малые величины:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{N \sum_n \frac{(E_n^{(1)2} - 2E_n^{(2)}) e^{-\frac{E_n^{(0)}}{kT}}}{kT}}{\sum_n e^{-\frac{E_n^{(0)}}{kT}}} \quad (6)$$

Когда зависимость энергий E_n линейна от H , зеемановские коэффициенты второго порядка $E_n^{(2)}$ исчезают, и уравнение может быть упрощено [2,21] и становится:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{N \sum_n \frac{E_n^{(1)2} e^{-\frac{E_n^{(0)}}{kT}}}{kT}}{\sum_n e^{-\frac{E_n^{(0)}}{kT}}} \quad (7)$$

Закон Кюри, рассмотренный выше, справедлив, когда расщепление уровней в магнитном поле невелико относительно kT (при 300К, $kT \sim 200 \text{ см}^{-1}$) и заполняется только одно J -состояние, при этом график χ^{-1} от температуры T должен быть линейным и равняться нулю при $T = 0$. Однако, как правило, для парамагнитных комплексов существует ненулевое значение обратной магнитной восприимчивости при интерполяции до области нулевых температур. Отклонения от закона Кюри могут быть связаны с взаимодействиями парамагнитных ионов: одно из взаимодействий – диполь-дипольное. Хотя это взаимодействие всегда существует и имеет важное значение для отдельных явлений, его величина слишком мала [22]. Энергия взаимодействия двух магнитных диполей значением $1\mu\text{В}$ расположенных на расстоянии 2 \AA друг от друга равно $E = \frac{\mu_B^2}{d^3} = 0,1\text{ К}$. В действительности, главным взаимодействием, приводящим к магнитному упорядочению в комплексах с лантаноидами, является второй вид взаимодействия, которое назвали обменным. Его учитывают, вводя константу в законе Кюри [3,22]:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (8)$$

Это выражение носит название закона Кюри-Вейсса, где θ – называется парамагнитной температурой Вейсса.

$$\theta = \frac{2S(S+1)}{3k_B} \sum_{m=1}^k Z_m J_m \quad (9)$$

где S – полный спин системы, θ – параметр, извлекаемый экспериментально, K , Z_m – число m -ых по порядку соседей данного атома, J_m – обменное взаимодействие между m -ми по порядку соседями, K , N – число наборов соседей, для которых $J_m \neq 0$. J – обменный интеграл, равный разности энергий системы находящейся в состоянии с параллельными спинами и антипараллельными, физически имеющий тот же смысл

что константа θ . Константа θ может иметь знак положительный и отрицательный. Первый случай есть ферромагнитное упорядочение парамагнитных центров, второй – антиферромагнитное упорядочение:

$$E_{\text{ферр}} - E_{\text{антиферр}} = -2J \quad (10)$$

Формально обменное взаимодействие можно рассматривать как некоторое взаимодействие, ориентирующее спины электронов, поэтому вводится эффективный гамильтониан обменного взаимодействия, приводящий к таким же расщеплениям:

$$\hat{H}_{\text{эфф}} = -2J_{12} \hat{S}_1 \hat{S}_2 \quad (11)$$

Гамильтониан (11), приведенный для молекулы с неспаренными электронами, находящимися на двух отдельных ионах может быть обобщен на более сложные случаи, в том числе и на случай двухъядерных комплексов с ионами A и B , имеющих на внешней оболочке M и N электронов соответственно:

$$\hat{H}_{\text{эфф}} = -2J_{12} \hat{S}_A \hat{S}_B \quad (12)$$

Этот гамильтониан получил название изотропного гамильтониана (ГДВФ) [3,21,22]. Величина взаимодействия определяется обменным интегралом, который является функцией расстояния между парамагнитными центрами. Собственные значения этого оператора отрицательны, если взаимодействия антиферромагнитные, либо положительны – взаимодействия ферромагнитные.

Квадрат эффективного магнитного момента от температуры для биядерных комплексов выражается следующим уравнением:

$$\frac{\chi \cdot 3kT}{\mu_B^2} = \mu^2 = g^2 \frac{\sum_{S=|S_1-S_2|}^{S_1+S_2} S(S+1)(2S+1) \exp\left(\frac{J}{kT} S(S+1)\right)}{\sum_{S=|S_1-S_2|}^{S_1+S_2} (2S+1) \exp\left(\frac{J}{kT} S(S+1)\right)} \quad (13)$$

Представленные выше теоретические положения являются общими как для магнетиков с прямым обменом, так и для магнетиков с косвенным обменным взаимодействием. На сегодняшний день в литературе имеется информация о параметрах, влияющих на величину и знак косвенного обменного взаимодействия, основанная на анализе соединений переходных металлов, перечислим их кратко:

1. Значение обменного интеграла $|J|$ при косвенном обменном взаимодействии растет при уменьшении степени ионности связи металл-лиганд, соответственно

увеличении степени ковалентности связи металл–лиганд, но степень ковалентности связи растет с уменьшением электроотрицательности донорных атомов. Таким образом, в этом же ряду можно ожидать увеличение антиферромагнитного взаимодействия [21,22].

2. Зависимость косвенного обменного взаимодействия от расстояния между парамагнитными центрами (R) носит затухающий характер. При больших расстояниях металл–лиганд химическая связь и обусловленные ею взаимодействия исчезают [21,22]

3. Увеличение донорной способности лиганда приводит к увеличению степени ковалентности, что влечет за собой значительное усиление обмена [21,22].

4. Зависимость косвенного обменного взаимодействия от изменения углов металл–лиганд–металл, как и другие изменения в структуре кластера, должны влиять на условия и степень перекрывания орбиталей и, следовательно, на величину обменных параметров [21,22].

Все эти выводы сделаны и опробованы на соединениях переходных металлов, обменные взаимодействия в комплексах лантаноидов изучаются, но на сегодняшний день объем информации существенно меньше по сравнению с данными для соединений переходных металлов, выявлены некоторые закономерности, о которых будет говориться ниже. В следующем параграфе будет рассмотрено исследование обменных взаимодействий в соединениях с лантаноидами, а также особенности электронного строения и химического связывания.

1.2. Обменные взаимодействия в простых оксидах лантаноидов, особенности химического связывания и электронного строения

Рассмотрим данные по особенностям химического связывания и электронного строения оксидов лантаноидов, так как знание электронного строения и химического связывания в данных комплексах поможет понять магнитные свойства многоядерных комплексов лантаноидов.

А.Ю. Тетерин и Ю.А. Тетерин показали, [23] что в рентгеновских фотоэлектронных спектрах низкоэнергетических электронов оксидов лантаноидов прослеживаются две группы линий, находящиеся в диапазонах энергии $\sim 0-15$ и $\sim 15-50$ эВ, которые можно отнести к переходам электронов с валентной молекулярной орбитали (**ВМО**) и внутренней валентной молекулярной орбитали (**ВВМО**), соответственно. В области спектров $Ln5p$ и $O2s$ – электронов наблюдается тонкая структура, которая

принимает наиболее сложное строение к середине ряда рассматриваемых оксидов лантаноидов. Поскольку значения энергий связи ($E_{\text{связи}}$) для $O2s$ – электронов попадает в середину интервала, в котором изменяются значения $E_{\text{связи}}$ $Ln5p$ -электронов при возрастании атомного номера лантаноидов, одной из причин возникновения тонкой структуры спектра в области энергий связи $Ln5p$ -электронов и $O2s$ – электронов может быть образование внутренних валентных молекулярных орбиталей (МО). Эти ВМО в большей степени состоят из $Ln5p$ - и $O2s$ – атомных орбиталей (АО). При увеличении атомного номера лантанида энергия $Ln5p$ -электронов приближается к энергии $O2s$ – электронов, а при достаточно больших значений Z превосходит ее, поэтому для соединений РЗЭ первой половины ряда наблюдается возрастание степени смешивания $Ln5p$ -электронов и $O2s$ - АО при образовании ВМО, а при дальнейшем увеличении Z степень такого смешивания уменьшается. Для решения вопроса об образовании ВМО авторами были изучены два ряда изоструктурных соединений лантаноидов – *o*-метоксибензоатов и дифенил-ацетатов [24]. В области энергий связи $Ln5p$ и $O2s$ -электронов наблюдается дополнительная тонкая структура. Эта структура является наиболее сложной в соединениях середины ряда лантаноидов, поскольку в этом случае значения $E_{\text{связи}}$ электронов $Ln5p$ и $O2s$ - АО наиболее близки по своему значению. Результаты теоретических расчетов методами метод самосогласованного поля с обменным потенциалом Слэйтера (ССП X_{α}) для кластеров LnO_7^{11-} , LnO_6^{9-} , LnO_3^{3-} для различных длин связи Ln-O, подтверждают предположения о том, что сложная структура в спектрах соединений лантаноидов рассматриваемой области отчасти обусловлена $Ln5p$ и $O2s$ -электронами ВМО.

Таким образом, следует ожидать, что в многоядерных комплексах лантаноидов возможно помимо ионной связи лантаноид – лиганд присутствие слабой ковалентной составляющей, которая связана с образованием ВМО.

Другое теоретическое исследование оксидов лантаноидов было проведено Сиули Сиа и Янчжи Шао [25] в работе которых структурные, электронные и магнитные свойства кластеров Ln_2O_3 оксидов лантаноида, где Ln обозначает лантаноиды от La до Lu, были рассчитаны с использованием спин-поляризованной теории функционала плотности (spin-density-functional theory, **SDFT**) с гибридным функционалом (Becke, threeparameter, Lee-Yang-Parr, **B3LYP**). Электроны $Ln-4f$, как показали расчеты, играют важную роль в структурных, электронных и магнитных свойствах кластеров Ln_2O_3 оксидов лантаноидов. Основное состояние оксидов

$\text{Pm}_2\text{O}_3/\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{Er}_2\text{O}_3/\text{Ho}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$ – антиферромагнитное. Отклонение значений спиновых магнитных моментов от теоретических в Sm_2O_3 , Eu_2O_3 и Yb_2O_3 кластерах связывается с наличием индуцированных поляризационных эффектов в атомах кислорода. Локализованные $4f$ -состояния ионов $\text{Sm}^{3+}/\text{Eu}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ сильно гибридизуются с состояниями $\text{O}2p$, в то время как состояния $\text{Ln}4f$ других ионов Ln^{3+} не смешиваются с состояниями $\text{O}2p$. Расчеты SDFT прогнозируют большие длины связей Ln-O в Sm_2O_3 , Eu_2O_3 и Yb_2O_3 , которые также коррелируют с поляризационными эффектами в атомах кислорода. Заметно большие дипольные моменты указывают на высокую поляризуемость $\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$, что согласуется с аномально увеличенной длиной связи для этих кластеров. Топологические и энергетические свойства в этих трех оксидах показывают, что связи Ln-O в основном являются ионными с частично ковалентными вкладами. То есть для более длинных связей характерен ферромагнитный характер основного состояния оксидов лантанидов.

В следующем параграфе рассматриваются результаты исследований обменных взаимодействий, особенности химического связывания и электронного строения многоядерных комплексов лантаноидов.

1.3 Обменные взаимодействия в одноядерных и многоядерных комплексах лантаноидов, особенности химического связывания

Ранее в литературе [26-28] изучалось взаимодействие между ионами меди и ионами гадолиния методом магнитной восприимчивости. Большой интерес к обменному взаимодействию между ионами меди и гадолиния обусловлен тем, что практически во всех изученных примерах реализуется ферромагнитное взаимодействие между этими ионами, независимо от строения кластера и мостиковых лигандов. В работе Данте Гаттески и его сотрудников [29] получено хорошее согласие теоретического и экспериментального значения обменной константы J . Авторами для теоретических расчетов применялся функционал B3LYP с учетом релятивистских эффектов при использовании Douglas–Kroll–Hess (DKH) метода [30] или регулярного релятивистского приближения нулевого порядка (ZORA) [31]. Результаты однозначно говорят о том, что $5d$ и $4f$ орбитали Gd играют заметную роль в обменных взаимодействиях $[\text{Gd}(\text{III})\text{Cu}(\text{II})]$ комплекса $[\text{L}^1\text{CuGd}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]$ (где L^1 - N,N'-бис(3-этоксисалицилиден-1,2-диамино-2-метилпропионат). Проведенный авторами анализ натуральных связевых орбиталей (nature bonding analysis, NBO)

показал наличие два набора среди всех орбиталей, которые содержали коэффициенты гибридизации с $5d$ АО Gd: первый набор, имеющий две низкоэнергетические орбитали σ -типа, и второй, содержащий три высокоэнергетические орбитали. На две низкоэнергетические орбитали первого набора переносится электрический заряд с $3d_{x^2-y^2}$ Cu(II), усиление электронной плотности на остальных трех орбиталях второго набора происходит за счет делокализации $4f$. Предполагая симметрию комплекса как C_{2v} , авторы обнаружили, что две АО $4f$ Gd имеют ту же симметрию что МО, имеющие в своем составе $3d_{x^2-y^2}$ Cu(II). Это позволило предположить существование двух взаимодействий, ответственных за антиферромагнитное взаимодействие. Взаимодействие $3d_{x^2-y^2}$ Cu(II) с $5d$ Gd приводит к ферромагнитному вкладу полного обмена, тогда как взаимодействие $3d_{x^2-y^2}$ Cu(II) с $4f$ Gd дает два вклада: две орбитали $4f$ Gd перекрываются с $3d_{x^2-y^2}$ Cu(II), давая антиферромагнитный вклад, и остальные 5 орбиталей $4f$ Gd, являясь ортогональными к $3d_{x^2-y^2}$ Cu(II), дают ферромагнитный вклад (рис. 1). Причем ферромагнитное взаимодействие между орбиталями $3d_{x^2-y^2}$ Cu(II) и $5d$ Gd больше по абсолютному значению, чем взаимодействие между орбиталями $3d_{x^2-y^2}$ Cu(II) и $4f$ Gd. Суммарное взаимодействие парамагнитных центров является результатом конкуренции между ферромагнитными взаимодействиями $3d_{x^2-y^2}$ Cu(II) с 5-ью $4f$ АО и $5d$ АО Gd с одной стороны и антиферромагнитными взаимодействиями $3d_{x^2-y^2}$ Cu(II) с 2-мя $4f$ АО Gd, и имеет величину равную $-5,8 \text{ см}^{-1}$. Заменяв атом меди на гадолиний, авторы провели аналогичные расчеты и обнаружили суммарную константу взаимодействия Gd-Gd равную $0,55 \text{ см}^{-1}$, замена же мостикового трифторацетатного лиганда на молекулы воды не привело к изменению значения взаимодействия Cu-Gd. Следовательно, природа мостикового лиганда не играет значимой роли в механизме взаимодействия между парамагнитными центрами, и напротив, природа элемента, d или f , выступающего в качестве одного из парамагнитных центров, играет решающую роль.

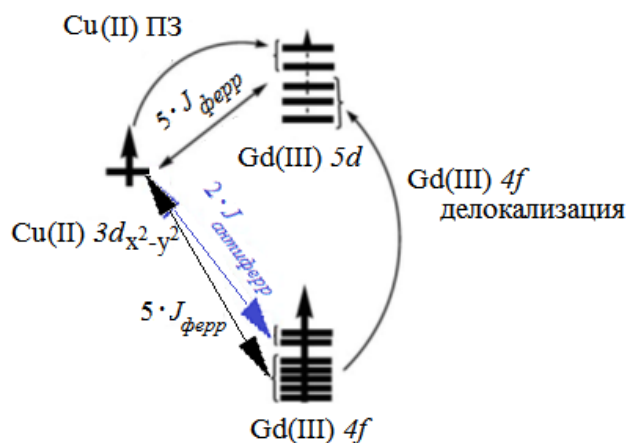


Рис. 1. Схема обменных взаимодействий парамагнитных центров в биядерном комплексе $[L^1CuGd(O_2CCF_3)_3(C_2H_5OH)_2]$

Влияние структурных параметров на величину обменного взаимодействия обнаруживается в экспоненциальных зависимостях от расстояния Cu-Gd и величины диэдрального угла O-Cu-O-Gd, причем корреляция обменного взаимодействия и диэдрального угла является более выраженной, чем от угла Cu-O-Gd и расстояния Cu-Gd (рис. 2).

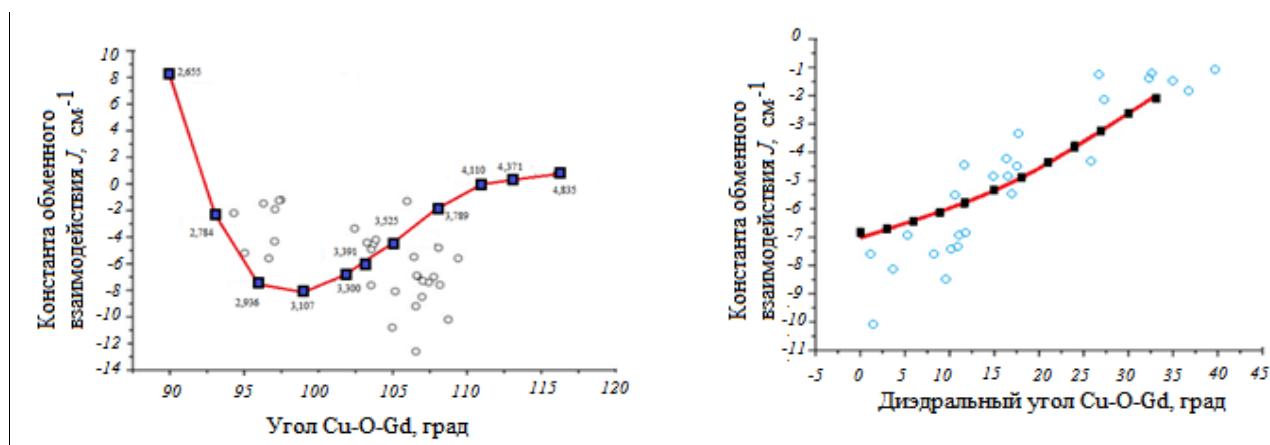


Рис. 2. Магнитоструктурные корреляции, полученные с помощью DFT-расчетов путем изменения структурных параметров: угол Gd-O-Cu (или расстояние (Gd-Cu) (слева) и диэдральный угол O-Cu-O-Gd (справа).

Комплексы Gd^{3+} представляют особый интерес благодаря электронной структуре этого иона: он имеет максимально возможное число неспаренных электронов ($S=7/2$) среди $4f$ -элементов. Более того, это ион с нулевым вкладом спин-орбитальной связи, что значительно облегчает математическое описание магнетизма для комплексов Gd^{3+} . Экспериментальные зависимости $\chi T(T)$ для биядерных и полиядерных комплексов Gd^{3+} с ядром $[Gd_2O_2]$ обычно интерпретируются с использованием уравнений, полученных из гамильтониана ГДВФ (формула 12, п.1.1) со спиновым $S_{Gd}=7/2$ [32,33]. Для биядерных гомометаллических комплексов Gd^{3+} наблюдаются как ферромагнитные, так и антиферромагнитные взаимодействия с малыми значениями

ми J (ниже $0,2 \text{ см}^{-1}$) [34-36]. Ферромагнитная природа взаимодействия Gd-Gd была подтверждена измерениями намагниченности в диапазоне 0-5 Тл при 2К [37]. Проблема установления магнитоструктурной корреляции для комплексов гадолиния с ядром $[\text{Gd}_2\text{O}_2]$ рассмотрена ранее [38-40]. Экспериментальные данные, полученные В.М. Новоторцевым для $[\text{Gd}_2(\text{O}_2\text{CCym})_6(\text{THF})_4] \cdot \text{THF}$ [41] и $[\text{Gd}_2(\text{O}_2\text{CCym})_6(\text{py})_4] \cdot 2\text{py}$ [42] и доступные для 34 комплексов гадолиния со структурой $[\text{Gd}_2\text{O}_2]$ [43] позволили предложить корреляцию между значением $J_{\text{Gd-Gd}}$ и расстоянием Gd-Gd в комплексах [43]. Определенная эмпирическая зависимость обменной константы J от расстояния Gd-Gd удовлетворительно аппроксимировалась полиномом четвертой степени с $R^2 = 0,854$ [43]. График зависимости аналогичен кривой Бете-Слейтера (рис. 3), которая представляет величину прямого обмена как функцию от отношения a/r , a -расстояние между двумя соседними атомами, а r - радиус незаполненной электронной оболочки [33]. С увеличением расстояния при $d(\text{Gd-Gd}')$ выше $4,10 \text{ \AA}$ взаимодействие переходит из антиферромагнитного ферромагнитное, достигает максимум при $d(\text{Gd-Gd}')=4,25 \text{ \AA}$ и стремится к нулю при $d(\text{Gd-Gd}')>4,50 \text{ \AA}$ (рис. 2). Авторы другой работы [44] также отмечают, что в рамках ядра $[\text{Gd}_2\text{O}_2]$ обменная связь ферромагнитна, когда расстояние Gd-Gd больше, чем $4,0-4,1 \text{ \AA}$. Когда же расстояние меньше, взаимодействие становится антиферромагнитным. Авторы [43] отмечают, что небольшие отрицательные значения J наблюдаются в области расстояний Gd-Gd больше $4,5 \text{ \AA}$ (рис.2). Это может быть связано с влиянием факторов, не связанных с влиянием $d(\text{Gd-Gd})$, которыми авторы пренебрегли. Однако по предположению авторов полученные отрицательные значения константы J могут быть следствием сравнительно большой величины относительной погрешности. Значения J , соответствующие самым длинным расстояниям Gd-Gd очень близки к нулю, как и ожидалось.

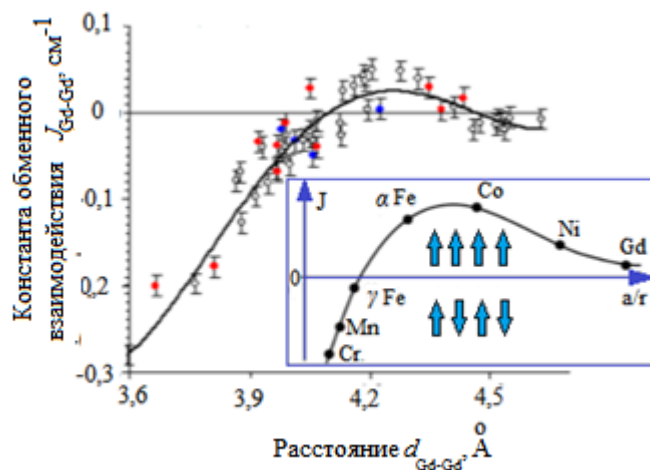


Рис 3. Аппроксимация зависимости константы обменного взаимодействия $J_{\text{Gd-Gd}}$ от расстояния $d_{\text{Gd-Gd}}$ для комплексов [37] $[\text{Gd}_2\text{O}_2]$. о – значения, используемые для построения графика в работе [45]; ● – значения, указанные в работе [45], но не используется для построения корреляции; ● – вновь добавленные данные [44]. Вставка: кривая Бете-Слейтера.

Таким образом, из анализа известных данных по оксидам и комплексам лантаноидов, можно сделать вывод, что в этих соединениях существует корреляция между типом обменного взаимодействия и расстоянием Ln-Ln. В оксидах лантаноидов большим длинам связям Ln-O в Sm_2O_3 , Eu_2O_3 и Yb_2O_3 соответствуют ферромагнитные взаимодействия так же, как и в биядерных комплексах гадолиния большим расстоянием Gd-Gd соответствует ферромагнитное взаимодействие.

Известны примеры соединений, в которых лиганды оказывают решающую роль на величину обменного взаимодействия [46]. Радиальный характер сжатой $4f$ -оболочки, как правило, приводит к очень слабому внутримолекулярному обменному взаимодействию в полиметаллических лантаноидных SMMs. В случае многоядерных гадолиниевых комплексов значения константы J типично лежат в диапазоне $0,1-3\text{см}^{-1}$, и комплексы с другими лантанидами тоже имеют средние значения константы обмена [47-53].

В связи со слабым магнитным обменом в большинстве полиметаллических комплексов лантаноидов, соли биядерных комплексов $[\text{K}(18\text{-crown}[6])(\text{THF})_2][\text{Ln}_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_4(\text{THF})_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-N}_2)]$, 18-crown[6] – краун-эфир, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ – бис(триметилсилил)амид, **ТНФ** тетрагидрофуран с $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ и Er сильно отличаются своей величиной константы J . Данные соединения имеют особенности электронного строения из-за влияния лиганда $[\text{N}_2]^{3-}$ ($S = 1/2$), который расположен между атомами лантаноидов и в случае с атомом Gd константа обменного внутримолекулярного взаимодействия становится сравнительно большой величиной $J = -27\text{см}^{-1}$ (рис. 4, слева). Сильное обменное

взаимодействие в комплексах с атомом Gd и в других подобных комплексах происходит за счет диффузной спиновой плотности на $[N_2]^{3-}$ лиганде, которая может проникать на $4f$ -орбитали гадолиния. Комплексы с гольмием(III) и эрбием(III) демонстрируют гораздо более слабую величину J по сравнению с комплексами с тербием и диспрозием, что может быть следствием более ограниченной $4f$ -орбитали этих последних лантаноидов [54]. Также разными исследовательскими группами проводилось изучение других комплексов лантаноидов с лигандом $[N_2]^{3-}$, у которых константа внутримолекулярного обмена также имеет большое абсолютное значение: $J = -10\text{см}^{-1}$ [55], $J = -7\text{см}^{-1}$ [56], $J = -11,4\text{см}^{-1}$ [57].

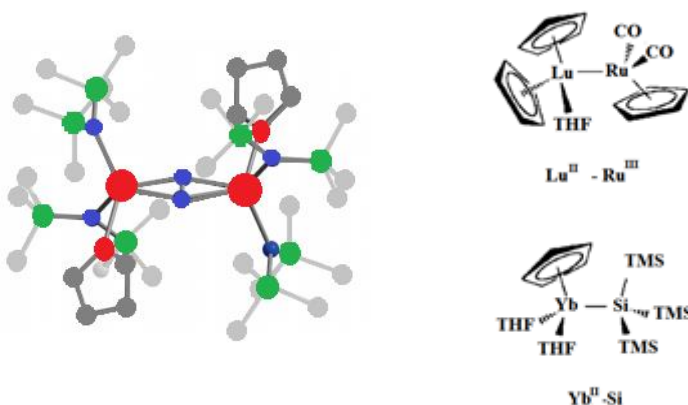


Рис. 4. Структура радикально-мостикового $[N_2]^{3-}$ -комплекса $[K(18\text{-crown}_6)(\text{thf})_2][Ln_2\{N(\text{SiMe}_3)_2\}_4(\text{thf})_2(\mu\text{-}\eta_2\text{-}\eta_2\text{-}N_2)]$ (слева). Лантанидные комплексы $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{THF})\text{LuRu}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ (справа вверху), $[\text{Yb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2\}]$ (справа снизу).

Известны исследования взаимодействия лантаноидов в молекулах: $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{THF})\text{LuRu}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ и $[\text{Yb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2\}]$ [58] (рис. 4, справа). Расчеты, выполненные по методам, использующим т.н. полное активное пространство (complete active space, **CAS**) – метод самосогласованного поля (self-consistent field, **CASSCF**) и метод теории возмущений второго порядка (second-order perturbation theory, **CASPT2**) проводились для лучшего понимания природы взаимодействий между двумя ионами металлов. Анализ волновой функции **CASSCF** показал, что электронная структура этих систем не является многоконфигурационной, а результаты **CASSCF/CASPT2** и **DFT** дают одно и то же описание природы связи Ln-M., т.е. f -электроны локализуются в центре Ln и не участвуют в связывании ни в одной из изученных систем. К аналогичному выводу пришли авторы в работе [59], в которой исследуется биядерный комплекс – $[(\text{acac})_3\text{Eu}(\mu\text{-bрум})\text{Tb}(\text{acac})_3]$, где брум – 2,2'-бипиридин, асac – ацетилацетонат. Авторы утверждают, что внутренняя

4*f*-оболочка обоих ионов Ln³⁺ защищена от окружающей среды оболочками 5*s* и 5*p*; она локализована вблизи ядра и слабо взаимодействует с лигандами, в связи с экранированием 5*s* и 5*p* оболочками. Это подтверждается тем фактом, что наблюдаемые полосы излучения 4*f*-4*f* довольно узки и почти совпадают для разных соединений иона лантаноида Eu³⁺.

Таким образом, по имеющимся данным на сегодняшний день об обменных взаимодействиях в многоядерных комплексах лантаноидов, можно сказать, что отсутствуют систематические знания о корреляциях между структурными данными и величиной, и типом обменного взаимодействия. Исключение представляют биядерные комплексы, рассмотренные выше.

Следует отметить, что квантово-химические расчеты методом DFT, которые дают информацию о химическом связывании, о зарядах на атомах, довольно трудоемкие для комплексов лантанидов [60], и не всегда дают корректный результат, а расчеты высокого уровня CASSCF помимо трудоемкости еще и очень сложные [58, 59], поэтому встает вопрос о поиске методов, которые можно было бы комбинировать с методом магнитной восприимчивости. Одним из таких методов является РФЭС.

1.4 РФЭС-спектроскопия для исследования комплексов лантаноидов

В работе [61] для определения перераспределения электронной плотности между акцептором и донором, связанным с комплексообразованием, были проведены РФЭС-исследования металл - органических каркасов [Ln(bta)]·nH₂O, где n = 3, 4, 5 или 6, bta – бензол-1,3,5-триацетат-ион, где Ln = La(III), Nd(III), Eu(III), Tb(III), Ho(III), Tm(III), Lu (III). Были определены E_{связи} для основных РФЭС-линий Ln3*d*, Ln4*d*, Ln5*p*, C1*s*, O1*s* комплексов. Все изменения энергий связи электронов C1*s* и O1*s* в спектрах комплексов свидетельствуют о перераспределении электронной плотности в карбоксилатном O-C-O фрагменте, вызванной комплексообразованием ионов металлов с лигандом через атомы кислорода. Разница между значениями энергии связи электронов C1*s* и O1*s* лиганда H₃bta и его комплексов может играть роль параметра, который характеризует взаимодействия карбоксилатной группы с ионами металлов. На рис. 6 показаны результаты разложения спектральных линий C1*s* и O1*s* для bta-лиганда и комплекса [Eu(bta)]·4H₂O. Разложение спектральной линии C1*s* bta-лиганда показало наличие трех пиков, каждый из которых принадлежит атомам углерода карбоксилатных групп в разном атомном окружении [62]. Анализы показывают, что положение наиболее интенсивной компоненты линии одинаково как

для свободного, так и связанного лиганда ($E_{\text{связи}}=284,7$ эВ, рис.5) и соответствует атомам углерода бензольного кольца. Меньшая по интенсивности компонента линий принадлежит углероду метиленовых CH_2 – групп свободного β -лиганда с энергии связи 286,1 эВ. Разложения спектральных линий $\text{C}1s$ и $\text{O}1s$, выполненные для аналогичных комплексов с другими ионами лантаноидов показало, что $E_{\text{связи}}$ С-С бензольного кольца остается неизменной во всех соединениях и равной 284,7 эВ. Энергия связи метиленовой группы одинакова для свободного β -лиганда и комплексов с Nd(III) , Tb(III) , Ho(III) ($E_{\text{связи}}=286,1$ эВ), но больше на 0,2 эВ для комплекса с Eu(III) ; а для комплексов с ионами La(III) , Tm(III) и Lu(III) $E_{\text{связи}}$ нельзя определить из линии $\text{C}1s$. Основные изменения $E_{\text{связи}}$ происходят в окружении атома углерода, который принадлежит к карбоксильным группам (рис. 5).

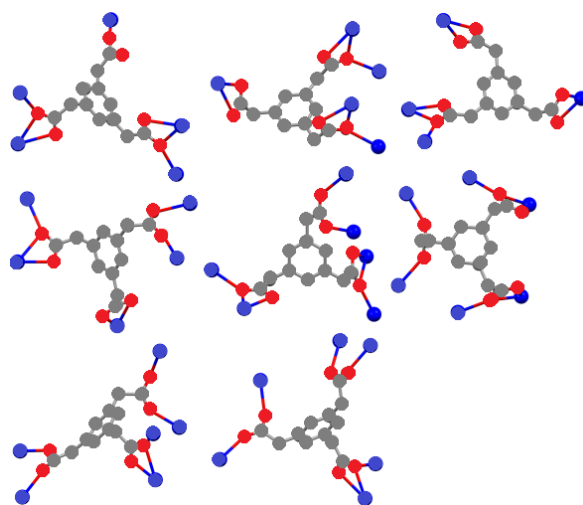


Рис. 5. Различие в окружении карбоксилатных групп β -лиганда в комплексах лантаноидов(III). Обозначения атомов: лантаноид (*синий*), кислород карбоксилатных групп (*красный*), углерод (*серый*) [63-66]

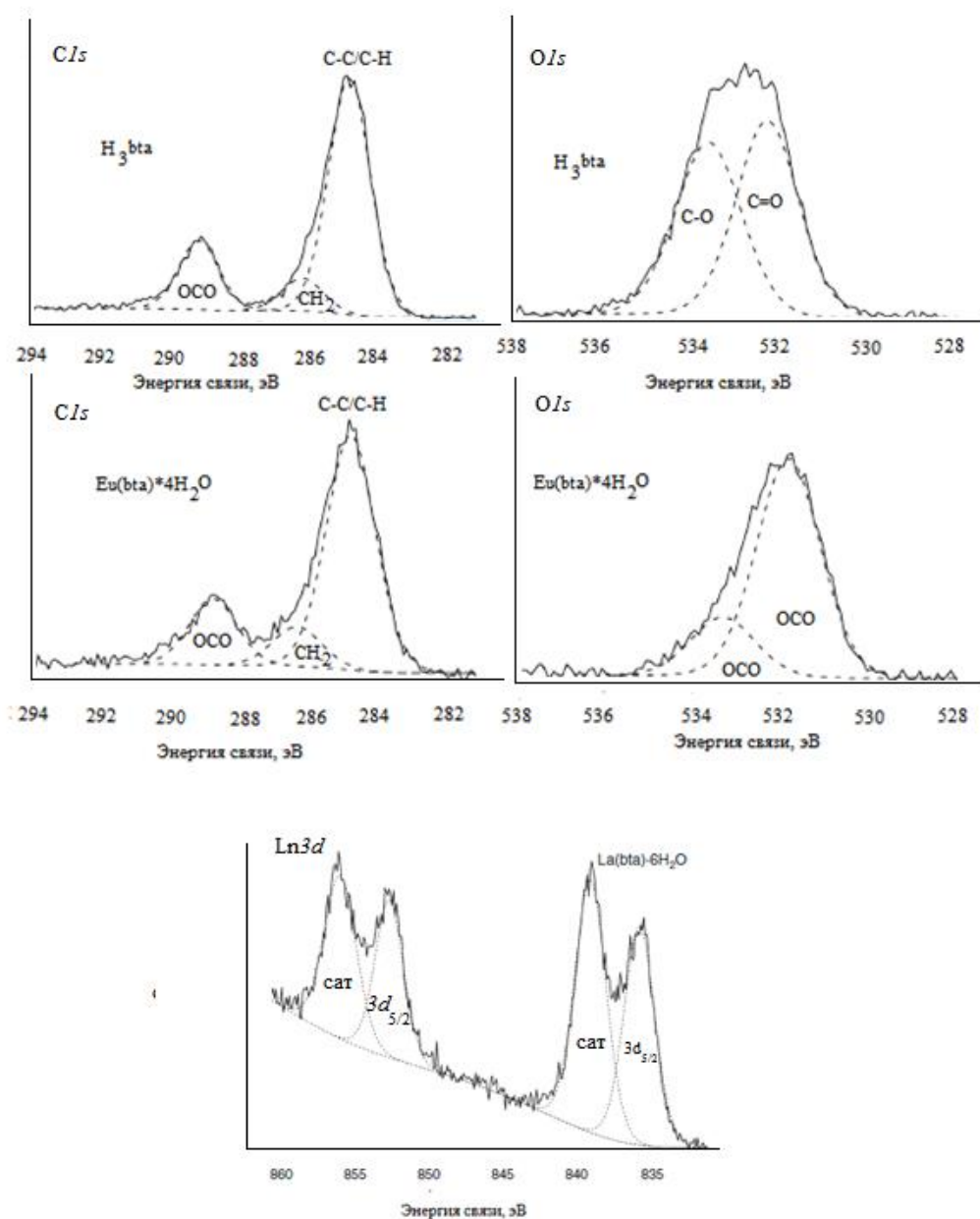


Рис. 6. $C1s$ -, $O1s$ -, $Ln\ 3d$ -спектры H_3bta , $[Eu(bta)] \cdot 4H_2O$ и $[La(bta)] \cdot 4H_2O$

Уменьшение энергии связи означает, что электронная плотность на атоме увеличивается при комплексообразовании [62]. Разложение спектральной линии $O1s$ свободного bta -лиганда показывает наличие двух пиков (рис. 6). Оба пика $O1s$ принадлежат карбоксильной группе. Образование комплексов приводит к тому, что энергия связи электронов $O1s$ в $O-C-O$ группе bta -лиганда становится равной [65]. В случае анализируемых комплексов можно наблюдать одну интенсивную линию около 532 эВ, а вторую выше 533 эВ низкой интенсивности вместо двух интенсивных полос, присутствующих в полном спектре свободного H_3bta (рис. 5). Эта единственная интенсивная линия, расположенная в районе 532 эВ, соответствует одному типу атомов кислорода, а именно атомам кислорода, образующим карбоксилатные группы. Единственная линия $O1s$ смещается в сторону меньших значений энергии связи по

сравнению со спектром кислоты, и изменения находятся в диапазоне $\Delta E_2 = 0,2-0,5$ эВ. Полная ширина на уровне половины максимума амплитуды (full width at half maximum, **FWHM**) спектральной линии $O1s$ указывает либо на одно состояние атома O, либо на незначительную разницу энергий между двумя состояниями, что делает их практически идентичными. Вторая компонента разложения линии $O1s$ с максимумом при 533,5 эВ соответствует атому кислорода, находящемуся в составе кристаллогидратных молекул воды. Все изменения энергии связи, наблюдаемые в спектрах $C1s$ и $O1s$ для bta-лиганда и комплексов, свидетельствуют о перераспределении электронной плотности в карбосилатном фрагменте O-C-O, вызванном комплексообразованием иона металла с лигандом через атомы кислорода.

На рис. 6 показано разложение спектра $La3d$ с четырьмя пиками, соответствующими спин-орбитальному расщеплению ($La3d_{3/2}$ и $La3d_{5/2}$) и сателлитами со стороны более высокой энергии связи. Разница энергии между основными линиями ($3d_{3/2}-3d_{5/2}$) и сателлитами ($3d_{cam}-3d_{3/2}$ и $3d_{cam}-3d_{5/2}$) составляет 16,7, 3,3 и 3,2 эВ соответственно. Сателлиты соотношены авторами с переносом заряда с лиганда на незанятую $4f$ -орбиталь лантаноида. В случае комплекса с Tb(III) разница энергий между основными линиями и между основными и сателлитами возрастает до 34,7, 6,7 и 9,2 эВ соответственно. Для комплексов с Nb(III) и Eu(III) наблюдалось только спин-орбитальное расщепление линий.

Метод РФЭС успешно также применялся для определения энергий связей в работах [67-72]. Проанализировав вышесказанное, можно сделать вывод, что метод РФЭС может быть хорошей альтернативой квантово-химическим расчетам для получения информации о зарядовом состоянии, степени ионности связи лантаноид-лиганд и может быть комбинирован с методом статической магнитной восприимчивости.

Исследуемые образцы в некоторых работах требуют подтверждения структуры каким-либо дополнительным методом, помимо метода рентгеновской дифракции, и тогда на помощь может прийти спектроскопия околопороговой тонкой структуры рентгеновского поглощения (X-ray Absorption Near Edge Structure, **XANES**) и метод, основанный на анализе протяжённой тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения (Extended Xray Absorption Fine Structure, сокращенно **EXAFS**). Ниже приведен краткий обзор о применении XANES-спектроскопии к исследованию комплексов лантаноидов.

1.5. XANES-спектроскопия для исследования комплексов лантаноидов – эксперимент и теоретическое моделирование

В последнее время мощным методом изучения электронной и атомной локальной структуры соединений стала XANES-спектроскопия. При поглощении рентгеновских фотонов на энергиях, соответствующих энергиям остовных электронных орбиталей, происходит возбуждение и переход электронов в область незанятых состояний. Зависимость коэффициента поглощения вещества от энергии фотонов рентгеновского излучения, падающего на образец, в диапазоне, близком к энергиям остовных электронных уровней, называют спектром рентгеновского поглощения. Когда энергия рентгеновских фотонов равна или превышает энергию перехода возбужденного фотоэлектрона с остовного уровня на ближайший свободный электронный уровень, наблюдается резонансное поглощение. Такие области зависимости коэффициента рентгеновского поглощения от энергии падающих фотонов, в терминологии спектроскопии рентгеновского поглощения – **XAS** (PAC) принято называть краями поглощения. Края поглощения в XAS-спектроскопии обозначаются в соответствии с остовным уровнем, с которого при поглощении рентгеновского фотона происходит процесс возбуждения фотоэлектрона. Например, для К-края остовным уровнем является $1s$ -оболочка, для L_2 -края $2p_{1/2}$, для L_3 -края $2p_{3/2}$ и т.д. Для соединений лантаноидов, особый интерес представляет спектроскопия рентгеновского поглощения за $L_{2,3}$ -краями, которая позволяет исследовать электронную структуру свободных d -состояний.

Стоит отметить, что исследование L_3 -края является предпочтительным в большинстве случаев благодаря вырожденности $2p$ -уровня, что обеспечивает удвоенную интенсивность линии поглощения $2p_{3/2}$ по отношению к L_2 - и L_1 -краям.

Если говорить о переходных металлах, в спектре поглощения L_3 -края наблюдается четкая форма пика т.н. «белой линии» (white line, **WL**) - наиболее интенсивный резонанс поглощения в спектрах по сравнению с К-краями, которые соответствуют переходам от $1s$ -остовных орбиталей к типично делокализованным $2p$ -состояниям [73]. Такие же острые интенсивные пики WL наблюдаются также для L_3 -спектров лантаноидов и изменения локализации их энергии может быть использовано для оценки изменений в степени окисления Ln атомов [74,75]. Степень окисления также можно оценить по появлению многоэлектронных возбуждений в спектрах XANES, связанных с изменениями электронной конфигурации в оболочке $4f$ через экранирующие эффекты и возбуждения с переносом заряда [76-80]. Для XANES-

спектроскопии L_3 -краев лантаноидов прямой переход на $4f$ -уровень запрещен в связи правилом отбора для дипольных переходов ($\Delta l = \pm 1$), однако в некоторых работах [81] сообщалось о слабых особенностях, наблюдаемых на низкоэнергетическом наклоне основного резонанса поглощения L_3 , и эти особенности были связаны с дипольными переходами, учитывая, что чистые квадрупольные переходы ($\Delta l = \pm 0, 2$) можно наблюдать только в соединениях, где возможна симметрия инверсии [82,83]. На примере оксида Ce(IV) это было показано А.В. Солдатовым и другими исследователями [84]. XANES-спектр за L_3 -краем в исследуемых соединениях в основном определяется плотностью свободных d -состояний, а не квадрупольными переходами $2p$ - $6s$, т.е. интенсивность последних переходов может рассматриваться как пренебрежимо малая при выполнении расчетов полного многократного рассеяния. Оболочка $4f$ может быть исследована с помощью рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии или мягкой рентгеновской абсорбционной спектроскопии, так называемая NEXAFS (структура ближнего края рентгеновского поглощения), имеющая дело с дипольным разрешенным переходом с $3d/4d$ орбиталей. [76]. В обоих случаях эксперимент технически сложный, так как необходим глубокий вакуум для работы с мягкими рентгеновскими лучами или регистрации фотоэмиссии. Таким образом, проведение измерений в условиях *in situ* (например, катализ, электрохимия и т.д.) или в экстремальных условиях (например, высокое давление) сложно выполнимо. Недавно [76,85] было сообщено о внедрении XANES высокого разрешения (high resolution XANES, **HR-XANES**), а также спектроскопии резонансного неупругого рентгеновского рассеяния (resonance inelastic X-ray scatter, **RIXS**) в качестве более точного инструмента для исследования валентности d - и f -орбиталей лантаноидов.

Техника HR-XANES позволяет значительно снизить уширение спектральных линий и получить большее разрешение, чем в стандартной XAS-спектроскопии. С помощью метода регистрации HERFD (high energy resolution fluorescence detection), ширина спектральных линий больше не ограничивается временем жизни «дырки» на $2p_{3/2}$ уровне благодаря подходу, основанному на обнаружении зависимости интенсивности линии излучения $L\alpha 1$ от энергии падающего излучения [86]. Это дает возможность измерять даже слабые характеристики со значительно улучшенным энергетическим спектральным разрешением и пределом обнаружения. Сочетание методов спектроскопии HR-XANES и RIXS с квантово-механическим моделированием позволило получить больше информации об электронном строении

координационных соединений на основе актинидов и лантаноидов [85]. В той же работе применение программного пакета FEFF 9.5 [87] для выполнения расчетов *ab-initio*, основанных на теории многократного рассеяния (multi scattering, **MS**) показало себя в качестве эффективного способа моделирования как дипольных, так и квадрупольных переходов в спектрах L_3 - XANES и L_3 -RIXS для соединений лантаноидов. Важной задачей является оптимизация расчетного подхода для моделирования L -краев комплексов переходных металлов, а также других соединений с сильно коррелированными электронами. Несколько способов правильного описания спектральных особенностей в таких системах, были описаны в обзорной статье А. Гудой и др. [88]. Наиболее широкое применение получают методы, основанные на мультиплетном подходе [89], решении уравнения Бете-Солпатера (BSE) [90-92] и применение методов пост-Хартри-Фока (HF) [91,92]. Современные программные пакеты, использующие базисные наборы плоских волн, широко распространенные в физике твердого тела, в силу применяемого приближения псевдопотенциала, не могут учитывать наличие «дырок» в остовных уровнях, что делает невозможным моделирование спектров XANES [88]. Однако недавно было продемонстрировано успешное применение программного пакета, использующего метод конечных разностей для ближней структуры (Finite difference method for near-edge structure, **FDMNES**) [93], и теории MS для теоретического моделирования краев поглощения $L_{2,3}$ в системах, имеющих $4f$ и $5d$ -электроны. В частности, данная программа успешно была применена для моделирования спектров XANES $L_{2,3}$ -краев оксида рения [94], фазы NdMg [95], а также в соединениях, имеющих атомы с $5f$ и $6d$ -электронами.

Таким образом, исследование и анализ спектров L_3 -краев в сочетании с квантово-механическим моделированием является актуальным для понимания электронного строения и окружения ионов лантаноидов в координационных соединениях.

1.6 Соединения с лантаноидами и их применение: люминофоры, хромофоры, кубиты для квантовых компьютеров, магнитные материалы и молекулярные магнетики

В последние годы активно растёт интерес исследователей к комплексным соединениям лантаноидов, так как эти соединения часто проявляют особые магнитные и люминесцентные свойства, что связано с наличием у лантаноидов $4f$ -оболочек. Комплексы лантаноидов применяются в различных областях науки и техники: от

оптоэлектроники до биомедицины). Например, комплексы Gd используются в качестве контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии, комплексы Dy – в качестве молекулярных магнетиков, комплексы Eu, Tb, Sm, Er, Yb и Nd используются в качестве катализаторов, преобразователей солнечной энергии, сенсоров и излучателей в видимой (Eu, Tb, Sm) и инфракрасной (Er, Yb, Nd) области спектра [4-13].

1.6.1 Люминофоры

В перспективе применение соединений лантаноидов возможно в качестве эмиссионных материалов в органических светоизлучающих диодах (organic light-emitting diodes, **OLEDs**) [96-99].

Механизм люминесценции координационных соединений лантаноидов заключается в поглощении света лигандом и передаче энергии через свой триплетный уровень иону лантаноида, который излучает ее в виде электромагнитной волны. Вследствие этого молекулярный дизайн последних сводится к поиску подходящих пар лиганд – лантаноид, дающих стабильные координационные соединения, обладающие оптимальным триплетным уровнем лиганда для возбуждения соответствующего резонансного уровня иона лантаноида.

В качестве перспективных материалов для лантаноидных OLED рядом авторов [97-103] рассматриваются хелатные комплексы, содержащие в качестве лигандов 8-гидроксихинолиновы, фенантролины, β -дикетонатнатные лиганды и фталоцианины.

1.6.2 Применение комплексов лантаноидов в качестве хромофоров

В работах [104-108] исследуется сдвиг люминесцентных линий и химическое распознавание ионов лантаноидов на примере комплексных соединений с переключением способа координации лиганда и иона лантаноида. Так, в работе [104] рассматривается ряд гомологичных амбидентатных лигандов, в которых идентичные функциональные диметиламино- и малонатная группы образуют фрагменты, демонстрирующие распознавание катионов вследствие различной к ним аффинности. По отношению к сопряженной π -системе вследствие положительного и отрицательного мезомерного эффекта амино- и карбоксильные группы выступают как донор и акцептор, соответственно. В случае более короткого сопряженного соединения (с одним виниленовым фрагментом) широкий ряд катионов лантаноидов (Eu^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+}) в растворе ацетонитрила координируется на дикарбоксильный конец лиганда, что приводит к поляризации π -системы и сдвигу линий поглощения в красную сторону вследствие внутримолекулярного переноса заряда. При

использовании же «жесткого» катиона Sc^{3+} координация происходит к диметиламиновому концу, что приводит к перетягиванию электронной плотности из π -системы на катион, превращая сопряженную систему из донор- π -акцептор в акцептор- π -акцептор, вызывая синий сдвиг полосы поглощения π -системы (рис. 7).

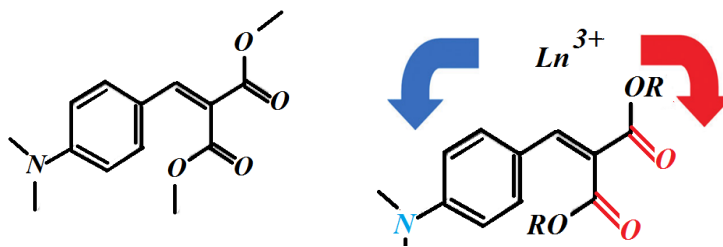


Рис 7. Структура лиганда диметил[(4-диметиламино)бензилиден]малонат (слева) и схема, показывающая красное или синее смещение полосы спектральной линии в т.н. «двухтактных» хромофорах (справа).

1.6.3 Кандидаты для создания кубитов, используемые в квантовых компьютерах, как наименьшие элементы (разряды) для хранения памяти

Двухядерные комплексы лантаноидов перспективны для создания логических элементов спинтроники и квантовых компьютеров на основе логических вентилях, т.н. квантовых битов или кубитов. Одним из вариантов реализации кубитов являются двухядерные лантаноидные комплексы, представляющие собой ассиметричные молекулы, в которой бы состояния ионов лантаноидов находящихся в различном окружении, по-разному зависели бы от ориентации приложенного магнитного поля. Так в работе [109] рассмотрен пример подобного двухядерного лантаноидного комплекса тербия (III) $[Tb_2(HL)_2(H_2L)Cl(py)_2]$, где лиганд H_3L – 6-(3-оксо-3-(2-гидроксифенил)пропионил)-2-пиридинкарбоновая кислота, а py – пиридин. Хелатный лиганд создает различное окружение вокруг каждого иона тербия (рис. 8). Изучая температурную зависимость магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле различной частоты, авторы определили магнитную анизотропию каждого из ионов в диапазоне от 3 до 300К и обнаружили, что в нулевом магнитном поле возбужденные состояния ионов тербия $|J=6, m_J=\pm 6\rangle$ сильно отделены по энергии от основного ($m_J=0$), являясь таким образом, реализацией двухкубитного вентиля. Один из ионов тербия имеет симметрию координационного окружения C_1 и фиксированную ось магнитной анизотропии относительно внешнего магнитного поля, и выступает в роли контрольного элемента логического вентиля, а для другого иона, имеющего симметрию окружения C_{4v} , ось магнитной анизотропии может принимать различное направление, в зависимости от угла δ (рис. 8).

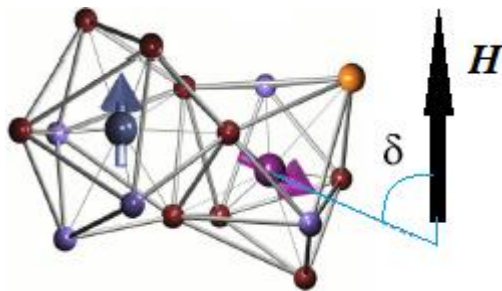


Рис. 8. Координационное окружение ионов тербия(III) и направление их осей магнитной анизотропии во внешнем магнитном поле.

Особо примечателен случай для $\angle\delta=66^\circ$: состояние второго иона тербия при радиочастотном воздействии может испытывать переворачивание спин-орбитального момента при сохранении состояния первого иона, или же при более слабом магнитном поле происходит переворачивание состояний обоих ионов. Таким образом, авторы показывают, что в зависимости от величины магнитного поля комплекс выполняет функцию либо вентиля SWAP (квантовый переключатель), либо вентиля CNOT (т.н. «контролируемое отрицание»).

1.6.4 Применение лантаноидов в качестве перспективных материалов для молекулярных магнитов

Мономолекулярные магниты (MMM, SMMs) – соединения, которые могут сохранять свою намагниченность в отсутствие внешнего магнитного поля в течение длительного времени даже в случае отдельно взятой молекулы. При помещении молекулы MMM во внешнее магнитное поле спины неспаренных электронов, входящих в ее состав, ориентируются по направлению внешнего поля, поскольку именно такая ориентация является наиболее энергетически выгодной. Выключение внешнего магнитного поля в общем случае должно привести к полной релаксации намагниченности и восстановлению случайного распределения направлений индивидуальных спинов в образце, однако в MMM подобная релаксация может быть в значительной степени замедлена за счет некоторых особенностей его электронной структуры. Основной причиной медленной магнитной релаксации является так называемая магнитная анизотропия. На скорость магнитной релаксации может влиять геометрия комплекса [110]. Геометрическое сжатие молекулы усиливает потенциал поля лигандов, которое, как считается, увеличивает энергетическую разницу между основным и первым возбужденным m_j уровнем, и, следовательно, уменьшает скорость, с которой намагниченность достигает теплового равновесия [111].

В работе [112] рассматривается комплекс диспрозия(III) $[\text{Dy}(\text{NO}_3)(\text{MeOH})(\mu\text{-O}, \text{O}'\text{-L})\text{Zn}(\text{M})\text{Br}]$, где M – салицилальдегид, L – 2,2'-((2,2-диметилпропан-1,3-диил)бис(нитрилометилиден))бис(6-метоксифенолято)) (рис. 9). Методом DFT было показано, что хотя внутренние 4*f*-электроны лантаноида эффективно экранированы электронами 5*s* и 5*p*, на 4*f*-электроны, тем не менее, влияют отрицательные заряды донорных атомов лиганда, которые образуют анизотропное электростатическое поле. Например, ион Dy^{3+} с конфигурацией f^9 имеет основное состояние ${}^6\text{H}_{15/2} |J, J_z\rangle = |15/2, J_z\rangle$ с проекциями спин-орбитального момента $J_z = \pm 15/2, \pm 13/2, \dots, \pm 1/2$. Подуровни с наибольшим значением $|J_z|$, $|15/2, \pm 15/2\rangle$, как известно, имеют сжатое электронное сфероидальное распределение [113,114]. Стабилизация этих двух подуровней приводит к более сильной магнитной анизотропии вдоль осей намагниченности, которая достигнута путем локализации сильного отрицательного заряда в осевых положениях координационного окружения иона лантаноида.

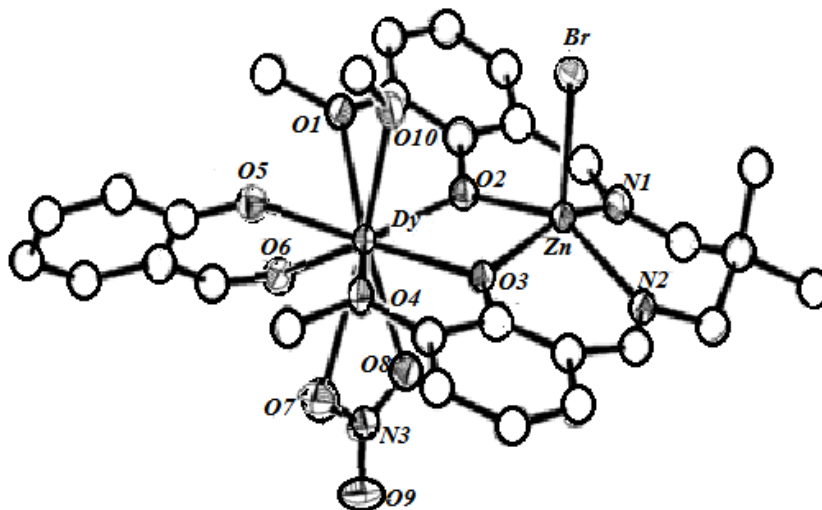


Рис. 9. Структура комплекса Dy(III) – Zn(II).

DFT анализ показал, что отрицательный заряд на атомах кислорода фенокси-групп (O2 и O3, рис. 9) имеет гораздо большую величину, чем на тех кислородах, которые входят в состав метанольных (O10), метокси- (O1, O4) и нитратных лигандов (O7, O8). Донорные атомы фенокси-групп занимают осевые положения, что усиливает сплюснутый характер электронной плотности атома диспрозия в его основном электронном состоянии и приводит к относительно большому т.н. барьеру анизотропии, т.е. энергетическому барьеру, отделяющему для стабильных антипараллельных направления магнитного момента.

Отсюда можно сделать вывод, что при разработке SMMs важным пунктом является величина формального отрицательного заряда на донорных атомах лигандов,

которые влияют на барьер анизотропии. Формальный отрицательный заряд в свою очередь может быть определен разными методами.

На скорость магнитной релаксации, о которой говорится выше, влияют межмолекулярные взаимодействия и внутримолекулярные взаимодействия. Ишикава и его коллеги первыми заметили, что диамагнитное разбавление соединений $[\text{LnPc}_2]^-$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Tb}$) привело к резкому сдвигу в температурной зависимости данных магнитной восприимчивости в переменном поле [115]. Этот результат свидетельствует о важном влиянии межмолекулярных магнитных дипольных взаимодействий на релаксацию в объемных кристаллических образцах. Хотя это явление было детально изучено в мономолекулярных магнитах переходных металлов [116], только недавно влияние межмолекулярных эффектов стало более детально исследовано в мономолекулярных магнитах f -элементов [117]. Авторы в статье [118] исследовали тригональный призматический комплекс $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{BPzMe}_2)_3]$, где H_2BPzMe_2 – дигидробис(диметилпиразолил)борат (рис. 10), который демонстрирует медленную магнитную релаксацию в нулевом магнитном поле только при разбавлении в диамагнитной матрице. Авторы пришли к заключению, что более медленный процесс релаксации не является внутримолекулярным, так как в рассмотренном случае магнитный гистерезис становился более заметным только при увеличении разбавления, т.е. при уменьшении вероятности диполь-дипольных взаимодействий. И наоборот, авторы наблюдали, что более высокие степени магнитного разбавления подавляли гистерезис и приводили к его окончательному исчезновению; таким образом, эта медленная релаксация межмолекулярная по происхождению.

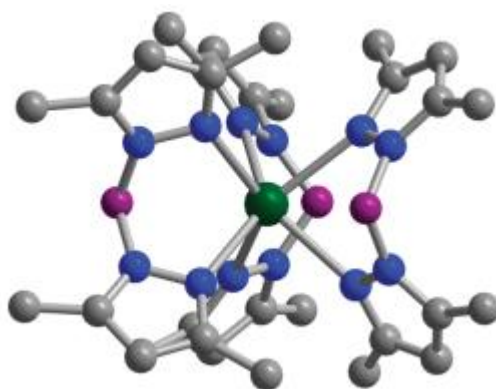


Рис. 10. Структура тригонального призматического комплекса $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{BPzMe}_2)_3]$. Цветовое обозначение атомов: Dy (зеленым), N (синим), С (серым), В (фиолетовым).

Вышеприведенные результаты четко демонстрируют значительное влияние дипольных взаимодействий в одноядерных магнетиках на основе f -элементов и показывают, что такие взаимодействия могут способствовать явлению релаксации,

происхождение которой может быть ошибочно принято за межмолекулярное. В частности, там, где преобладают межмолекулярные взаимодействия, такие эффекты могут приводить к сравнительно небольшим релаксационным барьерам или способствовать релаксационному поведению, такому как магнитный гистерезис.

Важность внутримолекулярных взаимодействий была показана в исследовании [119], где мооядерный комплекс Dy(III) $[\text{Dy}(\text{H}_3\text{L})_2](\text{NO}_3) \cdot \text{EtOH} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ демонстрирует поведение SMM, тогда как трехъядерный комплекс $(\text{HNEt})_2[\text{Dy}\{\text{Mn}(\text{L})\}_2](\text{ClO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с тем же органическим лигандом ($\text{H}_4\text{L} - 2,2'\text{-}\{[(2\text{-аминоэтил)имино}]\text{бис}[2,1\text{-этандиилнитрилоэтилиден}]\}\text{-}2\text{-гидрокси-бензойная кислота}$) является слабым ферромагнетиком, не проявляющим поведения SMM (рис. 11). Этот результат на первый взгляд нелогичен, поскольку успех использования комбинации $3d/4f$ при поиске новых SMM обычно заключается в увеличении числа магнитных моментов, обеспечиваемых ионами $3d$ -металлов. Однако добавление обменной связи во втором комплексе, действует на ион диспрозия как флуктуирующее магнитное поле, которое вызывает изменение намагниченности Dy. Другими словами, это означает, что комбинация анизотропных ионов Ln, такие как Dy(III) с высокоспиновыми (и изотропными) ионами $3d$ -металлов, такими как Mn(II), может привести к усилению туннелирования намагниченности на ионе Dy(III) в результате воздействия локальных полей, создаваемых парамагнитными $3d$ -ионами, когда обменное взаимодействие между ионами $4f$ и $3d$ слишком слабое.

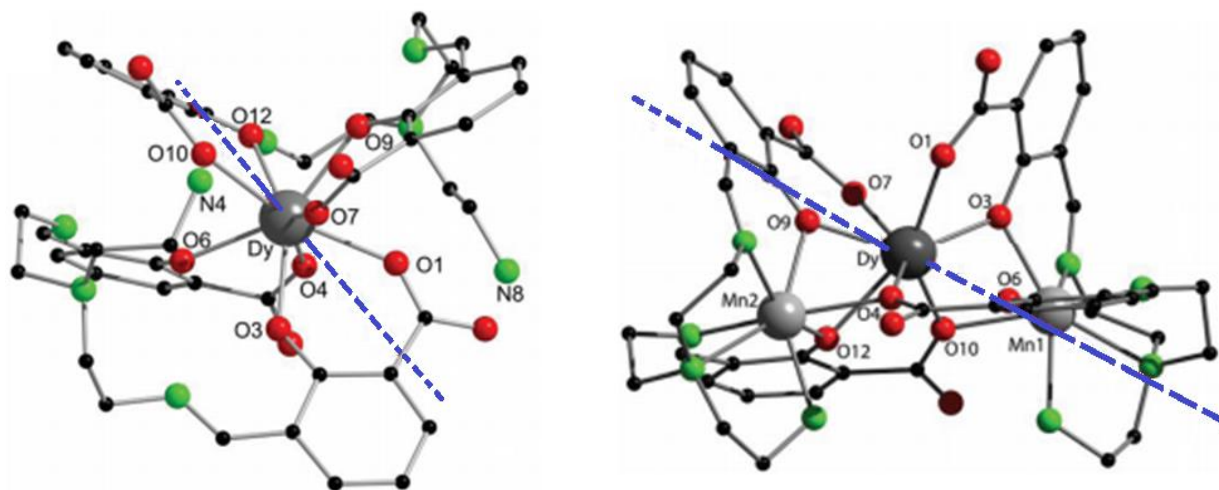


Рис. 11. Структура $[\text{Dy}(\text{H}_3\text{L})_2]^+$ катиона соединения (слева), структура аниона соединения $[\text{Dy}\{\text{Mn}(\text{L})\}_2]$ (справа), ось магнитной анизотропии (синяя пунктирная линия).

Подводя итог, можно сделать вывод о том, что добавленные ионы переходных металлов в системах $3d/4f$ должны иметь относительно сильные обменные взаимодействия с ионами Ln, что проявляется в улучшении свойств SMM.

1.7 Основные выводы к главе 1

1. Соединения с лантаноидами – перспективные материалы для их использования в качестве люминофоров, хромофоров, кубитов для квантовых компьютеров, магнитных материалов и молекулярных магнетиков.

2. Для того чтобы оценить возможность потенциального применения соединений лантаноидов в качестве магнитных материалов важно знать величину и тип обменных взаимодействий в конкретных системах, понимать механизмы, по которым они реализуются.

3. Механизмы обменного взаимодействия связаны с характером и особенностями межатомного химического связывания в соединениях лантаноидов. В оксидах может быть образование внутренних валентных МО, которые в большей степени состоят из L_n5p - и $O2s$ - АО. В многоядерных комплексах лантаноидов связь между атомами редкоземельных элементов и лигандами преимущественно ионная, но можно ожидать, что в многоядерных комплексах лантаноидов возможно помимо ионной связи лантаноид – лиганд присутствие слабой ковалентной составляющей, которая связана с образованием ВВМО.

4. Одними из параметров, которые определяют величину, тип обменного взаимодействия являются геометрические параметры комплекса (расстояния лантаноид-мостиковый атом) и характер химического связывания металл-лиганд. Это подтверждается исследованием оксидов лантаноидов и биядерных комплексов. Для многоядерных комплексов такая информация отсутствует, поэтому актуальным является исследование и поиск корреляцией между расстоянием L_n-L_n и типом обменного взаимодействия, а также их связь с химическим связыванием L_n -лиганд.

5. Чтобы оценить характер химического связывания необходимо знать зарядовое состояние, которое, в свою очередь, может быть оценено квантово-химическими расчетами. Однако, как видно из рассмотренного литературного обзора, DFT-расчеты в случаях с комплексами лантаноидов дают не всегда корректные результаты, а расчеты, основанные на CASSCF-методе, являются очень сложными, поэтому возникает необходимость привлечь экспериментальный метод, с помощью которого можно будет определить зарядовое состояние на мостиковых атомах. Из литературного обзора видно, что метод РФЭС может успешно применяться для ответа на вопрос о зарядовых состояниях различных атомов и уточнении химического связывания.

6. XANES-спектроскопия – целесообразный метод для уточнения локальной структуры комплексов лантаноидов.

7. Литературный обзор показал, что систематические исследования магнитных свойств многоядерных комплексов лантаноидов на данный момент требуют дальнейшего совершенствования и развития.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ, ОПИСАНИЕ ИССЛЕДУЕМЫХ ОБРАЗЦОВ, УТОЧНЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ДАННЫХ

2.1 Методики проведения измерений

2.1.1 Методика проведения измерений магнитной восприимчивости методом Фарадея

Измерение магнитной восприимчивости проводилось на установке «Весы Фарадея» (рис. 12) в температурном диапазоне 80-300К. Проведение эксперимента в широком интервале температур происходит существенно быстрее для образца достаточно малого линейного размера, для которого выполняется условие вдоль вертикальной оси: $\frac{\partial H}{\partial z} = const$. В этом случае на протяжении всей длины ампулы с исследуемым образцом обеспечивается неоднородное магнитное поле с постоянным градиентом вдоль оси z . Тогда сила, действующая на образец со стороны магнитного поля, может быть измерена при помощи достаточно чувствительных весов, что позволяет рассчитать магнитную восприимчивость по формуле:

$$P_z = \chi \cdot m \cdot H \cdot \frac{\partial H}{\partial z} \quad (14)$$

где P_z – проекция веса образца на ось z , χ – магнитная восприимчивость образца, m – масса образца, H – напряженность магнитного поля, $\frac{\partial H}{\partial z}$ – градиент магнитного поля.

Геометрия электромагнита подобрана таким образом, чтобы магнитное поле в горизонтальной плоскости было однородным вдоль всей длины ампулы (10 мм), т.е. выполнялось условие: $\frac{\partial H}{\partial x} = \frac{\partial H}{\partial y} = 0$

Калибровка получаемых величин осуществляется относительно эталона ($\text{HgCo}(\text{SCN})_4$, $\chi(300\text{K})=15,611 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г.}$) по формуле:

$$\chi_{\text{обр}} = \chi_{\text{эт}} \cdot \frac{m_{\text{эт}}}{m_{\text{обр0}}} \cdot \frac{P_{\text{обр}}}{P_{\text{эт}}} = C(H) \cdot P_{\text{обр}} \quad (15)$$

где – индексы «эт» и «обр» относятся к эталону и исследуемому образцу соответственно, $C(H)$ – калибровочный коэффициент при данном магнитном поле.



Рис. 12. Фотография установки «Весы Фарадея» для измерения магнитной восприимчивости.

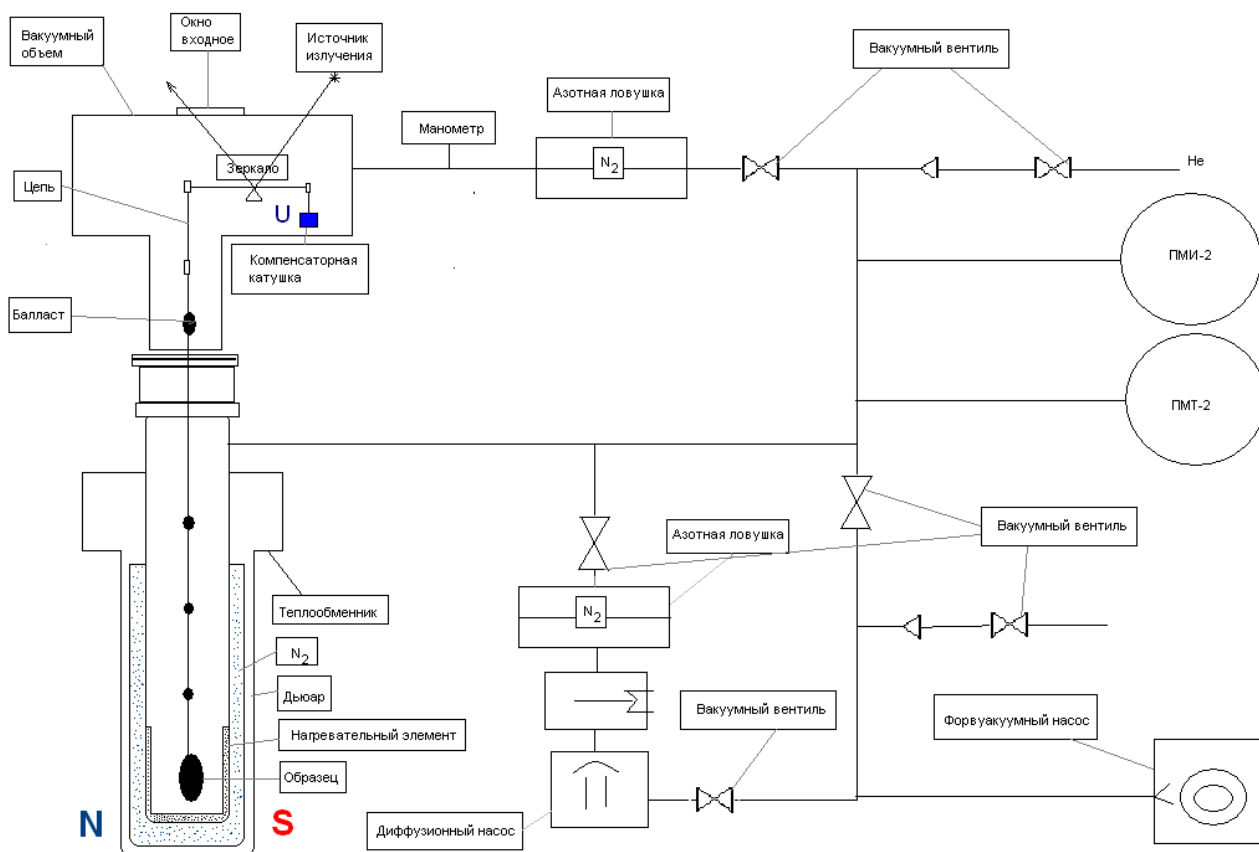


Рис. 13. Принципиальная схема установки для измерения магнитной восприимчивости.

ПМИ-2 – манометрический ионизационный преобразователь,

ПМТ-2 – манометрический термопарный преобразователь.

Величина напряженности магнитного поля в установке может изменяться в диапазоне от 0 до 11 кЭ. При выполнении экспериментов с постоянной величиной напряженности магнитного поля, используется датчик Холла, прикрепленный

к сердечнику электромагнита, что позволяет достигнуть точности установления и стабилизации требуемого величины напряженности магнитного поля в 2%.

Малые размеры образца и сравнительно небольшая напряженность делают измерение веса весьма чувствительным к внешним воздействиям и вибрациям. Для уменьшения этих помех используется массивный антивибрационный стол, благодаря которому положене исследуемого образца фиксировано относительно магнитного поля с точностью не менее 1 мм.

Измерения веса образцов проводятся с помощью кварцевых весов по фотокомпенсационной схеме (рис. 13): вес образца компенсируется силой вытягивания сердечника в компенсационную катушку. При этом зеркало, закрепленное на оси качания кварцевых весов, отражает излучение лампы накаливания на активную поверхность фотосопротивления. Положение равновесия весов соответствует балансу сопротивлений «плеч» фоторезистора. Использование прецизионных потенциометров для измерения напряжения, прикладываемого к компенсационной катушке, позволяет измерять изменение веса образца с точностью 0,3 мкг.

Кварцевые весы помещаются в вакуумный объем, к которому через разъемное уплотнение подсоединена двухслойная трубка-теплообменник, заполненная гелием при давлении 2-5 мм.рт.ст. В данном теплообменнике размещается нагревательный элемент, обеспечивающий максимальную температуру в области исследуемого образца до 500К. Вокруг теплообменника размещен сосуд Дьюара для жидкого азота, позволяющий понижать температуру в области образца до 80К. Стабилизация температуры образца осуществлялась с точностью 0,15К.

На установке кроме измерений температурных зависимостей веса образца также проводились измерения веса в зависимости от вариации величины напряженности магнитного поля с целью контроля чистоты образца для разных комплексов. В некоторых образцах присутствовала незначительная примесь, которая вычиталась по методике, описанной в литературе [120]. Напряженность магнитного поля при получении температурных зависимостей магнитной восприимчивости составляла 9 кЭ. Во время измерений образец располагался в инертной атмосфере.

Навески образцов делались в пределах 5-10 мг, масса контролировалась прецизионными весами - три раза до измерений и три раза после измерений. Образцы в виде порошка с помощью специальной диамагнитной лопатки насыпались в кварцевую ампулу, предварительно очищенную вместе

с диамагнитной лопаткой с помощью ацетона. Далее ампула вместе с образцом погружалась в теплообменник и подвешивалась на крючок.

Из измеренного значения магнитной восприимчивости диамагнитный вклад определялся с помощью формулы: $\chi_d = \sum_{i=1}^N \frac{n_i M_i}{2}$, где M – молекулярная масса, i – количество атомов одного сорта, N – общее количество атомов [121].

С целью однозначно установить поведение эффективного магнитного момента четырехъядерных и пятиядерных комплексов в температурном диапазоне 80-300К, а также изучить поведение эффективного магнитного момента в диапазоне недоступном на весах Фарадея – 4-80К, мы обратились к коллегам из Института химии ДВО РАН. Сотрудник Лаборатории химической радиоспектроскопии к.х.н. Ткаченко И.А. провел измерения магнитной восприимчивости на **SQUID**-магнитометре (сверхпроводящий квантовый интерферометр, superconduction quantum interference devices) MPMS XL фирмы “Quantum Design” в интервале температур 2-300К в магнитном поле напряженностью 30 кЭ.

2.1.2 Методика проведения РФЭС-эксперимента

Как уже обсуждалось выше в литературном обзоре, метод РФЭС позволяет детектировать химические сдвиги лантаноидов, обусловленные различием в молекулярном окружении атомов и, как следствие, определять их степень окисления [122].

Спектры РФЭС регистрировались сотрудником С.В. Кощеевым ИК СО РАН из Группы исследования нанесенных металл-оксидных катализаторов на фотоэлектронном спектрометре ES300 (Kratos Analytic) в режиме постоянной энергии пропускания энергоанализатора фотоэлектронов. В этих экспериментах спектры возбуждались рентгеновской трубкой с Mg-анодом или с Al-анодом, которые эксплуатировались со следующими параметрами: потенциал 13 и 14 кВ, соответственно, ток эмиссии 13 и 14 мА, соответственно. Калибровка энергетической шкалы проводилась по энергиям связи $Au4f_{7/2}$ и $Cu2p_{3/2}$, равным, соответственно, 84,0 эВ и 932,7 эВ. Использовался проводящий двухсторонний углеродный скотч для обеспечения хорошего контакта образцов с держателем. Образцы, как правило, наносились парами максимально тонким слоем, так чтобы углеродный скотч не просвечивал. Обычно используемая методика вдавливания образцов в индий была опробована, но не оправдала себя, видимо, потому что эти образцы очень мягкие, не удавалось получить однородный слой. Спектры РФЭС получались уширенными с такой же подзарядкой.

В количественном анализе использованы интегральные интенсивности элементов, регистрируемых в режиме подробного накопления узких энергетических областей, для которых хорошо известны факторы атомных чувствительностей приведенных в справочной литературе [123,124].

Для математической обработки накопленных спектров узких областей использована оригинальная программа (разработка сотрудника ИК СО РАН С.В. Кошечева), включающая предварительный анализ Фурье (сглаживание грубых спектров), выравнивание базовой линии на границах участка и разложение на индивидуальные составляющие, которые могут быть как синглетными (*s*-уровни), так и дублетными (*p*-, *d*- и *f*-уровни). Подробные сведения об указанных методиках описаны в литературе [125]. Дальнейшую процедуру обработки спектров РФЭС проводили с помощью программы XPSpeak [126]. Разложение экспериментальной линии на отдельные компоненты осуществляли с учетом неэквивалентности атомов, входящих в состав исследуемых соединений. Такое разложение выполняли при изменении значений FWHM и площади пиков, а также изменении процентного соотношения функций Гаусса и Лоренца, использовавшихся в разложении. Фон полученного спектра рассчитывали по методу «Ширли»: фон в каждой точке связывается с неупругорассеянными электронами, а они, в свою очередь, возникают из-за рассеяния электронов больших энергий и фон оказывается пропорциональным интегральной интенсивности электронов с большей кинетической энергией.

Калибровка самих спектров при наличии поверхностной подзарядки проводилась по внутреннему стандарту, роль которого выполнял пик *C1s*, относящийся к бензольному кольцу. Для определения его энергии связи было проведено разложение спектров на отдельные компоненты с помощью программы XPSpeak. Ниже, в п.2.2.2 более подробно приведены данные разложения спектров.

2.1.3 Методика проведения XANES-эксперимента

Измерения XANES-спектров проводились с использованием лабораторного спектрометра рентгеновского поглощения Rigaku R-XAS совместно с И.А. Панкиным – сотрудником Международной исследовательской лаборатории нанодиагностики Южного Федерального университета (г. Ростов-на-Дону). В спектрометре используется оптическая система фокусировки. Измерение спектров Ln (где Ln = Dy и Yb) L₃-краев XANES были зарегистрированы в режиме «на прохождение». Образцы в виде порошка смешивали с буферным соединением BN (почти прозрачный материал

в жестком рентгеновском диапазоне) и перетирали до получения однородной тонкодисперсной смеси с последующим прессованием в гранулы оптимальной толщины с площадью поверхности около $1,3\text{см}^2$. Смешивание с буферным соединением необходимо для получения гомогенного образца и оптимизированного скачка поглощения, поскольку оно имеет решающее влияние на качество данных в условиях низкой интенсивности рентгеновского пучка. В качестве источника рентгеновского излучения спектрометра использовалась рентгеновская трубка, оборудованная молибденовым анодом и катодом LaB₆. Напряжение и ток трубки составляли 17 кВ и 70 мА соответственно. Монохроматор и коллимационные щели были установлены в геометрии Роллана, что позволяет эффективно фокусировать рентгеновский луч на образце при постоянном движении рентгеновской трубки и монохроматора. Изогнутый кристалл Ge(311) ($2d=3,4120\text{ \AA}$) был использован для получения монохроматического пучка в диапазоне от 6500 эВ до 9400 эВ с энергетическим разрешением около 3,5-4,0 эВ. Для регистрации интенсивности падающего на образец излучения применялся газонаполненный пропорциональный счетчик (газ аргон под давлением 300 мбар). Для измерения интенсивности проходящего рентгеновского луча использовался сцинтилляционный детектор (SC-70). Чтобы получить лучшее отношение сигнал/шум, было выполнено от 3 до 5 измерений, которые впоследствии были усреднены для каждой выборки.

2.2 Исследуемые образцы

2.2.1 Биядерные комплексы $(\text{bipyH}_2)[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]$, (Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er)

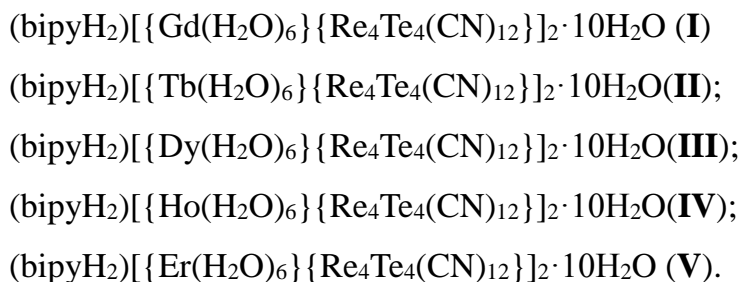
Синтез двухъядерных образцов лантаноидов был проведен в лаборатории синтеза кластерных соединений и материалов ИНХ СО РАН м.н.с. Ю.М. Литвиновой. Ниже приведено краткое описание синтеза на примере комплекса с Gd. Остальные образцы были синтезированы аналогично [126].

Для достоверного определения структуры и состава полученных соединений использовались следующие методы анализа: PCA, рентгено-фазовый анализ, полуколичественный элементный анализ на тяжелые элементы, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, количественный элементный анализ на содержание легких элементов (C, H, N), инфракрасная спектроскопия и термогравиметрический анализ.

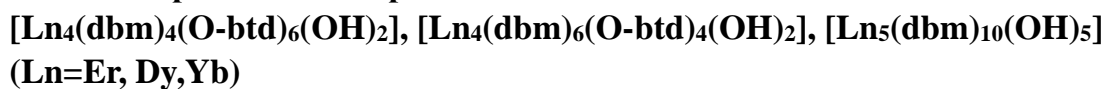
Синтез соединений типа $(\text{bipyH}_2)[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ основан реакции комплексообразования между солями лантаноидов(III), 4,4'-бипиридином

и сильно разбавленным раствором кластерного соединения $K_4[Re_4Te_4(CN)_{12}] \cdot 5H_2O$ в кислой среде ($pH=3$) с последующим упариванием и концентрированием итогового раствора при комнатной температуре в течение недели.

Данным методом были синтезированы и охарактеризованы комплексы:



2.2.2 Четырех и пятиядерные комплексы лантаноидов –



Синтез данных комплексов был выполнен в лаборатории химии полиядерных металл-органических соединений ИХХ СО РАН н.с. к.х.н. Т.С. Сухих. Синтез четырехядерных комплексов может быть реализован двумя способами. Первый способ синтеза состоит в реакции взаимодействия гидроксобензотиадиазола 4-ОН-btd и дибензоилметана Hdbm с хлоридом лантаноида $LnCl_3 \cdot 6H_2O$ в присутствии органического основания. Второй способ основан на реакции замещения лиганда между 4-ОН-btd и пятиядерным комплексом $[Ln_5(dbm)_{10}(OH)_5]$.

Синтез пятиядерных комплексов $[Ln_5(dbm)_{10}(OH)_5]$ заключается в реакции взаимодействия хлорида лантаноида $LnCl_3 \cdot 6H_2O$ и Hdbm в присутствии органического основания. Процедуры синтеза Ln-пятиядерных комплексов, а также структурная характеристика монокристаллической дифракции подробно изложены в работах [128,129].

В проведенной работе были рассмотрены три группы комплексов: $[Ln_4(dbm)_4(O-btd)_6(OH)_2]$ (**1Dy** для Ln = Dy; **1Er** для Ln = Er и **1Yb** для Ln = Yb), $[Ln_4(dbm)_6(O-btd)_4(OH)_2]$ (**2Dy** для Ln = Dy, **2Er** для Ln = Er и **2Yb** для Ln = Yb) и $[Ln_5(dbm)_{10}(OH)_5]$ (**3Dy** для Ln = Dy, **3Er** для Ln = Er и **3Yb** для Ln = Yb). Рентгеноструктурные данные для соединений первых двух типов (**1Ln** и **2Ln**) были получены для кристаллов, содержащих сольватированные молекулы THF (**1Ln**) или толуола (**2Ln**) (рис.14), тогда как исследования магнитных свойств, получение экспериментальных РФЭС- и XANES-спектров проводилось для десольватированных порошкообразных образцов.

По данным рентгеноструктурного анализа монокристаллов [128,130] комплексы **3Dy**, **3Er**, и **3Yb** образованы пятью катионами Ln^{III} , расположенными в вершинах

квадратной пирамиды. Четыре μ_3 -ОН-лиганда находятся над треугольными гранями пирамиды, а один μ_4 -ОН-лиганд расположен над основанием пирамиды (рис.15). Катионы лантаноидов координируют 10 лигандов (dbm^-) двумя способами. Шесть лигандов являются хелатными, а четыре – хелатно-мостиковыми. Таким образом, атомы лантаноидов находятся в квадратно-антипризматическом окружении восьми атомов кислорода.

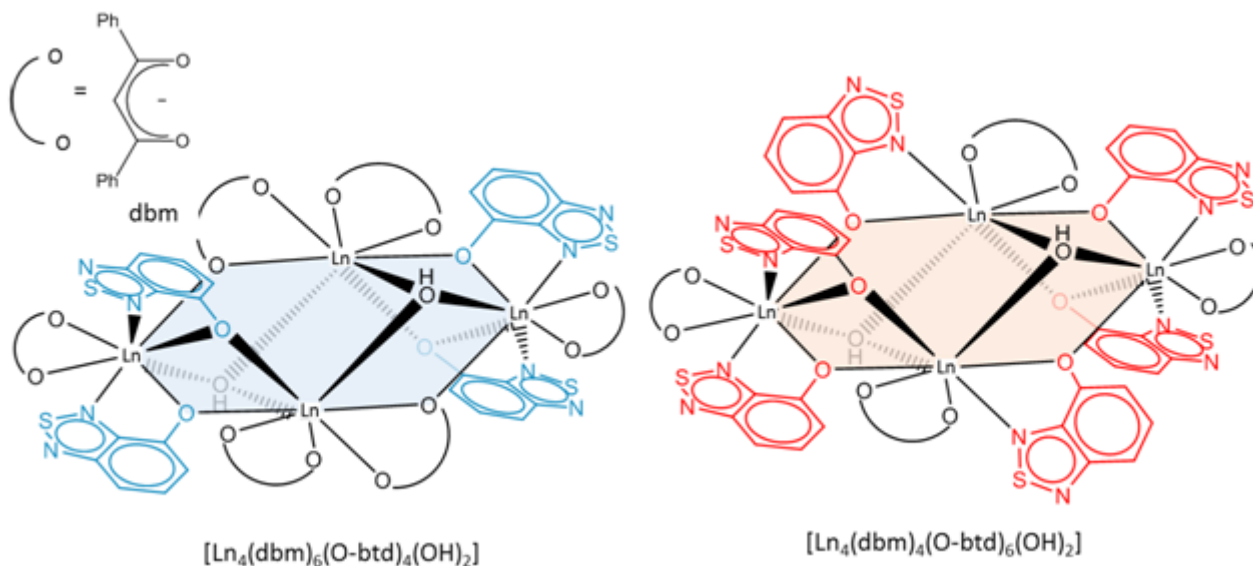


Рис. 14. Схематическое изображение комплексов (**1Dy**, **1Er**, **1Yb**) бТНФ (слева) и комплексов (**2Dy**, **2Er**, **2Yb**) 7С₇Н₈ (справа).

Соединения $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_6(\text{O-btd})_4(\text{OH})_2]$ и $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2]$ являются центросимметричными и содержат фрагмент $\{\text{Ln}_4(\text{OH})_2\}$, в котором ионы Ln^{3+} , лежащие в вершинах искаженного ромба, связаны μ_3 -ОН лигандами. Лантаноиды дополнительно координируют 10 органических лигандов, которые достраивают координационный узел центральных атомов до искаженной квадратной антипризмы. Каждый центральный атом окружен одним хелатным (dbm^-) и тремя хелатными мостиковыми лигандами (dbm^- и / или $(\text{O-btd})^-$) (рис. 15).

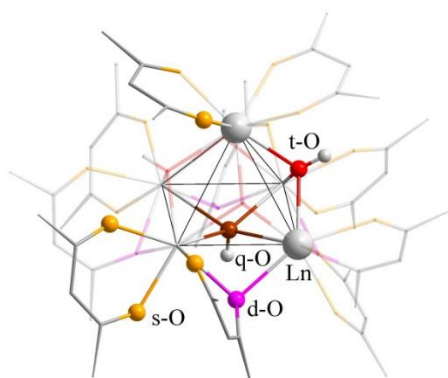


Рис 15. Молекулярная структура комплексов **3Dy**, **3Er**, **3Yb**.

Эквивалентные фрагменты молекулы показаны прозрачным цветом. Разными цветами обозначены различные типы атомов О: *s*-О (оранжевый), *d*-О (пурпурный), *t*-О (красный) и *q*-О (коричневый).

Атомы углерода в четырехъядерных и пятиядерных комплексах лантаноидов находятся в неэквивалентных положениях, каждому атому отвечают различные энергии $1s$ -уровней. На рис. 16, 17 в шкале энергии связи приведены рентгеновские фотоэлектронные спектры атомов углерода входящие в состав четырехъядерных комплексов **Er** и **Dy**. В четырехъядерных комплексах имеется 4 типа атомов углерода: углерод, связанный с двумя атомами углерода и с одним атомом водорода (на рис. 16, 17 обозначен как C(C,C,H)), углерод, связанный с двумя атомами углерода и с одним атомом кислорода (на рис. 16, 17 обозначен как C(C,C,O)), углерод, связанный с двумя атомами углерода и с одним атомом азота (на рис. 16, 17 обозначен как C(C,C,N)) и углерод, связанный с тремя атомами углерода (на рис. 16, 17 обозначен как C(C,C,C)). В комплексах $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2]$ соотношение площадей этих пиков (7,75:1,75:1,5:8) согласуется с соотношением типов углерода, которое так же согласуется со структурными данными. В комплексах $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_6(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2]$ эти соотношения равны 9,75:2:1,5:1, что согласуются со структурными данными (рис. 14). В пятиядерных комплексах $[\text{Ln}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$ имеется 3 типа атомов углерода: углерод, связанный с двумя атомами углерода и с одним атомом водорода (C(C,C,H)), углерод, связанный с двумя атомами углерода и с одним атомом кислорода (C(C,C,O)) и углерод, связанный с тремя атомами углерода (C(C,C,C)). Соотношение площадей этих пиков (5,5:1:1) согласуется с соотношением типов углерода, что соответствует структурным данным (рис. 15).

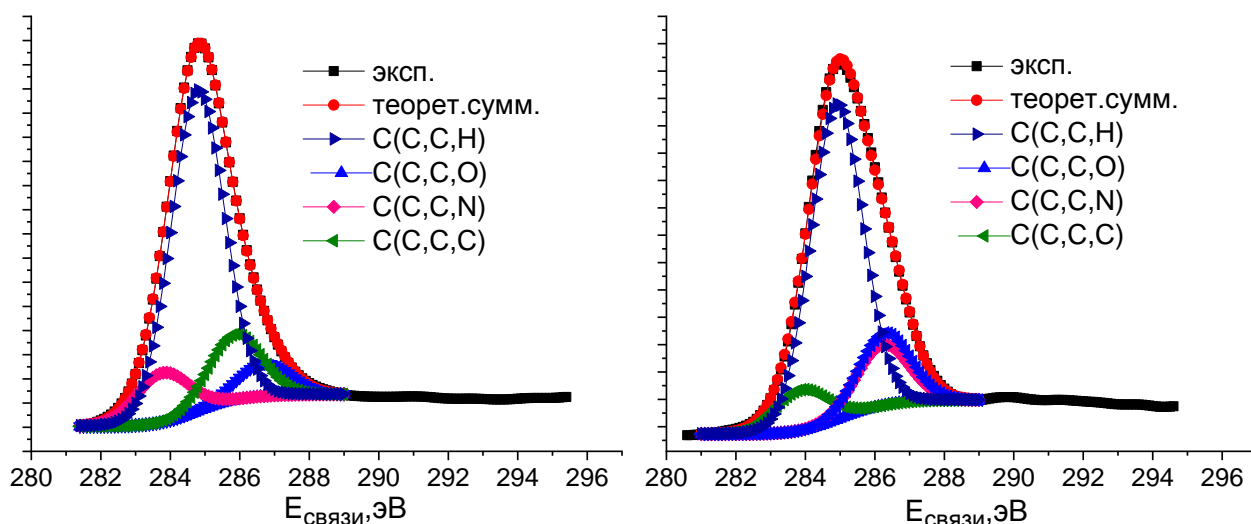


Рис. 16. РФЭС $C1s$ -спектры четырехъядерных комплексов: $[\text{Er}_4(\text{dbm})_6(\text{O-btd})_4(\text{OH})_2]$ – **1Er** (слева); $[\text{Er}_4(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2]$ – **2Er** (справа). Цветные обозначения соответствуют результатам моделирования.

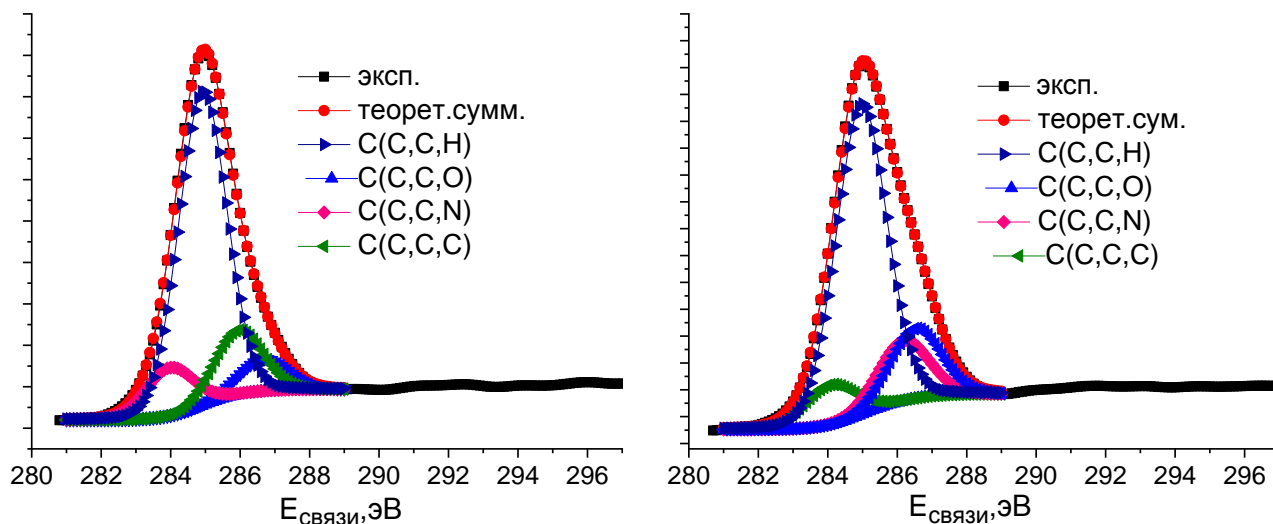


Рис. 17. РФЭС $C1s$ спектры четырехъядерных комплексов: $[Dy_4(dbm)_6(O-btd)_4(OH)_2]$ – **1Dy** (слева); $[Dy_4(dbm)_4(O-btd)_6(OH)_2]$ – **2Dy** (справа). Цветные обозначения соответствуют результатам моделирования.

Калибровка спектров при наличии поверхностной подзарядки проводилась по внутреннему стандарту, роль которого выполнял пик $C1s$, относящийся к атомам $C(C,C,H)$ π -систем лигандов. Более подробно описание структуры произведено в п 4.2.

В настоящей работе методом магнитной восприимчивости и РФЭС исследованы порошкообразные образцы различной структуры, у которых отсутствуют сольватные молекулы. В следующем пункте 2.3 рассматривается использование XANES-метода для тестирования структурных данных.

2.3 Использование XANES-метода для тестирования структурных данных

2.3.1 XANES-спектры L_3 -краев $[Ln_4(dbm)_4(O-btd)_6(OH)_2]$, $[Ln_4(dbm)_6(O-btd)_4(OH)_2]$, $[Ln_5(dbm)_{10}(OH)_5]$, ($Ln=Dy, Yb$)

С целью проверить, что локальная геометрия сольватированных и десольватированных комплексов является близкой, была изучена атомная и электронная структура соединений с помощью XANES-спектроскопии, поддерживаемой DFT-моделированием XANES. Для сравнения были изучены Ln_2O_3 и пятиядерные комплексы $[Ln_5(dbm)_{10}(OH)_5]$ ($Ln = Dy, Yb$) известной кристаллической структуры [131].

На рис. 18 приведены экспериментальные XANES-спектры Dy L_3 -краев для четырехъядерных комплексов, в сравнении с экспериментальными спектрами, полученными для Dy_2O_3 и $[Dy_5(dbm)_{10}(OH)_5]$ [7].

L_3 -края XANES-спектров соединений Dy , характеризуются резким и интенсивным пиком WL (обозначен как особенность А на рис. 18), в основном отнесенным к дипольным разрешенным $2p_{3/2} \rightarrow 5d_{3/2}$ электронным переходам, вызванным поглоще-

нием рентгеновских фотонов. Возможные квадрупольные $2p \rightarrow 4f$ -переходы для краев $L_{2,3}$ лантаноидов, наблюдаемые в XAS-, HR-XANES- и RIXS-спектрах [76,85,95], практически выходят за пределы обнаружения спектрометра R-XAS Rigaku.

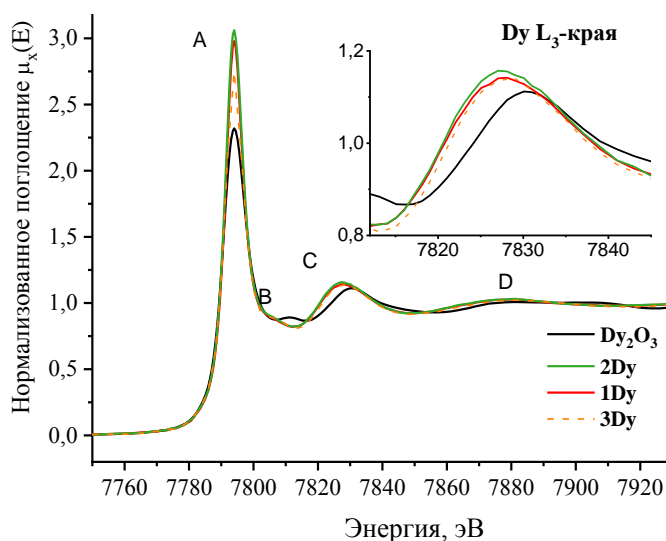


Рис. 18. Экспериментальные XANES-спектры Dy L_3 -краев комплексов **1Dy**, **2Dy** и **3Dy** по сравнению с Dy_2O_3 . Второй основной резонанс поглощения обозначен как особенность C (на вставке).

Сглаженная особенность, расположенная на высокоэнергетическом наклоне пика WL, наблюдается для комплексов диспрозия, в то время как в спектре соединения Dy_2O_3 наблюдается хорошо различимый пик (обозначен как особенность B на рис. 18). В области более высоких энергий четко выраженный пик резонанса поглощения C и сглаженный горб (обозначенный как особенность D) наблюдаются как для Dy_2O_3 , так и для всех исследуемых диспрозиевых комплексов. Основные различия в экспериментальных спектрах диспрозиевых комплексов и Dy_2O_3 заключаются в следующем: (i) интенсивность пика WL выше для комплексов; (ii) особенность B (расположенная между особенностями A и C) для Dy_2O_3 проявляется как хорошо различимый пик, тогда как для комплексов он сглаживается; (iii) особенность C значительно смещена (примерно на 3,1 эВ) в область более низких энергий для диспрозиевых комплексов (энергетическое положение пика C в комплексах - 7827,5 эВ). Последнее может быть связано с удлинненными усредненными расстояниями Dy-O в комплексах диспрозия по отношению к расстояниям Dy-O в 1-й координационной сфере в Dy_2O_3 в соответствии с правилом Натоли [132], однако важным условием является сохранение симметрии в локальном атомном окружении поглощающего атома. Интенсивность и резкость пика WL края L_3 должны коррелировать с энергетической локализацией незанятых валентных $5d$ орбиталей ионов Dy. Различия в спектрах разных четырехъядерных комплексов **1Dy** и **2Dy** обсуждаются ниже подробно.

На рис. 19. приведены экспериментальные спектры XANES, полученные для L₃-краев Yb для комплексов **1Yb**, **2Yb** и **3Yb** по сравнению с Yb₂O₃. Спектры Yb L₃-краев, отражают те же особенности формы спектров, которые обсуждались для набора данных Dy L₃-краев XANES. Затем следуют разные интенсивности пика WL, следуя той же тенденции, что и для комплексов диспрозия, проявляющие большее разнообразие между комплексами **1Yb**, **2Yb** и **3Yb** по сравнению с **1Dy**, **2Dy** и **3Dy**. Изменения интенсивности второго основного резонансного пика поглощения (обозначены как пик С на рис. 19), наблюдаемые еще более явно для комплексов на основе Yb, позволяют нам подчеркнуть тенденцию между Ln-четырёхъядерными (Ln = Dy, Yb) комплексами с разным соотношением лигандов (dbm)⁻:(O-btd)⁻. Кроме того, для соединений Yb высокоэнергетическая особенность D является более интенсивной и более различимой по сравнению с соединениями Dy.

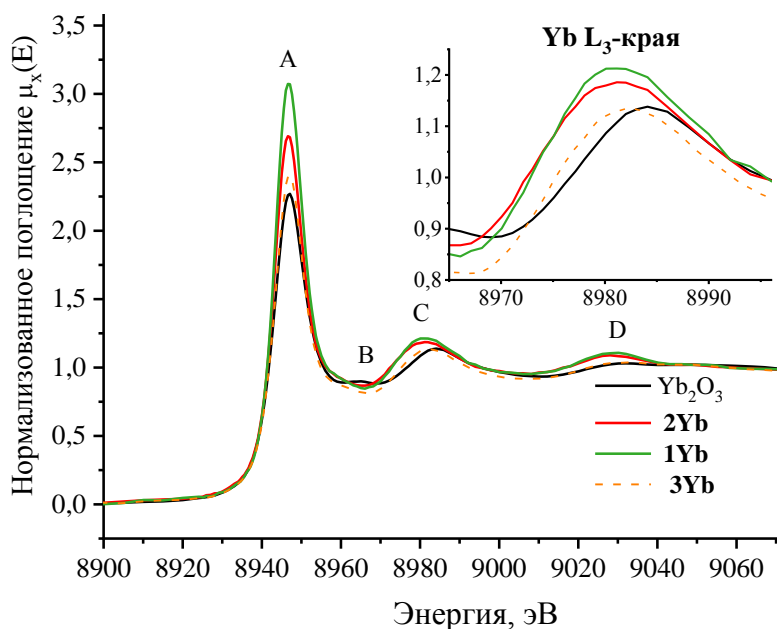


Рис. 19. Экспериментальные спектры Yb L₃-краев XANES комплексов **1Yb**, **2Yb** и **3Yb** в сравнении с Yb₂O₃. Второй основной резонанс поглощения обозначен как особенность С (на вставке).

В то же время разность энергий для особенностей С между комплексами иттербия (с центром при 8981,3 эВ) и Yb₂O₃ (с центром при 8983,9 эВ) близка к таковой для соединений Dy. Характер спектральных особенностей, обсуждаемых в этом пункте, и их относительные интенсивности для двух четырёхъядерных комплексов **1Yb** и **2Yb** обсуждаются ниже (см. п.2.3.4).

2.3.2 Теоретическое моделирование XANES-спектров L₃-краев [Ln₄(dbm)₄(O-btd)₆(OH)₂], [Ln₄(dbm)₆(O-btd)₄(OH)₂], [Ln₅(dbm)₁₀(OH)₅], (Ln=Dy, Yb)

С целью выявить атомные и электронные структурные особенности соединений, были смоделированы XANES-спектры сольватированных комплексов **1Ln**

и **2Ln**. При моделировании XANES-спектров данных комплексов их структура принималась как для сольватированных образцов, но без молекул сольватов, и далее полученные модельные спектры сравнивались с экспериментальными XANES-спектрами десольватированных порошкообразных комплексов. Метод конечных разностей в приближении полного потенциала был выбран для проверки приемлемости программы FDMNES для моделирования XANES Ln L₃-края. Спектры соединений Dy₂O₃ и Yb₂O₃ были рассчитаны первыми (результаты моделирования для Dy₂O₃ указаны на рис. 20). Для того, чтобы сравнить теоретически полученные спектры с экспериментальными данными, смоделированные спектры были подвергнуты процедуре «размазки» для учета уширения, связанного с конечным временем жизни дырки на основном уровне, а также для учета уширения, связанного с энергетическим разрешением монохроматора спектрометра (тест параметров «размазки» для Dy₂O₃ представлен на рис. 21). Все особенности, наблюдаемые в экспериментальных спектрах, воспроизводятся в смоделированных; однако имеется недооценка энергетической щели между пиком WL (особенность A) и спектральными особенностями с более высокой энергией (B, C и D). Например, положение особенности C недооценивается на величину около 4,53 эВ. Затем были смоделированы XANES-спектры для четырехъядерных комплексов **1Dy**, **2Dy**, **1Yb** и **2Yb**, а также для пятиядерных соединений **3Dy**, **3Yb**. Последние были смоделированы для проверки экспериментально наблюдаемой тенденции затухания пика WL для пятиядерных комплексов. Результаты моделирования XANES с использованием метода конечных разностей (finite-difference methods, **FDM**) представлены на рис. 22 в сравнении с экспериментальными данными. Для всех теоретических XANES-спектров Dy- и Yb-L₃ краев использовалась процедура размазки с одинаковым набором параметров для каждого поглощающего атома лантаноидов (оптимизированные для лучшего согласования с экспериментальными данными).

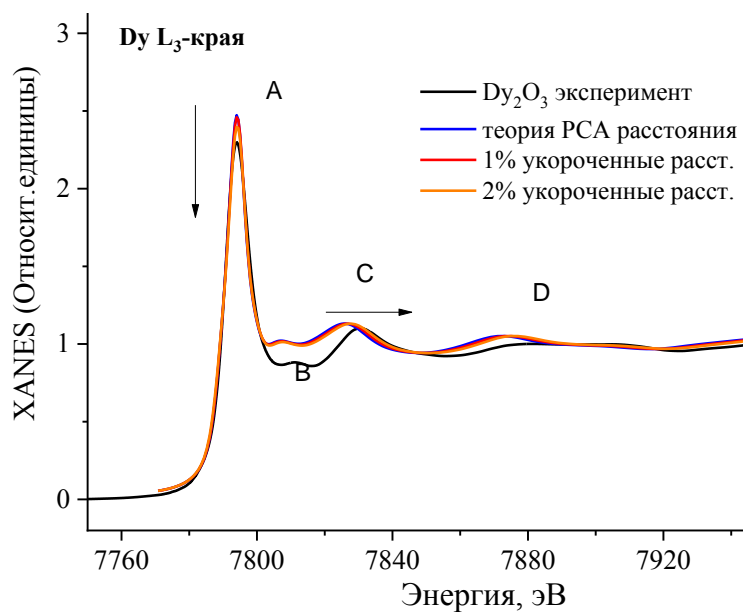


Рис. 20. XANES-спектры Dy L₃-краев, смоделированные для структурной модели Dy₂O₃ из базы данных и с дальнейшим сжатием элементарной ячейки на 1% и 2% по сравнению с экспериментальными спектрами Dy₂O₃ (черная кривая).

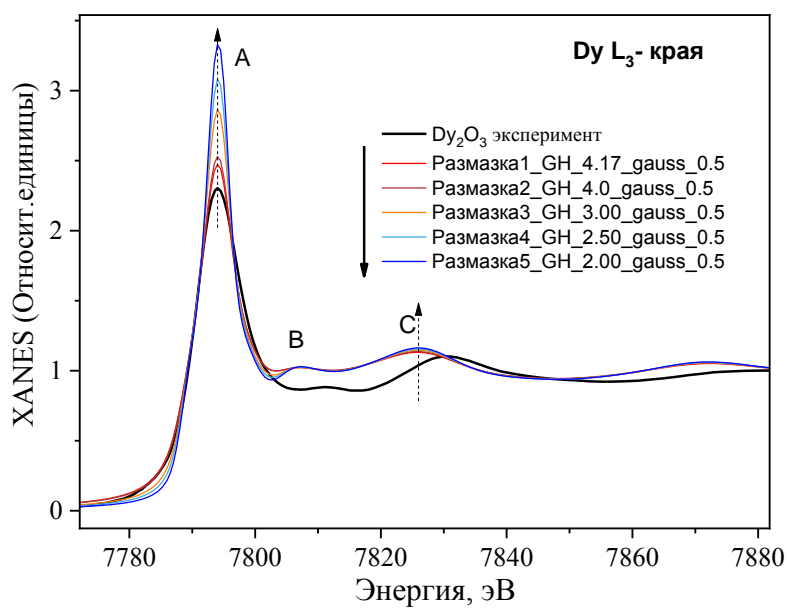


Рис. 21. XANES-спектры Dy L₃-краев, смоделированные для структурной модели Dy₂O₃ с различными «размазками» по сравнению с экспериментальными спектрами Dy₂O₃ (черная кривая). Параметр GH (Gamma_Hole) - учитывает уширение, связанное с конечным временем жизни дырки, параметр gauss - учитывает экспериментальное уширение.

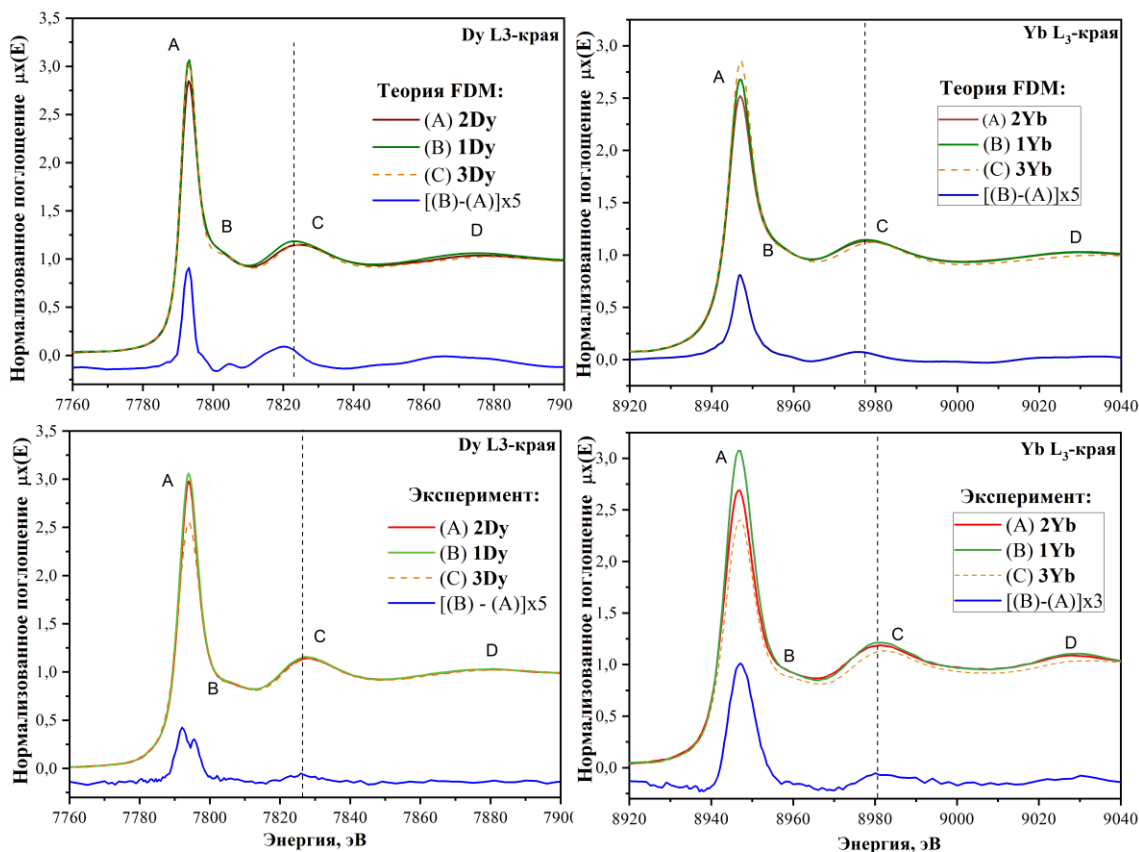


Рис 22. Экспериментальные и теоретические спектры L_3 –краев XANES, увеличенные разности спектров (1–2) XANES для четырехъядерных и пятиядерных комплексов и усредненная энергия положений вторых максимумов C (вертикальные пунктирные линии).

Все спектральные особенности спектров L_3 -краев XANES, экспериментально наблюдаемые для четырехъядерных и пятиядерных комплексов и форма спектров L_3 -края XANES и др. были успешно воспроизведены методом FDM. Однако для пятиядерных комплексов **3Dy**, **3Yb**, теоретически полученная интенсивность пика WL в обоих случаях оказывается значительно более интенсивной в отношении четырехъядерных **1Dy**, **2Dy**, **1Yb** и **2Yb**. Действительно, локальная атомная структура Ln-атомов в пятиядерных комплексах должна быть более симметрична по отношению к четырехъядерным, потому что в четырехъядерных лантаноидных комплексах ожидается присутствие, по крайней мере одного азота, входящего в состав лиганда, с удлиненными длинами связей Ln-N относительно связей Ln-O. Это может привести к более локализованным *d*-состояниям в пятиядерных комплексах, которые в основном определяют форму XANES-спектров. Наблюдаемая в экспериментальных спектрах более низкая интенсивность пика WL, объясняется тем, что в синтезированных комплексах **3Dy** и **3Yb** координационная сфера ионов Ln подвергается более сильному разупорядочению по сравнению с четырехъядерными комплексами, а для моделирования берется структура, полученная РСА-методом для сольватированных образцов.

Положение энергии вторых максимумов поглощения С в теоретически полученных спектрах недооценены по отношению к экспериментальным. Различия в энергии около 2,9 эВ для Dy L₃-края и около 3,4 эВ для Yb L₃ –края могло бы быть связано с различиями в структуре изучаемых десольватированных и сольватированных (для которых структура была определена) соединений. Лучшее соответствие рассчитанных экспериментальных данных может быть достигнуто с помощью искусственно укороченных расстояний в молекулах на 1, 2, 3, 4 и 5% (рис. 23). Важно отметить, что моделирование XANES-спектров для оксидов лантаноидов с хорошо известной структурой в сравнении с экспериментальными спектрами демонстрирует ту же тенденцию в недооценке энергетического положения для пика С. Таким образом, несоответствие энергетического положения означает, что при сравнении моделируемых FDM-спектров с экспериментальными L₃-XANES-спектрами, полученными для комплексов лантаноидов, энергетическое положение вторых максимумов поглощения (особенность С) подбирается так, чтобы соответствовать экспериментальному пику, так как можно ожидать недооценку межатомных расстояний вблизи ионов Ln.

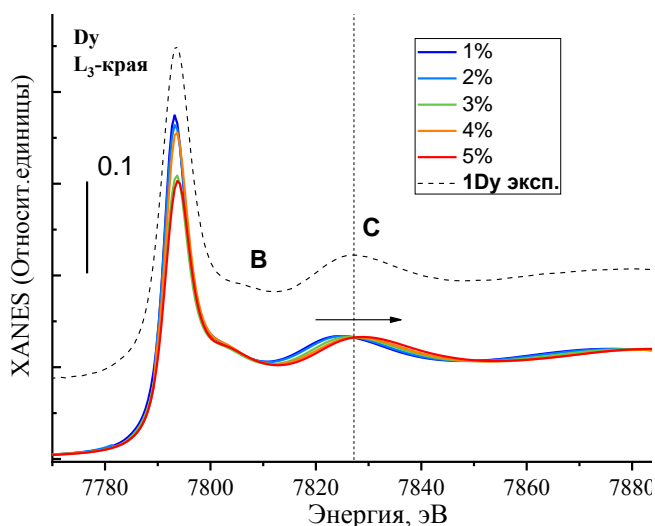


Рис 23. Спектры Dy L₃-краев XANES, смоделированные для структурной модели сольватированного **1Dy** с дальнейшим сжатием элементарной ячейки на 1,2,3,4 и 5% по сравнению с экспериментальным спектром **1Dy**, смещенным по вертикальной оси (черная пунктирная линия) и энергетическое положение особенности С в экспериментальных спектрах (вертикальная пунктирная линия).

2.3.3 Сравнение XANES-спектров комплексов $-\text{[Ln}_4(\text{dbm})_6(\text{O-btd})_4(\text{OH})_2]$, $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2]$, (Ln=Dy, Yb)

Относительные интенсивности пика WL (особенность А) и второго основного пика поглощения (особенность С) прекрасно воспроизводятся для четырехъядерных комплексов. Таким образом, эти особенности, очевидно, связаны с различиями в локальных атомных и электронных структурах для комплексов с различными соотношением лигандов. Разница экспериментальных XANES-спектров (**1Dy-2Dy**, **1Yb-2Yb**)

(рис. 22) показывает большие изменения для образцов Yb по сравнению с образцами Dy, однако разница соответствующих теоретических FDM-спектров имеет большее различие для комплексов Dy в области особенности С по сравнению с комплексами Yb. Это важно отметить: теоретические разностные кривые спектров четко демонстрируют различия как для Dy, так и для Yb, наблюдаемые не только в изменении интенсивности второго пика поглощения (особенность С) для комплексов, координируемых различными лигандами (dbm⁻), но и сдвиг энергии в сторону более низкого энергетического диапазона для комплексов, координируемых шестью (dbm⁻) лигандами.

Особенность С в экспериментальных разностных XANES-спектрах менее выражена из-за ограниченного экспериментального разрешения, но также возможна более высокая степень структурного разупорядочения синтезированных комплексов согласно моделям, использованным для расчета XANES-спектров сольватированных комплексов (схематическое представление структуры показано на рис. 15).

Возможные причины более высокого пика WL (особенность А) для соединений **1Dy**, **1Yb** по сравнению **2Dy**, **2Yb**, второго основного максимума поглощения (особенность С), а также его небольшой энергетический сдвиг (более четко отраженный в теоретических спектрах XANES) заключаются в структурных различиях четырехъядерных комплексов. Фактически, первая координационная сфера комплексов **1Dy**, **1Yb** и **2Dy**, **2Yb** отличается одним атомом О или атомом N, координированным с атомом Ln²⁺ (рис. 23 на примере Ln = Yb). Усредненные длины связей Ln-N (Ln = Dy, Yb), составляющие 2,55 и 2,53 Å соответственно, длиннее, чем усредненные длины связей Ln-O равные 2,34 и 2,31 Å в комплексах Dy и Yb соответственно. Присутствие атома N вместо атома О в первой координационной сфере Ln приводит к более сильному локальному искажению в комплексах **2Dy**, **2Yb** (6 лигандов O-btd), тогда как один из двух неэквивалентных ионов Ln в комплексах **1Dy**, **1Yb** (4 лиганда O-btd) координируется исключительно донорными атомами О лигандов (табл. 1,2).

Таблица 1

Межатомные расстояния в первой координационной сфере Ln-иона комплексах 1Dy, 2Dy, 1Yb, 2Yb, полученные PCA-методом

[Yb ₄ (dbm) ₄ (O-btd) ₆ (OH) ₂]		[Dy ₄ (dbm) ₄ (O-btd) ₆ (OH) ₂]		[Yb ₄ (dbm) ₆ (O-btd) ₄ (OH) ₂]		[Dy ₄ (dbm) ₆ (O-btd) ₄ (OH) ₂]	
Yb ₁ -O _s	2,236	Dy ₂ -O _s	2,254	Yb ₁ -O _s	2,21	Dy ₁ -O _s	2,251
Yb ₁ -O _s	2,249	Dy ₂ -O _s	2,269	Yb ₁ -O _s	2,279	Dy ₁ -O _s	2,314
Yb ₁ -O _t	2,298	Dy ₂ -O _t	2,32	Yb ₁ -O _t	2,281	Dy ₁ -O _t	2,333

**Межатомные расстояния в первой координационной сфере Ln-иона комплексах 1Dy, 2Dy,
1Yb, 2Yb, полученные PCA-методом**

Yb ₁ -O _d	2,323	Dy ₂ -O _d	2,331	Yb ₁ -O _d	2,329	Dy ₁ -O _d	2,369
Yb ₁ -O _d	2,324	Dy ₂ -O _d	2,342	Yb ₁ -O _d	2,332	Dy ₁ -O _d	2,387
Yb ₁ -O _t	2,341	Dy ₂ -O _t	2,375	Yb ₁ -O _d	2,368	Dy ₁ -O _d	2,405
Yb ₁ -O _d	2,364	Dy ₂ -O _d	2,386	Yb ₁ -N ₃	2,492	Dy ₁ -N ₉	2,541
Yb ₁ -N ₃	2,63	Dy ₂ -N ₃₁	2,624	Yb ₁ -N ₁	2,513	Dy ₁ -N ₁	2,562
Yb ₂ -O _s	2,218	Dy ₁ -O _s	2,238	Yb ₂ -O _s	2,25	Dy ₂ -O _s	2,299
Yb ₂ -O _s	2,252	Dy ₁ -O _s	2,276	Yb ₂ -O _s	2,27	Dy ₂ -O _s	2,319
Yb ₂ -O _t	2,293	Dy ₁ -O _t	2,307	Yb ₂ -O _t	2,287	Dy ₂ -O _t	2,338
Yb ₂ -O _d	2,3	Dy ₁ -O _d	2,312	Yb ₂ -O _s	2,333	Dy ₂ -O _s	2,371
Yb ₂ -O _d	2,335	Dy ₁ -O _d	2,366	Yb ₂ -O _t	2,339	Dy ₂ -O _d	2,388
Yb ₂ -O _d	2,42	Dy ₁ -O _d	2,427	Yb ₂ -O _d	2,34	Dy ₂ -O _t	2,392
Yb ₂ -N ₁	2,461	Dy ₁ -N ₂₁	2,483	Yb ₂ -O _d	2,351	Dy ₂ -O _d	2,399
Yb ₂ -N ₅	2,537	Dy ₁ -N ₁₁	2,561	Yb ₂ -O _d	2,377	Dy ₂ -O _d	2,412

Примечание. Межатомные расстояния в первой координационной сфере ионов Ln в кристаллографических неэквивалентных положениях для четырехъядерных комплексов **1Dy** и **2Dy** и **1Yb** и **2Yb**.

Здесь и далее атомы кислорода, обозначенные как O_s, O_d и O_t, соответствуют атомам, связанным с одним (s-single), двумя (d-double) и тремя (t-тройными) ионами Ln Ln₄(OH)₂ ядра соответственно.

Все расстояния указаны в Å.

Таблица 2

**Межатомные расстояния в первой координационной сфере Ln-иона комплексах 3Dy, 3Yb,
полученные PCA-методом**

[Yb ₅ (dbm) ₁₀ (OH) ₅]		[Dy ₅ (dbm) ₁₀ (OH) ₅]	
Yb ₂ -O _s	2,234	Dy ₁ -O _s	2,265
Yb ₂ -O _s	2,241	Dy ₁ -O _s	2,281
Yb ₂ -O _t	2,267	Dy ₁ -O _t	2,315
Yb ₂ -O _d	2,291	Dy ₁ -O _s	2,336
Yb ₂ -O _s	2,303	Dy ₁ -O _d	2,347

Межатомные расстояния в первой координационной сфере Ln-иона комплексах 3Dy, 3Yb, полученные PCA-методом

Yb ₂ -O _t	2,306	Dy ₁ -O _t	2,358
Yb ₂ -O _d	2,388	Dy ₁ -O _d	2,436
Yb ₂ -O _q	2,518	Dy ₁ -O _q	2,57
Yb ₁ -O _s ×4	2,275	Dy ₂ -O _s ×4	2,332
Yb ₁ -O _t ×4	2,343	Dy ₂ -O _t ×4	2,387

Примечание. Межатомные расстояния в первой координационной сфере ионов Ln в кристаллографических неэквивалентных положениях для пятиядерных комплексов **3Dy** и **3Yb**. Все расстояния указаны в Å.

Структурное искажение влияет на электронную структуру *d*-валентных Ln-орбиталей, что приводит к несколько более делокализованным *5d*-состояниям для комплексов, содержащих один дополнительный атом N в координации Ln. Энергетический сдвиг пика С, наблюдаемый в несвернутых спектрах, рассчитанных для иона Yb1 (координируется одним атомом 6O и 2N азота) и иона Yb2 (координируется 8O кислорода) для комплекса **1Yb** подтверждают приведенные выше пояснения (рис. 24).

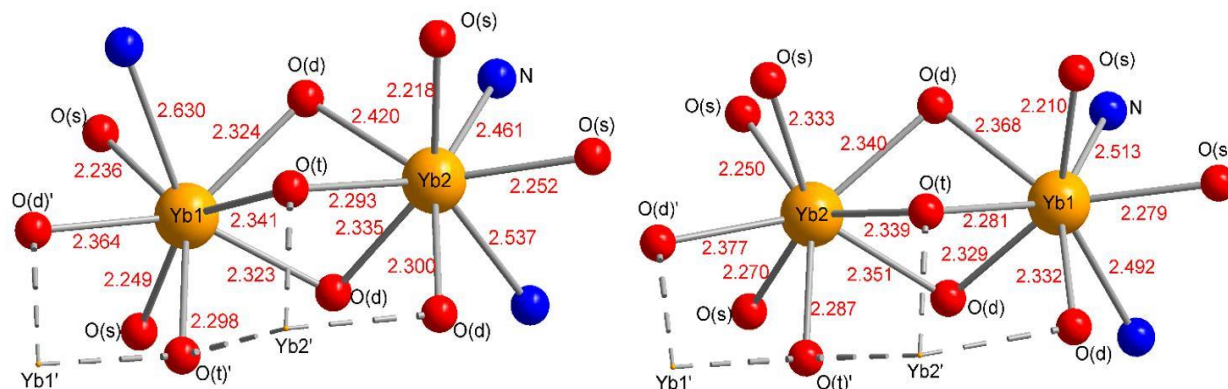


Рис. 24. Первая координационная сфера двух кристаллографически неэквивалентных атомов Yb комплексов **2Yb** (слева) и **1Yb** (справа). Метки атомов, имеющие ' , относятся к атомам, генерируемые симметрией.

Поскольку L_3 -края Ln XANES-спектров практически совпадают с плотностью *d*-незанятых состояний (как показано в пункте 4.5 анализ DOS), эти явления делокализации, очевидно, влияют на форму XANES, что приводит к менее интенсивным спектральным характеристикам. Это, по-видимому, можно найти в качестве объяснения различной интенсивности пика WL, наблюдаемого для комплекса с четырьмя и шестью (dbm⁻) лигандами.

Таким образом, локальное сходство атомной структуры между сольватированными и десольватированными синтезированными образцами Ln-комплексов в рамках данного исследования было доказано спектроскопией L₃-краев.

Изменения в экспериментальных XANES-спектрах, полученных для Ln-комплексов с различным соотношением лигандов (dbm)⁻:(O-btd)⁻ было объяснено разным содержанием удлиненных Ln-N связей и с Ln-O, что приводит к делокализации d-незанятых состояний, что отражено в моделируемых спектрах.

Действительно, локальная атомная структура Ln-атомов в пятиядерных комплексах должна быть более симметрична по отношению к четырехядерным, потому что в четырехядерных лантаноидных комплексах ожидается присутствие по крайней мере одного азота, входящего в состав лиганда, с удлиненными расстояниями Ln-N относительно расстояний Ln-O. Это может привести к более локализованным состояниям в пятиядерных комплексах, которые в основном определяют форму XANES-спектров. Наблюдаемая в экспериментальных спектрах более низкая интенсивность пика WL, объясняется тем, что в синтезированных комплексах **3Dy** и **3Yb** координационная сфера ионов Ln подвергается более сильному разупорядочению по сравнению с четырехядерными комплексами, а для моделирования берется структура, полученная PCA-методом для сольватированных образцов.

Положение энергии вторых максимумов поглощения C в рассчитанных спектрах недооценены по отношению к экспериментальным. Различия в энергии около 2,9 эВ для Dy L₃-края и около 3,4 эВ для Yb L₃-края с одной стороны могло бы быть связано с различиями в структуре изучаемых несольватированных и сольватированных (для которых структура была определена) соединений. Лучшее соответствие рассчитанных экспериментальных данных может быть достигнуто с помощью искусственно укороченных расстояний в молекулах на 1, 2, 3, 4 и 5% (рис. 23). Однако моделирование XANES-спектров для Ln-оксидов с хорошо известной структурой и дальнейшее сравнение с экспериментальными спектрами демонстрирует ту же тенденцию в недооценке энергетического положения для пика C. Таким образом, несоответствие энергетического положения означает, что при сравнении моделируемых FDM-спектров с экспериментальными L₃-XANES-спектрами, полученными для комплексов лантаноидов, энергетическое положение вторых максимумов поглощения (особенность C) подбирается так, чтобы соответствовать экспериментальному пику, так как можно ожидать недооценку межатомных расстояний вблизи ионов Ln.

ГЛАВА 3. ДВУХЪЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ

(bipyH₂)[{Ln(H₂O)₆}{Re₄Te₄(CN)₁₂}]₂·10H₂O, (Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er)

3.1 Структурные данные

Биядерные соединения **I-V** кристаллизуются в триклинной сингонии, пространственная группа $P\bar{1}$ (табл. 3).

Таблица 3

Параметры кристаллической ячейки биядерных соединений **I-V**

Комплекс	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	∠ <i>α</i>	∠ <i>β</i>	∠ <i>γ</i>
I (Gd)	12,2491(5)	14,0721(6)	23,0761(10)	96,5310(10)	94,4620(10)	105,3900(10)
II (Tb)	12,2427(3)	12,9458(3)	14,0596(3)	108,4370(10)	105,3670(10)	105,1310(10)
III (Dy)	12,2391(3)	12,9471(3)	14,0531(3)	108,4430(10)	105,3770(10)	105,1180(10)
IV (Ho)*	12,220(2)	14,023(2)	23,029(3)	96,534(2)	94,349(2)	105,392(2)
V (Er)	12,2125(3)	14,0181(3)	23,0100(5)	96,651(1)	94,302(1)	105,299(1)

Примечание. Параметры соответствуют параметрам структуры, которая была смоделирована на основе структур **I-III** и **V**, т.к. полученные кристаллы комплекса **IV** не обладали требуемым качеством для рентгеноструктурного анализа.

На рис. 25 представлено строение димерного фрагмента $[\{Gd(H_2O)_6\}\{Re_4Te_4(CN)_{12}\}]_2^{2-}$ в комплексе (bipyH₂)[{(GdH₂O)₆}{Re₄Te₄(CN)₁₂}]₂·10H₂O (**I**). Подобные димерные фрагменты присутствуют во всех комплексах (**I-V**). В данном фрагменте два кластерных аниона $[Re_4Te_4(CN)_{12}]^{4-}$ связаны между собой цианомостиновыми лигандами через катионные комплексы гадолиния $[Gd(H_2O)_6]^{3+}$. Координационное число катионов Gd³⁺ равно 8: координационный полиэдр, представленный квадратной антипризмой, образован 2 атомами азота CN-групп кластерного аниона и шестью атомами кислорода молекул воды (рис. 25). Катионная часть в соединении **I** представлена катионами $[bipyH_2]^{2+}$.

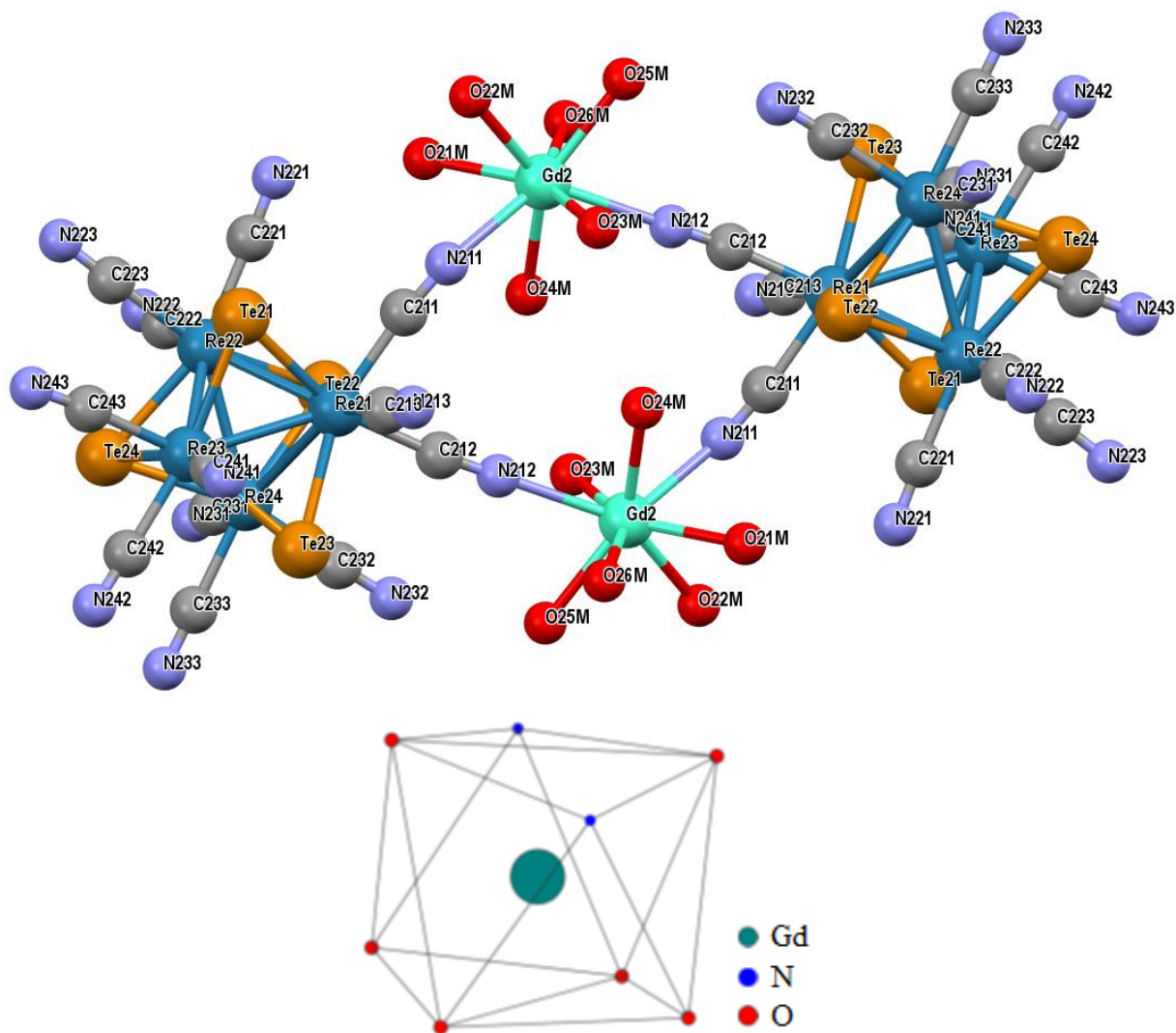


Рис 25. Структура анионного димерного фрагмента $[\{Gd(H_2O)_6\}\{Re_4Te_4(CN)_{12}\}]_2^{2-}$ (сверху), координационный полиэдр катиона Gd^{3+} в соединении **I** (снизу). Молекулы воды не представлены.

3.2 Магнитные свойства

Температурные зависимости магнитной восприимчивости исследуемых комплексов (**I-V**) были получены в диапазоне температур 80-300К. Линейная зависимость обратной величины магнитной восприимчивости от температуры позволила аппроксимировать полученные кривые с помощью закона Кюри-Вейса [2,21]:

$$\chi(T) = \frac{C}{T - \theta} \quad (16)$$

где C – постоянная Кюри, θ – постоянная Вейса. Из величин $\chi(T)$ были рассчитаны эффективные значения магнитного момента ($\mu_{эфф} = \sqrt{8 \cdot \chi \cdot T}$) и, учитывая, что в молекуле исследуемых комплексов присутствуют 2 атома лантаноидов, были

получены значения магнитного момента, приходящиеся на 1 атом лантаноида, используя соотношение:

$$\mu_{\text{эфф}}^{\text{Ln}} = \frac{\mu_{\text{эфф}}}{\sqrt{2}} \quad (17)$$

Полученные значения констант Кюри и Вейсса, и значения эффективных магнитных моментов представлены в табл. 4.

Таблица 4

Результаты аппроксимации законом Кюри-Вейсса температурной зависимости обратной магнитной восприимчивости биядерных комплексов лантаноидов

Комплекс	$C, \text{см}^3 \times \text{К}/\text{моль}$	$\theta^{\text{экср}}, \text{К}$	$\mu_{J_{\text{эфф}}}^{\text{теор}} \cdot \mu_{\text{Б}}$	$\mu_{\text{эфф}}^{\text{экср}} \cdot \mu_{\text{Б}}$	$\mu_{\text{эфф}}^{\text{Ln}} \cdot \mu_{\text{Б}}$
I (Ln=Gd)	10,9±0,2	21±4	7,94	9,34±0,09	6,60±0,06
II (Ln=Dy)	12,69±0,06	5±1	10,65	10,08±0,03	7,13±0,02
III (Ln=Tb)	19,1±0,2	31±2	9,72	12,4±0,2	8,8±0,1
IV (Ln=Ho)	26,9±0,1	-0,7±0,5	10,61	14,67±0,03	10,37±0,02
V (Ln=Er)	18,2±0,2	14±3	9,58	12,06±0,07	8,53±0,05

Примечание. C – константа Кюри; $\theta^{\text{экср}}$ – константа Вейсса; $\mu_{J_{\text{эфф}}}^{\text{теор}}$ – значение эффективного магнитного момента, рассчитанное теоретически; $\mu_{\text{эфф}}^{\text{экср}}$ – значение эффективного магнитного момента, приходящееся на два иона лантаноида при 300К из результатов аппроксимации законом Кюри-Вейсса; $\mu_{\text{эфф}}^{\text{Ln}}$ – значение эффективного магнитного момента при 300К, рассчитанное на один ион лантаноида из результатов аппроксимации законом Кюри-Вейсса.

Значение эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эфф}}^{\text{Ln}} = \frac{\mu}{\sqrt{2}} = 6,60\mu_{\text{Б}}$ для комплекса **(I)**, приходящегося на один ион лантаноида при комнатной температуре значительно ниже ожидаемого теоретического – $7,94\mu_{\text{Б}}$ и при понижении температуры эффективный магнитный момент ($\mu_{\text{эфф}}^{\text{Ln}}$) растет, что однозначно указывает на ферромагнитные взаимодействия между ионами Gd (рис. 26). Эффективный магнитный момент комплексов с эрбием, тербием и диспрозием ($\mu_{\text{эфф}}^{\text{Ln}}$) также значительно ниже при сравнении с теоретическим значением эффективного магнитного момента, приходящегося на один ион лантаноида соответствующего типа (табл. 4). При понижении температуры эффективный магнитный момент ($\mu_{\text{эфф}}^{\text{экср}}$), приходящийся на два иона лантаноида в молекуле, растет (рис. 27, 28 и 29), что так же указывает на ферромагнитные взаимодействиями между ионами лантаноидов,

и константа ферромагнитного взаимодействия в соединениях увеличивается в ряду $Dy \rightarrow Er \rightarrow Gd \rightarrow Tb$ (табл. 4). Исключение составляет комплекс с гольмием, для которого константа Вейса является отрицательной, что, учитывая малую величину полученной константы, соответствует слабым антиферромагнитным взаимодействиям (табл. 4, рис. 29). Отметим, что в случае комплекса с гольмием при 300К наблюдается хорошее соответствие значения эффективного магнитного момента, приходящегося на один ион лантаноида – $10,37\mu_B$ с теоретическим – $10,61\mu_B$.

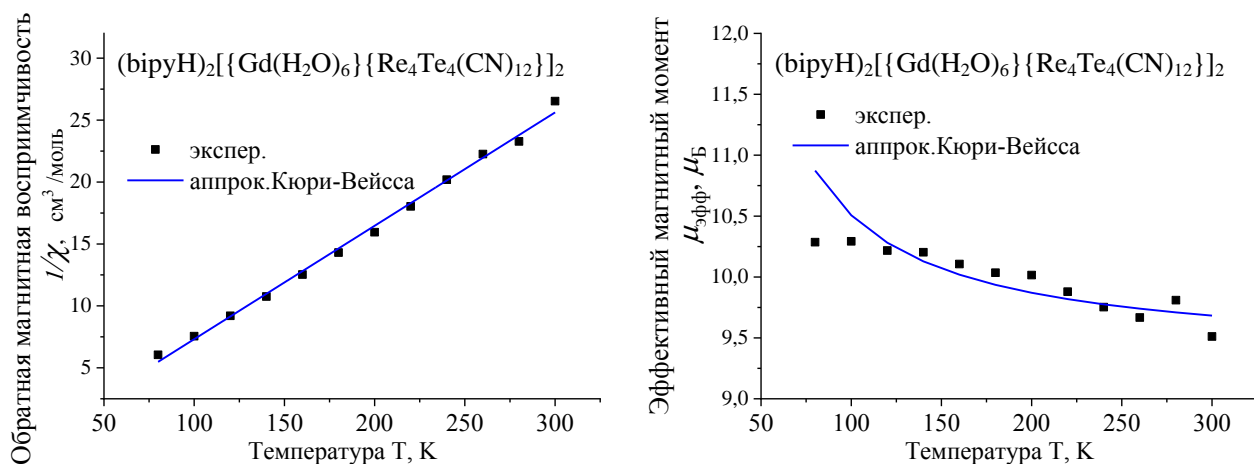


Рис 26. Экспериментальный график зависимости обратной восприимчивости (слева) и эффективного магнитного момента ($\mu_{эфф}^{эксп}$) (справа), приходящегося на два иона лантаноида, от температуры для комплекса I - Gd.

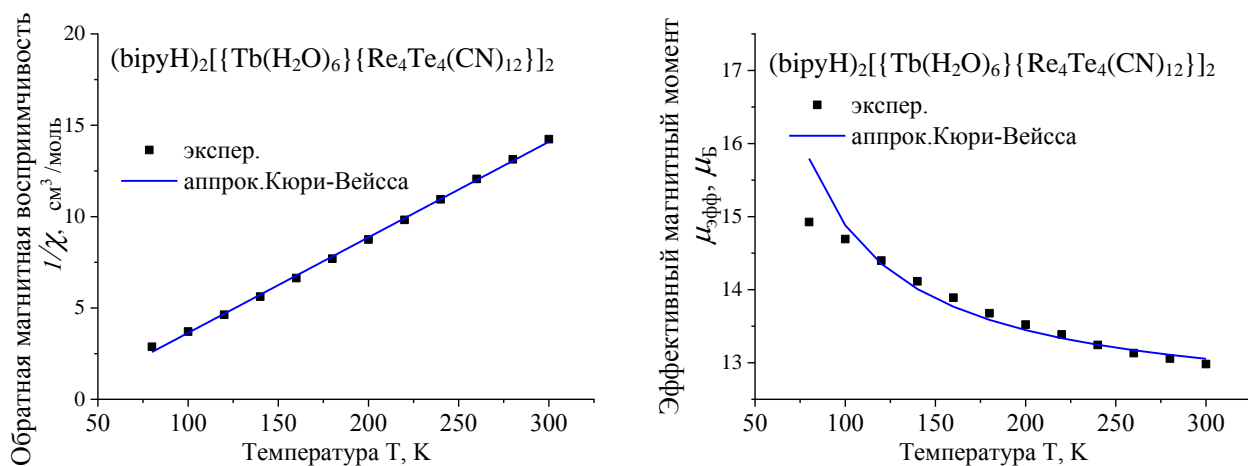


Рис 27. Экспериментальный график зависимости обратной восприимчивости (слева) и эффективного магнитного момента ($\mu_{эфф}^{эксп}$) (справа), приходящегося на два иона лантаноида, от температуры для комплекса II - Tb.

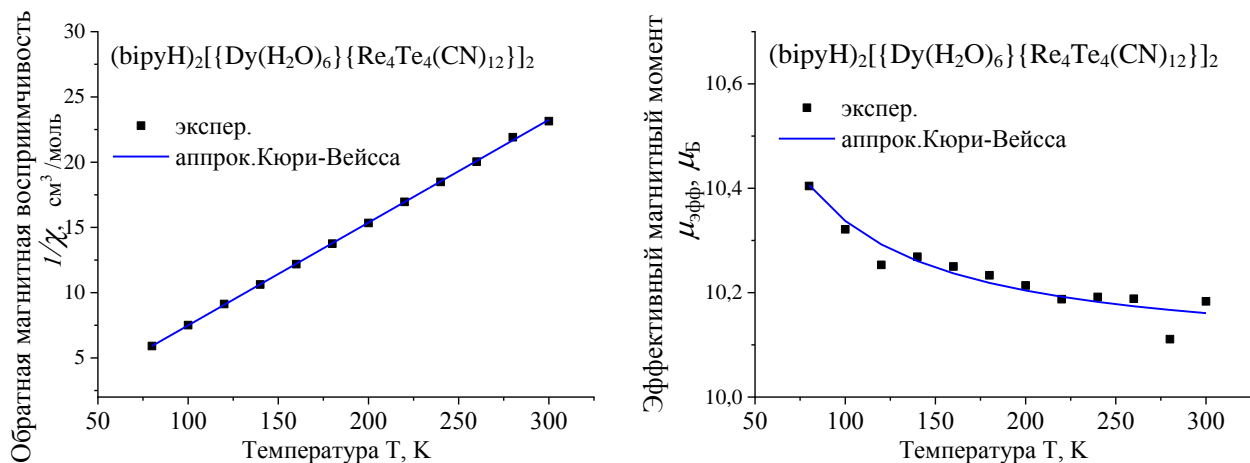


Рис 28. Экспериментальный график зависимости обратной восприимчивости (слева) и эффективного магнитного момента ($\mu_{\text{эфф}}^{\text{эксп}}$) (справа), приходящегося на два иона лантаноида, от температуры для комплекса III – Dy.

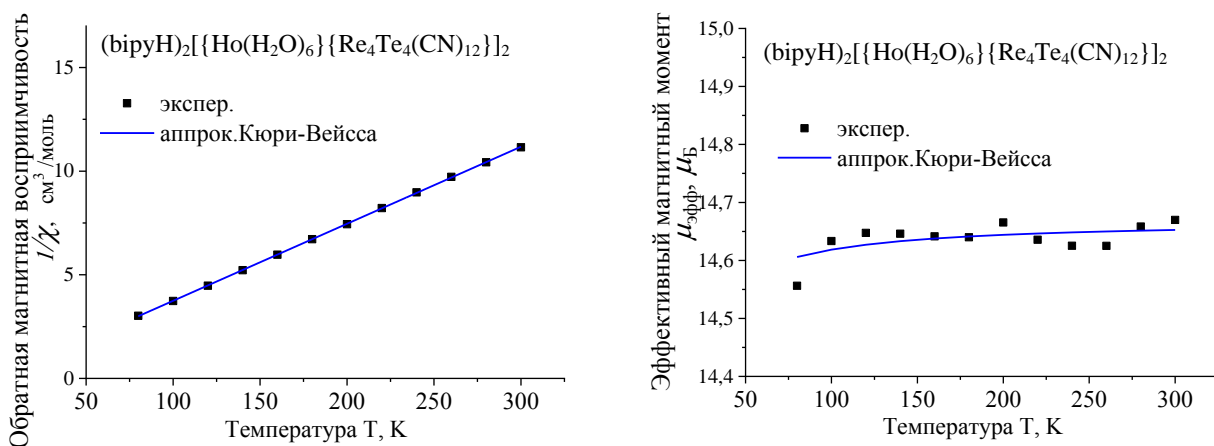


Рис 29. Экспериментальный график зависимости обратной восприимчивости (слева) и эффективного магнитного момента ($\mu_{\text{эфф}}^{\text{эксп}}$) (справа), приходящегося на два иона лантаноида, от температуры для комплекса IV- No.

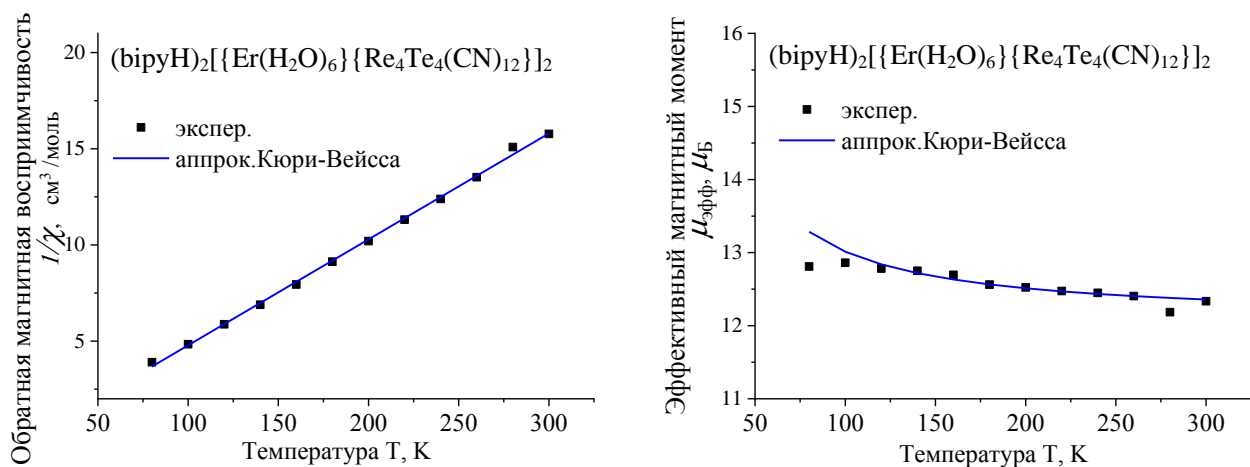


Рис 30. Экспериментальный график зависимости обратной восприимчивости (слева) и эффективного магнитного момента ($\mu_{\text{эфф}}^{\text{эксп}}$) (справа), приходящегося на два иона лантаноида, от температуры для комплекса VI - Er.

Для определения механизма обменного взаимодействия были проанализированы структурные данные. Минимальные расстояния между ионами лантаноидов ($\sim 6,2\text{\AA}$) гораздо больше суммы двух ионных радиусов 4f-оболочки ($2,4\text{\AA}$), соответственно в этих системах должно реализоваться косвенное обменное взаимодействие. В данных комплексах возможен единственный путь реализации косвенного обмена – обменный канал через мостиковые лиганды CN (рис. 31)

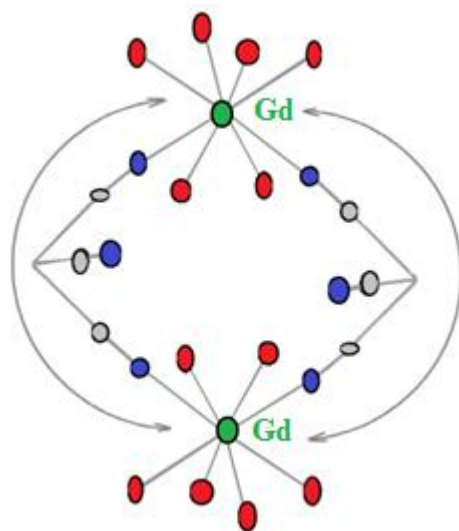


Рис. 31. Обменный канал между ионами лантаноидов на примере комплекса I с Gd.

В табл. 5-7 приведены основные структурные данные – расстояния Ln-N, Ln-O, N-C, Re-C, значения углов N-Ln-N, C-Ln-C и C-Re-C. Для структуры данных комплексов характерно то, что атомы рения и лантаноидов во всех четырех комплексах лежат в одной плоскости. Молекулы соединений с ионами Gd и Er занимают две неэквивалентные позиции элементарной ячейке, а соединения с Dy и Tb только одну (табл. 5). Комплексы расположены в табл. 5 в порядке возрастания у них константы Вейсса θ^{KC} , что соответствует большим значениям константы обменного взаимодействия.

Как видно из анализа углов и расстояний обменного канала, при увеличении межатомных расстояний цианомостикового лиганда (выделены курсивом в табл. 5) увеличиваются константы обменного взаимодействия в ряду комплексов Dy→Er→Gd→Tb, однако углы $\angle X-Ln-X$ и $\angle C-Re-C$ такой корреляции не обнаружили (табл. 6,7). То есть, чем больше расстояния, ответственные за косвенный обменный механизм, тем больше вероятность ферромагнитного обменного взаимодействия. При увеличении расстояния между парамагнитными центрами системе с парамагнитными ионами энергетически выгоднее находится в ферромагнитном состоянии, что также подтверждено исследованиями четырехъядерных и пятиядерных комплексов (гл.4).

Межатомные расстояния в I, II, III и V комплексах

Dy-X	d, Å	Er-X	d, Å	Gd-X	d, Å	Tb-X	d, Å
Dy ₁ -N ₄₁	2,501(9)	Er ₁ -N ₁₁₂	2,479(5)	Gd ₁ -N ₁₁₂	2,521(6)	Tb ₁ -N ₄₁	2,500(4)
Dy ₁ -N ₄₃	2,478(8)	Er ₁ -N ₁₁₁	2,440(6)	Gd ₁ -N ₁₁₁	2,485(6)	Tb ₁ -N ₄₃	2,475(5)
N ₄₁ -C ₄₁	1,166(1)	N ₁₁₂ -C ₁₁₂	1,163(8)	N ₁₁₂ -C ₁₁₂	1,159(8)	N ₄₁ -C ₄₁	1,159(3)
N ₄₃ -C ₄₃	<i>1,153(1)</i>	N ₁₁₁ -C ₁₁₁	<i>1,158(1)</i>	N ₁₁₁ -C ₁₁₁	<i>1,159(9)</i>	N ₄₃ -C ₄₃	1,160(3)
Re ₄ -C ₄₃	<i>2,098(9)</i>	Re ₁₁ -C ₁₁₁	<i>2,098(8)</i>	Re ₁₁ -C ₁₁₁	<i>2,100(6)</i>	Re ₄ -C ₄₃	2,091(3)
Re ₄ -C ₄₁	<i>2,094(9)</i>	Re ₁₁ -C ₁₁₂	<i>2,095(7)</i>	Re ₁₁ -C ₁₁₂	<i>2,105(5)</i>	Re ₄ -C ₄₁	2,101(3)
Dy ₁ -O _{1M}	2,305(2)	Er ₁ -O _{11M}	2,308(5)	Gd ₁ -O _{11M}	2,362(5)	Tb ₁ -O _{1M1}	2,205(5)
						Tb ₁ -O _{1M2}	2,534(5)
Dy ₁ -O _{2M}	2,301(1)	Er ₁ -O _{12M}	2,370(4)	Gd ₁ -O _{12M}	2,409(4)	Tb ₁ -O _{2M1}	2,151(5)
						Tb ₁ -O _{2M2}	2,509(4)
Dy ₁ -O _{3M1}	2,302(1)	Er ₁ -O _{13M}	2,375(5)	Gd ₁ -O _{13M}	2,417(5)	Tb ₁ -O _{M1}	2,284(5)
Dy ₁ -O _{3M2}	2,555(1)					Tb ₁ -O _{3M2}	2,559(5)
Dy ₁ -O _{4M1}	2,253(1)	Er ₁ -O _{14M}	2,325(4)	Gd ₁ -O _{14M}	2,370(4)	Tb ₁ -O _{4M1}	2,244(5)
Dy ₁ -O _{4M2}	2,593(2)					Tb ₁ -O _{4M2}	2,561(6)
Dy ₁ -O _{5M1}	2,273(1)	Er ₁ -O _{15M}	2,341(4)	Gd ₁ -O _{15M}	2,389(5)	Tb ₁ -O _{5M1}	2,257(6)
Dy ₁ -O _{5M2}	2,547(1)					Tb ₁ -O _{5M2}	2,530(5)
Dy ₁ -O _{6M1}	2,333(1)					Tb ₁ -O _{6M1}	2,324(5)
Dy ₁ -O _{6M2}	2,555(2)	Er ₁ -O _{16M}	2,330(4)	Gd ₁ -O _{16M}	2,385(5)	Tb ₁ -O _{6M2}	2,553(6)
Dy ₁ -Dy ₁	<i>6,185</i>	Er ₁ -Er ₁	<i>6,209</i>	Gd ₁ -Gd ₁	<i>6,263</i>	Tb ₁ -Tb ₁	6,185
Dy ₁ -Dy ₁ *	<i>14,053</i>	Er ₁ -Er ₁ *	<i>15,288</i>	Gd ₁ -Gd ₁ *	<i>15,364</i>	Tb ₁ -Tb ₁ *	12,946
		Er ₂ -Er ₂	6,120	Gd ₂ -Gd ₂	6,176		
		Er ₂ -Er ₂ *	15,269	Gd ₂ -Gd ₂ *	15,346		

Примечание. Нижние индексы – номера атомов в структурах; звездочкой – ионы лантаноидов в молекулах, занимающих соседние эквивалентные позиции в кристаллической ячейке; курсивом – расстояния, коррелирующие с величинами $\theta^{экс}$.

Углы $\angle X-Ln-X$ образованные атомами мостиковых лигандов CN и ионами лантаноидов

Атом лиганда	Gd ₁	Gd ₂	Dy ₁	Tb ₁	Er ₁	Er ₂
N	126,6	124,58	126,28	126,6	125,97	124,73
C	120,93	121,44	121,66	120,93	120,67	121,52

Таблица 7

Углы мостиковых фрагментов $\angle C-Re-C$

Комплекс	$\angle C-Re-C$	Величина угла
I (Ln=Gd)	$\angle C_{111}-Re_{11}-C_{112}$	78,82
	$\angle C_{211}-Re_{21}-C_{212}$	78,57
II (Ln=Dy)	$\angle C_{43}-Re_4-C_{41}$	78,64
III (Ln=Tb)	$\angle C_{43}-Re_4-C_{41}$	78,44
V (Ln=Er)	$\angle C_{111}-Re_{11}-C_{112}$	78,07
	$\angle C_{211}-Re_{21}-C_{212}$	78,27

3.3 Моделирование магнитных свойств на основе теории Гейзенберга-Дирака-Ван-Флека

Для моделирования поведения эффективного магнитного момента от температуры было использовано выражение (13, см.п.1.1) квадрата эффективного магнитного момента от температуры для биядерного комплекса и из него аналитически получены формулы квадратов магнитных моментов, представленных ниже:

$$\frac{\chi \cdot 3kT}{\mu_B} = \mu_{эфф}^2 = g^2 \frac{\sum_{S=|S_1-S_2|}^{S_1+S_2} S(S+1)(2S+1) \exp\left(\frac{J}{kT} S(S+1)\right)}{\sum_{S=|S_1-S_2|}^{S_1+S_2} (2S+1) \exp\left(\frac{J}{kT} S(S+1)\right)} \quad (18),$$

$$\mu_{эфф}^2 = \frac{6 \cdot g^2 \cdot e^{2J/kT} (1 + 5 \cdot e^{4J/kT} + 14 \cdot e^{10J/kT} + 30 \cdot e^{18J/kT} + 55 \cdot e^{28J/kT} + 91 \cdot e^{40J/kT} + 140 \cdot e^{54J/kT})}{1 + 3 \cdot e^{2J/kT} + 5 \cdot e^{6J/kT} + 7 \cdot e^{12J/kT} + 9 \cdot e^{20J/kT} + 11 \cdot e^{30J/kT} + 13 \cdot e^{42J/kT} + 15 \cdot e^{56J/kT}} \quad (19),$$

для I комплекса – гадолиния ($S=7/2$);

$$\mu_{эфф}^2 = \frac{6 \cdot g^2 \cdot e^{2J/kT} (1 + 5 \cdot e^{4J/kT} + 14 \cdot e^{10J/kT} + 30 \cdot e^{18J/kT} + 55 \cdot e^{28J/kT})}{1 + 3 \cdot e^{2J/kT} + 5 \cdot e^{6J/kT} + 7 \cdot e^{12J/kT} + 9 \cdot e^{20J/kT} + 11 \cdot e^{30J/kT}} \quad (20),$$

для **II** комплекса – диспрозия ($S=5/2$);

$$\mu_{\text{эфф}}^2 = \frac{6 \cdot g^2 \cdot e^{2J/kT} (1 + 5 \cdot e^{4J/kT} + 14 \cdot e^{10J/kT} + 30 \cdot e^{18J/kT} + 55 \cdot e^{28J/kT} + 91 \cdot e^{40J/kT})}{1 + 3 \cdot e^{2J/kT} + 5 \cdot e^{6J/kT} + 7 \cdot e^{12J/kT} + 9 \cdot e^{20J/kT} + 11 \cdot e^{30J/kT} + 13 \cdot e^{42J/kT}} \quad (21),$$

для **III** комплекса – тербия ($S=3$);

$$\mu_{\text{эфф}}^2 = \frac{6 \cdot g^2 \cdot e^{2J/kT} (1 + 5 \cdot e^{4J/kT} + 14 \cdot e^{10J/kT} + 30 \cdot e^{18J/kT})}{1 + 3 \cdot e^{2J/kT} + 5 \cdot e^{6J/kT} + 7 \cdot e^{12J/kT} + 9 \cdot e^{20J/kT}} \quad (22),$$

для **IV** комплекса – гольмия ($S=2$);

$$\mu_{\text{эфф}}^2 = \frac{6 \cdot g^2 \cdot e^{2J/kT} (1 + 5 \cdot e^{4J/kT} + 14 \cdot e^{10J/kT})}{1 + 3 \cdot e^{2J/kT} + 5 \cdot e^{6J/kT} + 7 \cdot e^{12J/kT}} \quad (23),$$

для **V** комплекса – эрбия ($S=3/2$),

g -фактор, k – константа Больцмана ($1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К), J – обменный интеграл (К).

Ниже на рис.32-34 представлены результаты моделирования.

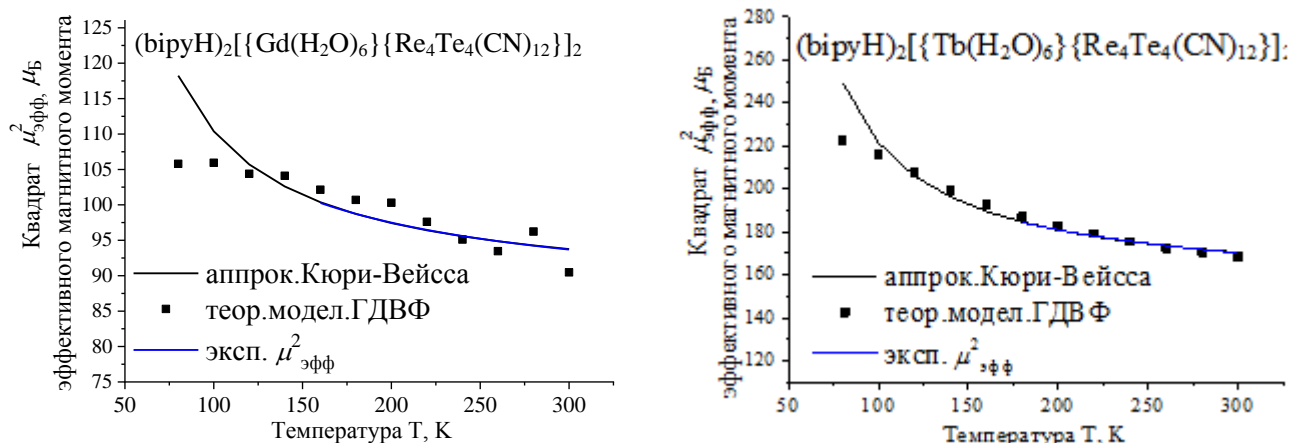


Рис. 32. Графики зависимости квадрата эффективного магнитного момента от температуры для комплексов **I** (слева) и **II** (справа).

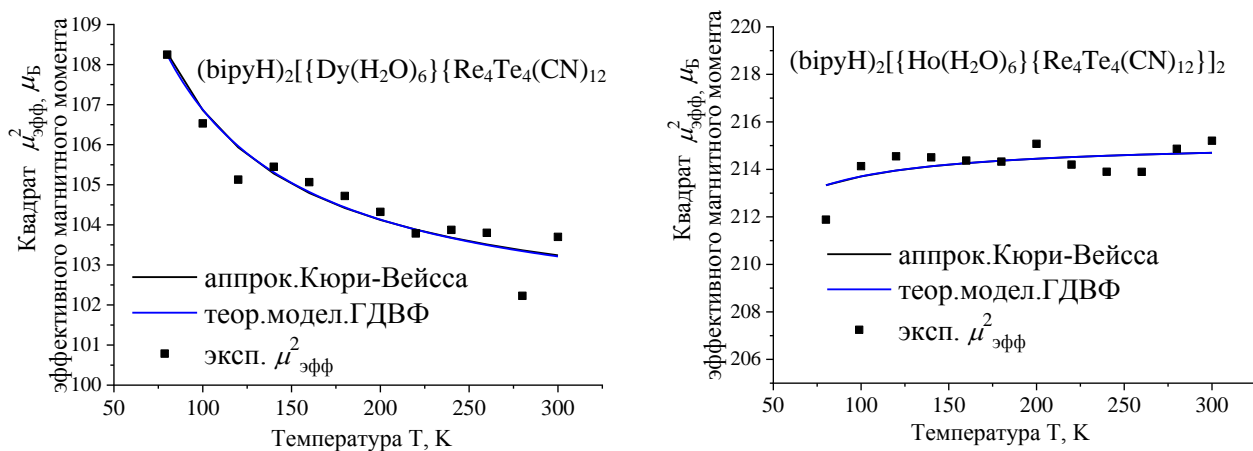


Рис. 33. Графики зависимости эффективного магнитного момента от температуры для комплексов **III** (слева) и **IV** (справа).

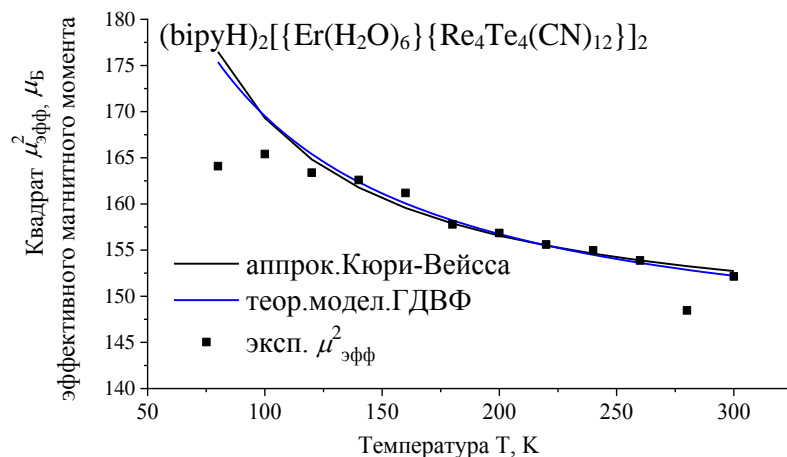


Рис. 34. График зависимости эффективного магнитного момента от температуры для комплекса **V**.

Из результатов моделирования были получены g -фактора и теоретические значения θ^{mod} константы Вейса, используя формулу (см.п.1.1):

$$\theta = \frac{2S(S+1)}{3k_B} \sum_{m=1}^k Z_m J_m \quad (6)$$

Таблица 8

Результаты аппроксимации законом Кюри-Вейсса температурной зависимости обратной магнитной восприимчивости и результаты моделирования согласно модели ГДВФ для соединений I-V

Комплекс	C , см ³ ×К/моль	$\theta^{эксн}$, К	J^{mod} , К	θ^{mod} , К	g
I (Ln=Gd)	10,9±0,2	21±4	3,46±0,05	36±4	1,89±0,01
II (Ln=Dy)	12,69±0,06	5±1	0,94±0,01	5,5±0,3	2,40 ±0,02
III (Ln=Tb)	19,1±0,2	31±2	6,1±0,2	48±1	2,48±0,05
IV (Ln=Ho)	26,9±0,1	-0,7±0,5	-0,17±0,01	-0,7±0,5	4,23±0,06
V (Ln=Er)	18,2±0,2	14±3	8,0±0,2	19,9±0,6	4,36 ±0,07

Примечание. C – константа Кюри; $\theta^{эксн}$ – константа Вейсса, полученная из результатов аппроксимации законом Кюри-Вейсса; J^{mod} , g^{mod} – обменная константа и g -фактор, полученные в результате моделирования (уравнения 18-23).

Для всех комплексов получено удовлетворительное согласие между значением θ^{mod} и $\theta^{эксн}$. Значения g -фактора возрастают с ростом порядкового номера, что говорит об увеличении спин-орбитального взаимодействия в ряду Gd→Dy→Tb→Ho→Er и согласуется с теоретическими представлениями [2].

3.4 Основные выводы к главе 3

1. Во всех биядерных комплексах, кроме комплекса с Но, обнаружены ферромагнитные обменные взаимодействия. В биядерном комплексе Но обнаружено антиферромагнитное обменное взаимодействие.

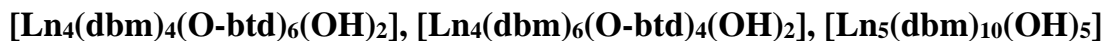
2. Обменные взаимодействия являются косвенными и реализуются между парамагнитными центрами через цианомостиковые лиганды.

3. Найдена корреляция между структурными данными и константами обменного взаимодействия в биядерных соединениях лантаноидов. При увеличении длин межатомных связей, входящих в обменный мостик, увеличиваются константы ферромагнитного взаимодействия, что подтверждает косвенный обменный механизм.

4. Для моделирования эффективного магнитного момента выбрана модель Гейзенберга-Дирака-Ван-Флека для биядерных спиновых систем. Получено хорошее согласие между значением $\theta^{эксп}$, полученным из эксперимента, и $\theta^{теор}$ полученным из результатов моделирования, что говорит о правильности выбранной модели.

5. Из результатов моделирования определены g-фактора. Значения g-фактора возрастают с ростом порядкового номера лантаноида в периодической таблице, что говорит об увеличении спин-орбитального взаимодействия в ряду Gd→Dy→Tb→Ho→Er и согласуется с теоретическими представлениями [2].

ГЛАВА 4. ЧЕТЫРЕХ И ПЯТИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ



4.1 Структурные данные и магнитные свойства

По данным рентгеноструктурного анализа монокристаллов [128,130] комплексы $[\text{Ln}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$ (**3Ln**) образованы пятью катионами Ln^{III} , расположенными в вершинах квадратной пирамиды. Четыре иона Ln^{III} , лежащих в плоскости, формируют квадрат, состоящий из двух неэквивалентных пар ионов, т.е. ионы лантаноидов, расположенные по диагонали квадрата, принадлежат к одному типу. Четыре μ_3 -ОН-лиганда находятся над треугольными гранями пирамиды, а один μ_4 -ОН-лиганд расположен над основанием пирамиды (рис. 35). Катионы лантаноидов координируют 10 лигандов $(\text{dbm})^-$ двумя способами. Шесть лигандов являются хелатными, а четыре – хелатно-мостиковыми. Таким образом, атомы лантаноидов находятся в квадратно-антипризматическом окружении восьми атомов кислорода. В комплексе есть четыре типа кислорода: q-O, t-O, d-O и s-O (1: 4: 4:16). q-O связан с четырьмя атомами лантаноидов; t-O связан с тремя атомами лантаноида; d-O - с двумя атомами лантаноида, s-O - с одним атомом лантаноида. Соединения $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_6(\text{O-btd})_4(\text{OH})_2]$ (**1Ln**) и $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2]$ (**2Ln**) являются центросимметричными и содержат фрагмент $\{\text{Ln}_4(\text{OH})_2\}$, в котором ионы Ln^{III} , лежащие в вершинах искаженного ромба, связаны μ_3 -ОН лигандами (рис. 36). Лантаноиды дополнительно координируют 10 органических лигандов, которые дополняют координационный узел центральных атомов до искаженной квадратной антипризмы. Каждый центральный атом окружен одним хелатным $(\text{dbm})^-$ и тремя хелатными мостиковыми лигандами $(\text{dbm})^-$ и / или $(\text{O-btd})^-$. В комплексах есть три типа кислорода: t-O, d-O и s-O. Для **1Ln** $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_6(\text{O-btd})_4(\text{OH})_2]$ их соотношение составляет 2: 6: 10, **2Ln** для $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2]$ их соотношение составляет 2: 6: 8.

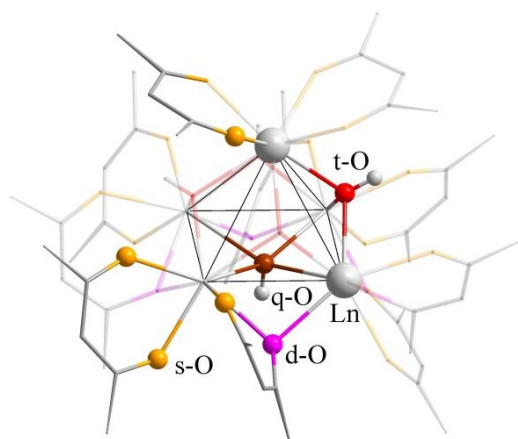


Рис. 35. Молекулярная структура комплексов **3Dy**, **3Er**, **3Yb**. Эквивалентные фрагменты молекулы показаны прозрачным цветом. Разными цветами обозначены различные типы атомов O: s-O (оранжевый), d-O (пурпурный), t-O (красный) и q-O (коричневый).

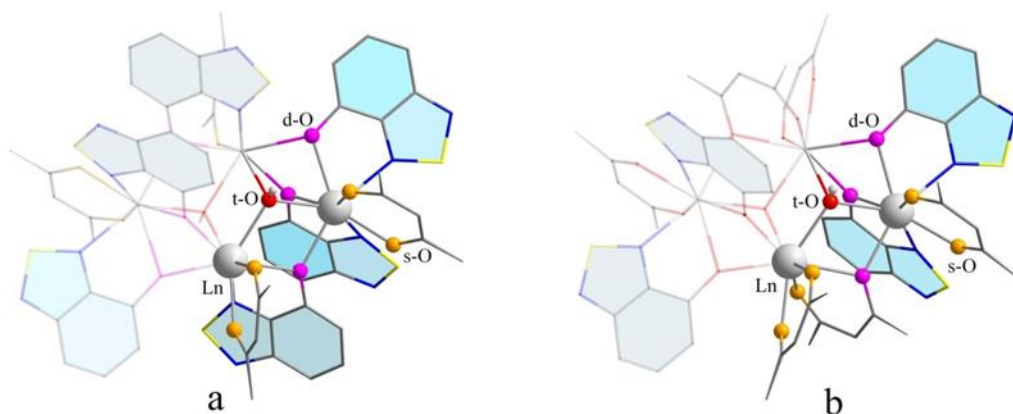


Рис. 36. Схематическое изображение комплексов (**1Dy**, **1Er**, **1Yb**) бТНФ (слева) и комплексов (**2Dy**, **2Er**, **2Yb**) 7C₇H₈ (справа).

Зависимости обратной магнитной восприимчивости в интервале 80-300К были получены на установке Весы Фарадея. Линейная зависимость обратной величины магнитной восприимчивости от температуры позволила аппроксимировать полученные зависимости с помощью закона Кюри-Вейса [133]:

$$\chi(T) = \frac{C}{T - \theta}$$

где C – постоянная Кюри, $\theta^{\text{эксп}}$ – постоянная Вейса. Из величин $\chi(T)$ были рассчитаны эффективные значения магнитного момента ($\mu_{\text{эфф}} = \sqrt{8 \cdot \chi \cdot T}$). Графики зависимостей обратной магнитной восприимчивости и эффективного магнитного момента от температуры представлены на рис. 37-45. Эффективные магнитные моменты при 300К, результаты аппроксимации законом Кюри-Вейсса представлены в табл. 9. В исследуемых соединениях присутствовала незначительная примесь, которая для большинства образцов не влияла на тип обменного взаимодействия в этих комплексах, за исключением пятиядерных комплексов с эрбием и иттербием, поэтому

данные эффективного магнитного момента при 300К и 80К, постоянные Кюри и Вейсса с учетом вычета примеси также приведены в табл. 9 (помечены *). Значения эффективных магнитных моментов (табл. 9) при 300К, рассчитанные на один ион $\left(\frac{\mu_{\text{эфф}}^{\text{эксп}}}{\sqrt{n}}\right)$, немного отличаются от теоретических значений для ионов лантаноидов, находящихся в основных состояниях, где n-число лантаноидов [20]: $^4I_{15/2}$ для Er^{3+} , $^6H_{15/2}$ для Dy^{3+} и $^2F_{7/2}$ для Yb^{3+} , что доказывает наличие обменного взаимодействия между лантаноидами. Для четырехъядерных комплексов эрбия и иттербия $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_6(\text{O-btd})_4(\text{OH})_2]$ (**1Er**, **1Yb**) и $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2]$ (**2Er**, **2Yb**) постоянные Вейсса отрицательны, что свидетельствует об антиферромагнитном взаимодействии между атомами-носителями магнитного момента. В четырехъядерных диспрозиевых комплексах $[\text{Dy}_4(\text{dbm})_6(\text{O-btd})_4(\text{OH})_2]$ (**1Dy**) и $[\text{Dy}_4(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2]$ (**2Dy**) $\theta^{\text{эксп}}$ – положительная, что свидетельствует о ферромагнитном взаимодействии. В пятиядерных диспрозиевых и иттербиевых комплексах (**3Ln**) наблюдается ферромагнитное поведение при понижении температуры, в то время как в иттербиевом комплексе – антиферромагнитное. Данные по обратной магнитной восприимчивости и эффективному магнитному моменту от температуры для четырехъядерных комплексов эрбия $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_6(\text{O-btd})_4(\text{OH})_2]$ (**1Er**, **2Er**) независимо были получены к.х.н. А.С. Богомяковым [128] и согласуются данными, представленными в этой работе.

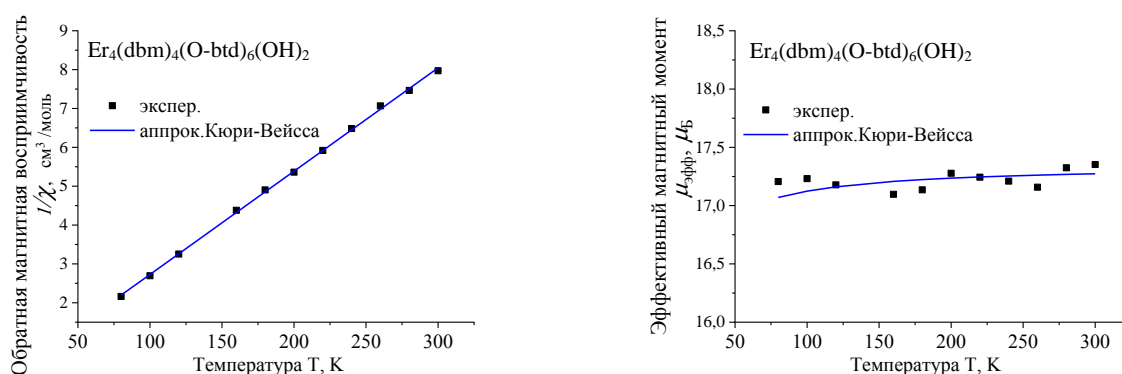


Рис. 37. График зависимости обратной восприимчивости (слева) и эффективного магнитного момента (справа) от температуры для комплекса **1Er** (эксперимент и аппроксимация законом Кюри-Вейсса).

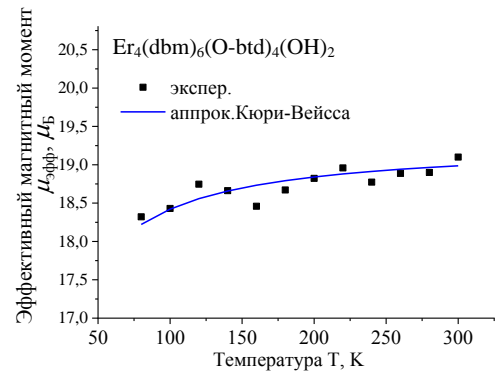
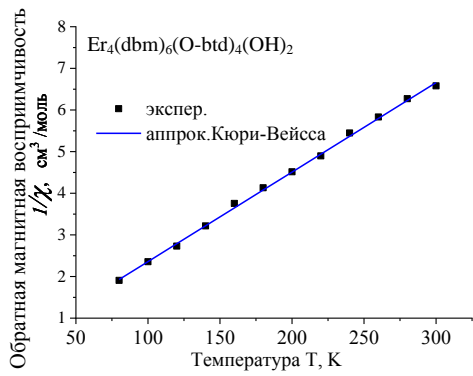


Рис. 38. График зависимости обратной восприимчивости (слева) и эффективного магнитного момента (справа) от температуры для комплекса **2Er** (эксперимент и аппроксимация законом Кюри-Вейсса).

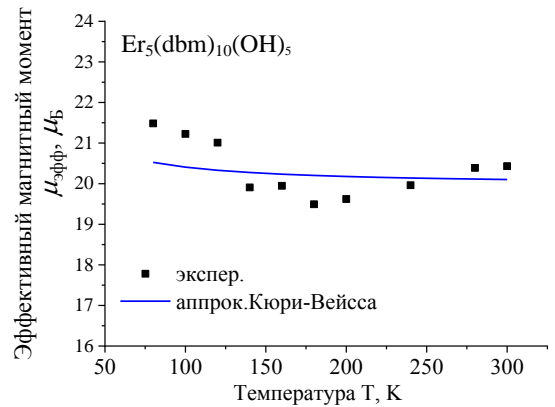
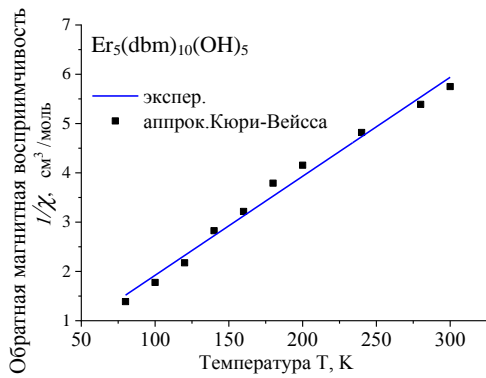


Рис. 39. График зависимости обратной восприимчивости* (слева) и эффективного магнитного момента* (справа) от температуры для комплекса **3Er** (эксперимент и аппроксимация законом Кюри-Вейсса).

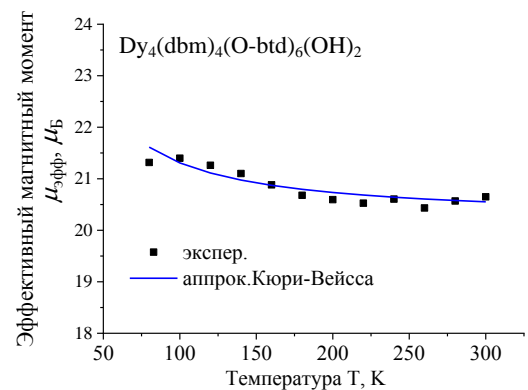
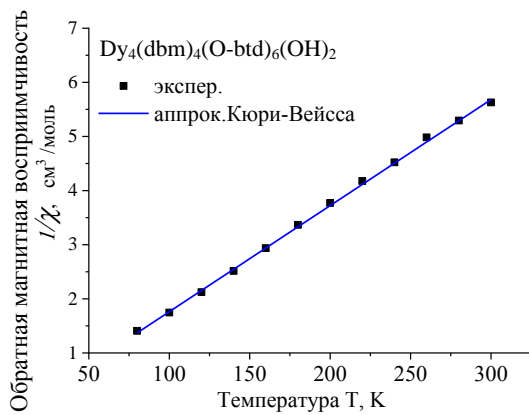


Рис. 40. График зависимости обратной восприимчивости (слева) и эффективного магнитного момента (справа) от температуры для комплекса **1Dy** (эксперимент и аппроксимация законом Кюри-Вейсса).

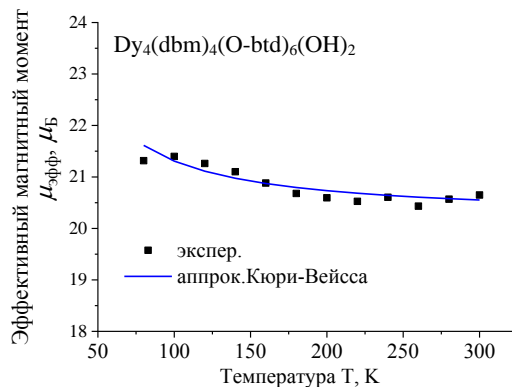
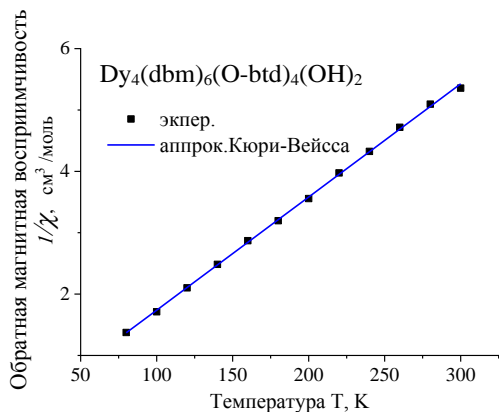


Рис. 41. График зависимости обратной восприимчивости (слева) и эффективного магнитного момента (справа) от температуры для комплекса **2Dy** (эксперимент и аппроксимация законом Кюри-Вейсса).

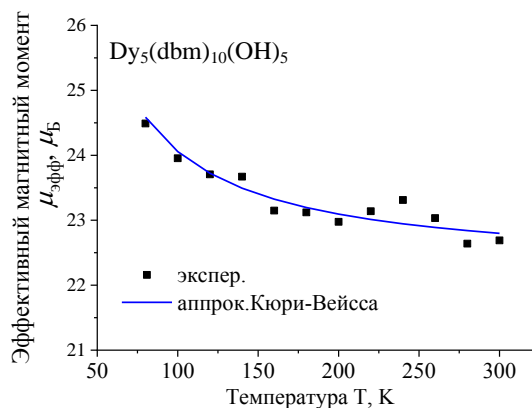
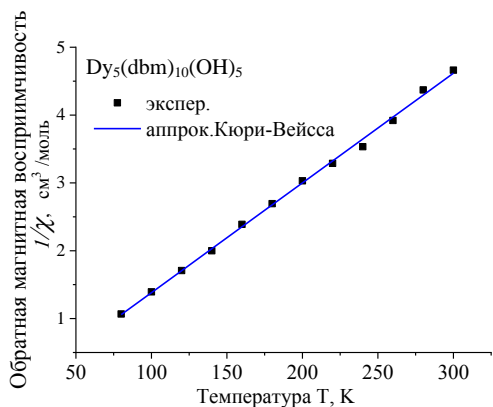


Рис. 42. График зависимости обратной восприимчивости (слева) и эффективного магнитного момента (справа) от температуры для комплекса **3Dy** (эксперимент и аппроксимация законом Кюри-Вейсса).

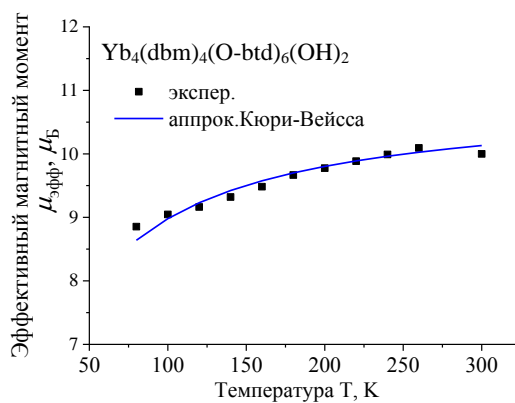
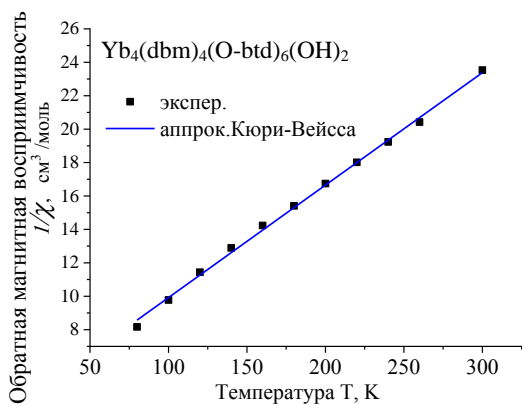


Рис. 43. График зависимости обратной восприимчивости (слева) и эффективного магнитного момента (справа) от температуры для комплекса **1Yb** (эксперимент и аппроксимация законом Кюри-Вейсса).

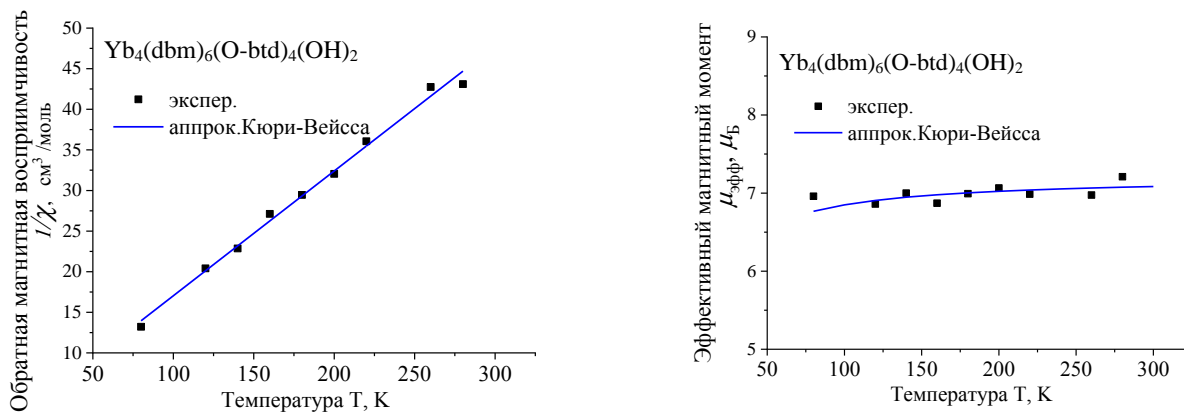


Рис. 44. График зависимости обратной восприимчивости (слева) и эффективного магнитного момента (справа) от температуры для комплекса **2Yb** (эксперимент и аппроксимация законом Кюри-Вейсса).

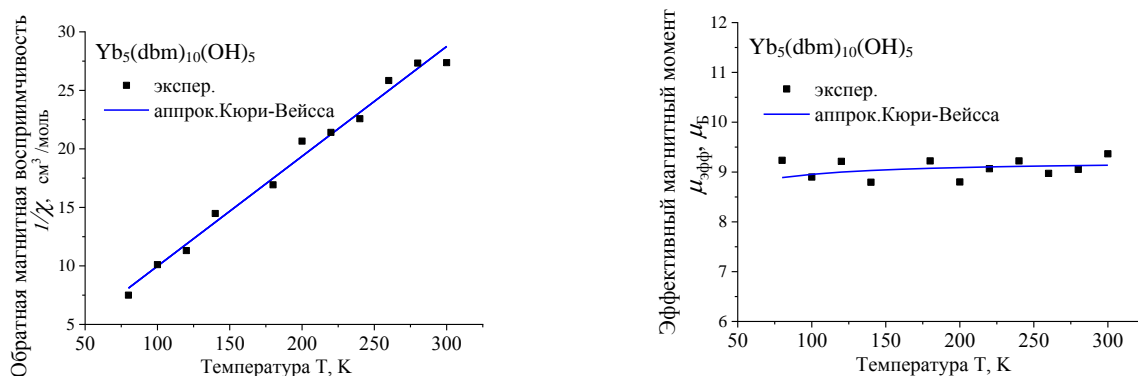


Рис. 45. График зависимости обратной восприимчивости *(слева) и эффективного магнитного момента *(справа) от температуры для комплекса **3Yb** (эксперимент и аппроксимация законом Кюри-Вейсса)

Погрешности для величин C и $\theta^{эксн}$ были оценены с помощью регрессионного анализа.

Таблица 9

Результаты аппроксимации законом Кюри-Вейсса температурной зависимости обратной магнитной восприимчивости комплексов 1Ln-3Ln

Комплексы	1Er	2Er	3Er	1Dy	2Dy	3Dy	1Yb	2Yb	3Yb
$\mu_{эфф}$, μ_B экспер. T=300K	19,1	17,4	-	21,2	20,7	22,7	-	10	-
$\mu_{эфф}$, μ_B К.-В. T=300K	19	17,3	-	21	20,6	22,8	-	10,1	-
C , $см^3 \times K / моль$	$46,5 \pm 0,5$	$37,6 \pm 0,3$	-	$54,2 \pm 0,4$	$51,0 \pm 0,5$	$61,8 \pm 0,1$	-	$10,8 \pm 0,2$	-
$\theta^{эксн}$, K	-10 ± 2	-3 ± 1	-	6 ± 1	10 ± 2	$14,5 \pm 0,5$	-	-35 ± 5	-
R	0,998	0,999	-	0,998	0,999	0,997	-	0,996	-

**Результаты аппроксимации законом Кюри-Вейсса температурной зависимости
обратной магнитной восприимчивости комплексов 1Ln-3Ln**

$\mu_{эфф}, \mu_B$ экспер. T=300K	18,5	19	20,4	22,5	-	-	8,9	-	9,4
$\mu_{эфф}, \mu_B^*$ К.-В. T=300K	18,4	18,9	20,1	22	19,5	24,6	8,7	7	9,1
C^* см ³ ×K/МОЛЬ	44±1	46±1	50±2	60±2	51±2	66±2	10,4± 0,3	6,5±0,2	10,6± 0,4
$\theta^{эксп}^*$, К	-9±3	-12±6	4±8	2±8	2±6	10±4	-30±3	-11±6	-6±8
R	0,998	0,995	0,984	0,992	0,989	0,998	0,992	0,992	0,986
$\mu_{теор}, \mu_B$ для 1 иона	9,6	9,6	9,6	10,7	10,7	10,7	4,5	4,5	4,5

Примечание. $\mu_{эфф}, \mu_B$ эксперим – экспериментальные значения эффективного магнитного момента при 300К; $\mu_{эфф}, \mu_B$ К.-В. – значения эффективного магнитного момента из результатов аппроксимации законом Кюри-Вейсса; $\mu_{теор}$ – теоретические значение эффективного магнитного момента, приведенное в расчете на один ион лантаноида; C – константа Кюри; $\theta^{эксп}$ – константа Вейсса; R -фактор. (* Обозначены те же величины с вычетом примеси).

Константы обменных взаимодействий, полученные в результате аппроксимации обратной магнитной восприимчивости в температурном диапазоне 80-300К на установке Весы Фарадея подтверждаются данными, полученными на SQUID-магнитометре коллегами в Дальневосточном Федеральном университете. Графики зависимостей обратной магнитной восприимчивости и эффективного магнитного момента в температурном интервале 4-300К представлены на рис.46-52. Полученные зависимости обратной магнитной восприимчивости так же были аппроксимированы законом Кюри-Вейсса в температурном диапазоне 80-300К.

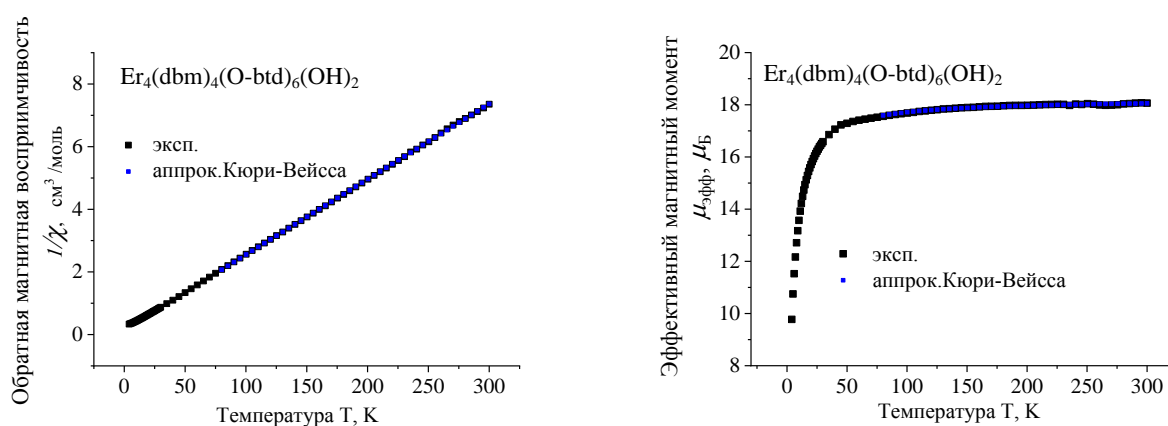


Рис. 46. График зависимости обратной восприимчивости (слева) и эффективного магнитного момента (справа) от температуры для комплекса **1Er** (эксперимент и аппроксимация законом Кюри-Вейсса).

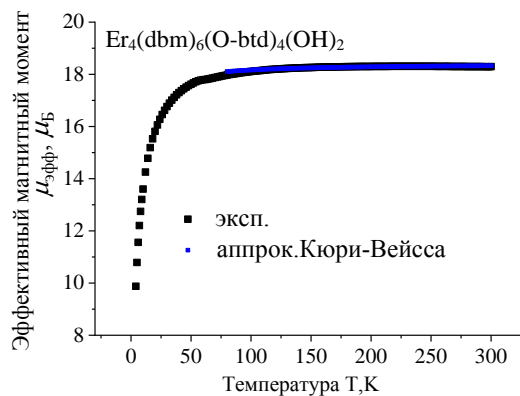
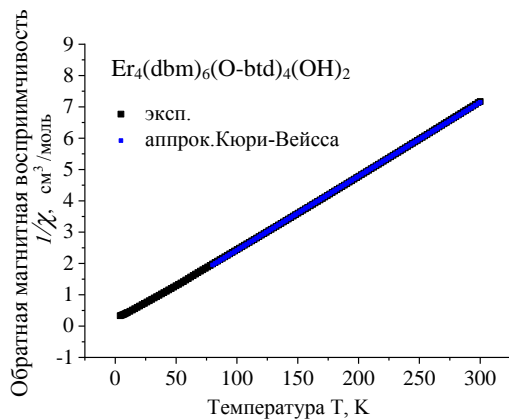


Рис. 47. График зависимости обратной восприимчивости (слева) и эффективного магнитного момента (справа) от температуры для комплекса **2Er** (эксперимент и аппроксимация законом Кюри-Вейсса).

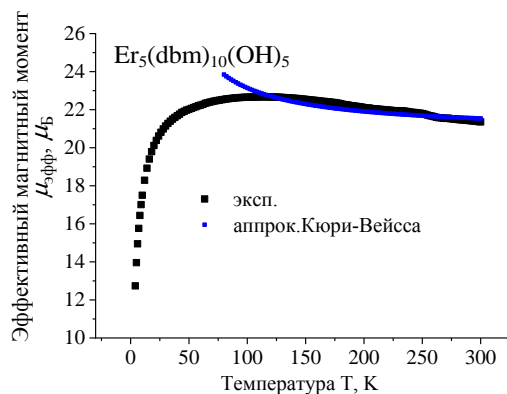
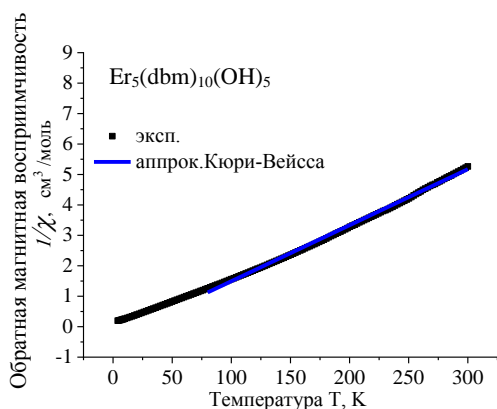


Рис. 48. График зависимости обратной восприимчивости (слева) и эффективного магнитного момента (справа) от температуры для комплекса **3Er** (эксперимент и аппроксимация законом Кюри-Вейсса).

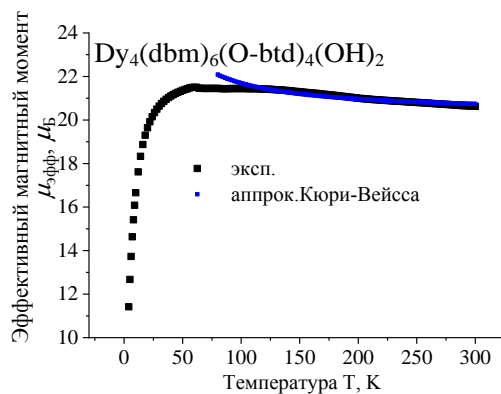
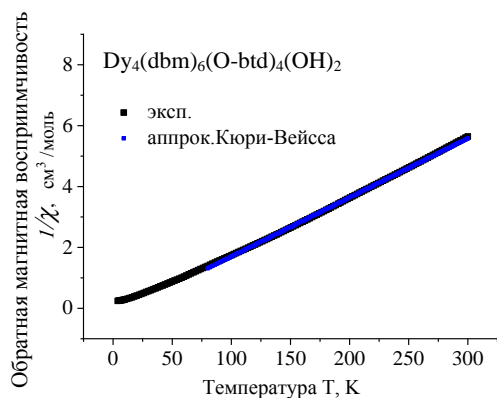


Рис. 49. График зависимости обратной восприимчивости (слева) и эффективного магнитного момента (справа) от температуры для комплекса **1Dy** (эксперимент и аппроксимация законом Кюри-Вейсса).

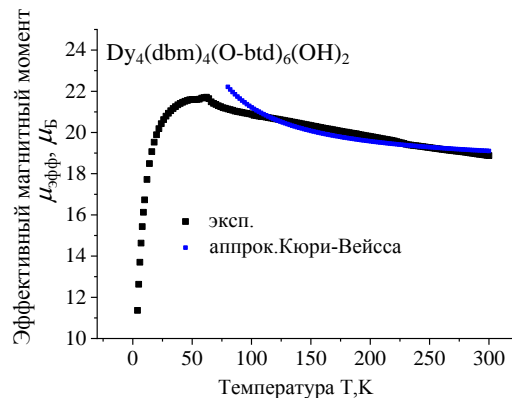
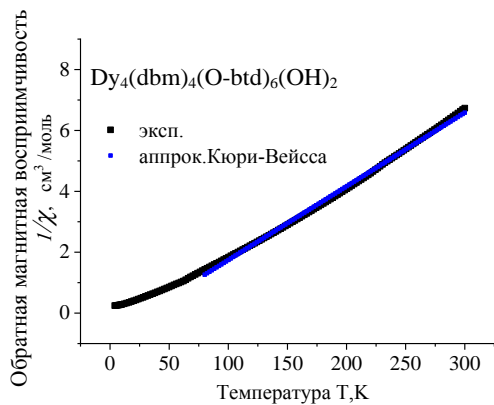


Рис. 50. График зависимости обратной восприимчивости (слева) и эффективного магнитного момента (справа) от температуры для комплекса **2Dy** (эксперимент и аппроксимация законом Кюри-Вейсса).

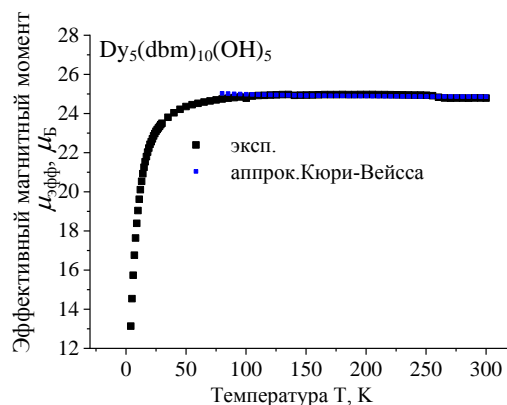
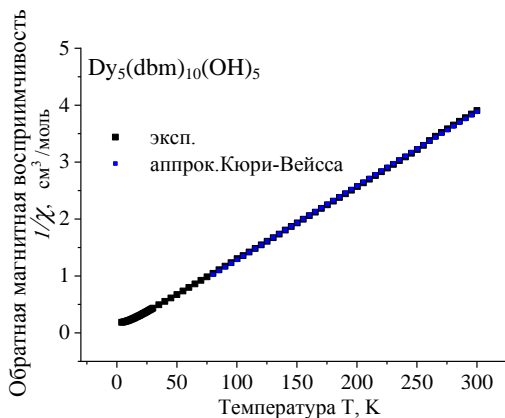


Рис. 51. График зависимости обратной восприимчивости (слева) и эффективного магнитного момента (справа) от температуры для комплекса **3Dy** (эксперимент и аппроксимация законом Кюри-Вейсса).

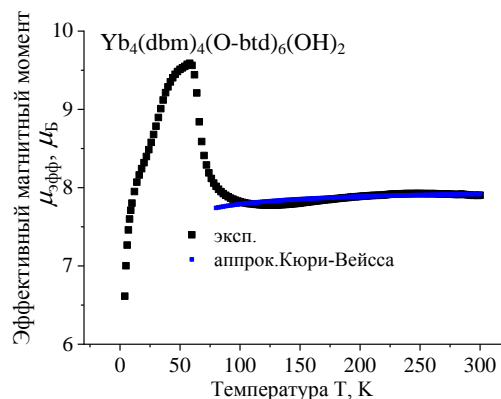
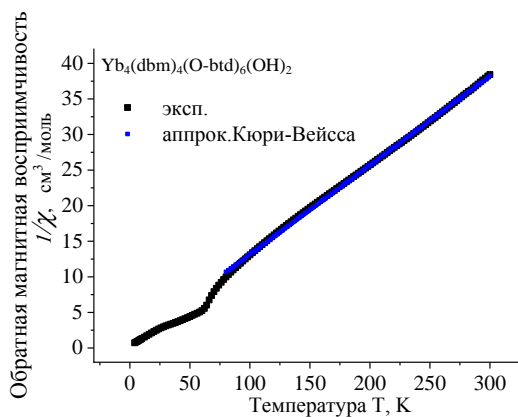


Рис. 52. График зависимости обратной восприимчивости (слева) и эффективного магнитного момента (справа) от температуры для комплекса **1Yb** (эксперимент и аппроксимация законом Кюри-Вейсса).

Значения эффективных магнитных моментов при 300К и 80К, а также результаты аппроксимации законом Кюри-Вейсса представлены в табл. 10.

**Результаты аппроксимации законом Кюри-Вейсса температурной зависимости
обратной магнитной восприимчивости комплексов 1Ln-3Ln**

Комплексы	1Er	2Er	3Er	1Dy	2Dy	3Dy	1Yb	2Yb	3Yb
$\mu_{эфф}, \mu_B$ экспер. T=300K	18,3	18,06	21,36	20,63	21,14	24,79	-	7,9	-
$\mu_{эфф}, \mu_B$ К.-В. T=300K	18,33	18,05	21,54	20,74	22,21	24,86	-	7,92	-
$\mu_{эфф}, \mu_B$ экспер. T=80K	17,97	17,56	22,54	21,45	18,88	24,74	-	8,02	-
$\mu_{эфф}, \mu_B$ К.-В. T=80K	18,1	17,59	23,84	22,08	19,1	25	-	7,74	-
$C,$ см ³ ×K/моль	42,37± 0,03	4,55± 0,05	54,3± 0,3	51,5± 0,12	41,3± 0,2	76,9± 0,5	-	7,97± 0,02	-
$\theta^{эскп}, K$	-2,7± 0,1	-5,9± 0,3	19±1	12±0,5	28±1	1,5±0,2	-	-5±0,5	-
R	0,999	0,999	0,997	0,999	0,998	0,999	-	0,999	-
$\mu_{эфф}, \mu_B$ теор. на 1 ион	9,6	9,6	9,6	10,7	10,7	10,7	4,5	4,5	4,5

Примечание. $\mu_{эфф}, \mu_B$ *экспер* – экспериментальные значения эффективного магнитного момента при 300K; $\mu_{эфф}, \mu_B$ К.-В. – значения эффективного магнитного момента из результатов аппроксимации законом Кюри-Вейсса; $\mu_{теор}$ – теоретическое значение эффективного магнитного момента, приведенное в расчете на один ион лантаноида; C – константа Кюри; $\theta^{эскп}$ – константа Вейсса; R -фактор.

Проанализировав данные, полученные на SQUID-магнитометре, можно подтвердить все выводы, сделанные на основе результатов, полученных на установке Весы Фарадея, а именно: для четырехъядерных комплексов эрбия и иттербия $[Ln_4(dbm)_6(O-btd)_4(OH)_2]$ (**1Er, 1Yb**) и $[Ln_4(dbm)_4(O-btd)_6(OH)_2]$ (**2Er, 2Yb**) постоянные Вейсса отрицательны, что свидетельствует об антиферромагнитном взаимодействии между атомами-носителями магнитного момента. В четырехъядерных диспрозиевых комплексах $[Dy_4(dbm)_6(O-btd)_4(OH)_2]$ (**1Dy**) и $[Dy_4(dbm)_4(O-btd)_6(OH)_2]$ (**2Dy**) $\theta^{эскп}$ – положительная, что свидетельствует о ферромагнитном взаимодействии. В пятиядерных диспрозиевых и иттербиевых комплексах (**3Ln**) наблюдается ферромагнитное поведение при понижении температуры, в то время как в иттербиевом комплексе – антиферромагнитное. Далее, при понижении температуры

в комплексах с ферромагнитным поведением в интервале температур 80-300К, поведение становится антиферромагнитным, что может быть объяснено уменьшением расстояний Ln-O при понижении температуры.

Обменное взаимодействие между магнитными моментами может реализоваться по двум механизмам, как говорилось выше (п.3.1): прямой (перекрытие атомных орбиталей) и косвенный (через лиганды). В данном случае перекрытия атомных волновых функций не ожидается, так как среднее расстояние Ln-Ln $\sim 3,5\text{\AA}$ больше чем суммы двух средних ионных радиусов ($2 \times 1,2\text{\AA}$). Следовательно, в этих комплексах можно ожидать косвенный обмен, в частности через атомы кислорода. Наиболее вероятен обмен через позиции t-O в четырехъядерных комплексах и через позиции q-O, t-O в пятиядерных (рис.35-36), так как это ближайшие атомы к парамагнитным центрам.

4.2 Корреляция между константами обменных взаимодействий и длинами связей, полученными из структурных данных

Межатомные расстояния в исследуемых соединениях коррелируют с природой магнитных взаимодействий. Например, в четырехъядерных комплексах **1Dy** и **2Dy** с ферромагнитной природой обменных взаимодействий расстояния Dy – Dy больше на $\sim 0,04\text{\AA}$, чем соответствующие межатомные расстояния Er – Er в **1Er** и **2Er**, Yb-Yb в **1Yb** и **2Yb** с антиферромагнитным характером взаимодействий (табл. 11). Определение углов лантаноид-мостиковый атом-лантаноид показало отсутствие корреляции с величинами константы обменного взаимодействия (табл. 12-14). Аналогичная тенденция наблюдается для пятиядерных соединений **3Ln** (табл. 15-17). Расстояния Yb – Yb для **3Yb** короче на $\sim 0,04\text{\AA}$, чем аналогичные расстояния Ln – Ln в комплексах **3Er** и **3Dy** (табл. 15).

Таблица 11

Расстояния между Ln-Ln и Ln-O в четырехъядерных комплексах **1Ln** и **2Ln**

[Dy ₄ (dbm) ₆ (O-btd) ₄ (OH) ₂]		[Er ₄ (dbm) ₆ (O-btd) ₄ (OH) ₂]		[Er ₄ (dbm) ₄ (O-btd) ₆ (OH) ₂]		[Yb ₄ (dbm) ₆ (O-btd) ₄ (OH) ₂]		[Yb ₄ (dbm) ₄ (O-btd) ₆ (OH) ₂]	
Dy ₁ -Dy ₂	3,59	Er ₁ -Er ₂	3,55	Er ₁ -Er ₂	3,53	Yb ₁ -Yb ₂	3,52	Yb ₁ -Yb ₂	3,50
Dy ₂ -Dy ₂ '	3,85	Er ₂ -Er ₂ '	3,81	Er ₂ -Er ₂ '	3,82	Yb ₂ -Yb ₂ '	3,78	Yb ₂ -Yb ₂ '	3,78
Dy ₁ -Dy ₂ '	3,85	Er ₁ -Er ₂ '	3,81	Er ₁ -Er ₂ '	3,82	Yb ₁ -Yb ₂ '	3,78	Yb ₁ -Yb ₂ '	3,78
Dy ₁ -O _t	2,33	Er ₁ -O _t	2,30	Er ₁ -O _t	2,31	Yb ₁ -O _t	2,28	Yb ₁ -O _t	2,29

Расстояния между Ln-Ln и Ln-O в четырехъядерных комплексах 1Ln и 2Ln

Dy ₂ -O _t	2,39	Er ₂ -O _t	2,38	Er ₂ -O _t	2,37	Yb ₂ -O _t	2,29	Yb ₂ -O _t	2,34
Dy ₂ '-O _t	2,34	Er ₂ '-O _t	2,31	Er ₂ '-O _t	2,32	Yb ₂ '-O _t	2,34	Yb ₂ '-O _t	2,30
Dy ₁ -O _d	2,39	Er ₁ -O _d	2,35	Er ₁ -O _d	2,31	Yb ₁ -O _t	2,33	Yb ₁ -O ₃	2,30
Dy ₁ -O _d	2,40	Er ₁ -O _d	2,38	Er ₁ -O _d	2,42	Yb ₁ -O _d	2,37	Yb ₁ -O ₃	2,42
Dy ₁ -O _d	2,37	Er ₁ -O _d	2,36	Er ₁ -O _d	2,37	Yb ₁ -O _d	2,33	Yb ₁ -O ₃	2,34
Dy ₂ -O _d	2,39	Er ₂ -O _d	2,36	Er ₂ -O _d	2,34	Yb ₂ -O _d	2,34	Yb ₂ -O ₃	2,32
Dy ₂ -O _d	2,40	Er ₂ -O _d	2,36	Er ₂ -O _d	2,33	Yb ₂ -O _d	2,35	Yb ₂ -O ₃	2,32
Dy ₂ '-O _d	2,41	Er ₂ '-O _d	2,39	Er ₂ '-O _d	2,39	Yb ₂ '-O _d	2,38	Yb ₂ '-O ₃	2,36
Dy ₁ -O _s	2,31	Er ₁ -O _s	2,30	Er ₁ -O _s	2,24	Yb ₁ -O _s	2,28	Yb ₁ -O ₂	2,25
Dy ₁ -O _s	2,25	Er ₁ -O _s	2,23	Er ₁ -O _s	2,28	Yb ₁ -O _s	2,21	Yb ₁ -O ₂	2,22
Dy ₂ -O _s	2,37	Er ₂ -O _s	2,35	Er ₂ -O _s	2,25	Yb ₂ -O _s	2,33	Yb ₂ -O ₂	2,24
Dy ₂ -O _s	2,32	Er ₂ -O _s	2,29	Er ₂ -O _s	2,27	Yb ₂ -O _s	2,27	Yb ₂ -O ₂	2,25
Dy ₂ -O _s	2,30	Er ₂ -O _s	2,28	-	-	Yb ₂ -O _s	2,25	-	-

Примечание. Все расстояния указаны в Å.

Таблица 12

Углы ∠Ln-O-Ln в четырехъядерных лантаноидных комплексах 1Ln и 2Ln

Комплекс	Углы при атоме O _d		
	∠Er ₁ -O _d -Er ₂	∠Er ₁ -O _d '-Er ₂ '	∠Er ₁ -O _d ''-Er ₂ '
[Er ₄ (dbm) ₆ (O-btd) ₄ (OH) ₂]	∠Er ₁ -O _d -Er ₂	∠Er ₁ -O _d '-Er ₂ '	∠Er ₁ -O _d ''-Er ₂ '
	106,88	96,84	97,59
[Er ₄ (dbm) ₄ (O-btd) ₆ (OH) ₂]	∠Er ₁ -O _d -Er ₂	∠Er ₁ -O _d '-Er ₂ '	∠Er ₁ -O _d ''-Er ₂ '
	108,61	95,54	97,55
[Yb ₄ (dbm) ₄ (O-btd) ₆ (OH) ₂]	∠Yb ₁ -O _d -Yb ₂	∠Yb ₁ '-O _d '-Yb ₂	∠Yb ₁ '-O _d ''-Yb ₂
	108,52	95,11	97,48
[Yb ₄ (dbm) ₆ (O-btd) ₄ (OH) ₂]	∠Yb ₁ -O _d -Yb ₂	∠Yb ₁ -O _d '-Yb ₂ '	∠Yb ₁ -O _d ''-Yb ₂ '
	106,54	96,75	97,52

Углы $\angle \text{Ln-O-Ln}$ в четырехъядерных лантаноидных комплексах **1Ln** и **2Ln**

$[\text{Dy}_4(\text{dbm})_6(\text{O-btd})_4(\text{OH})_2]$	$\angle \text{Dy}_1\text{-O}_d\text{-Dy}_2$	$\angle \text{Dy}_1\text{-O}_d'\text{-Dy}_2'$	$\angle \text{Dy}_1\text{-O}_d''\text{-Dy}_2''$
	106,68	97,00	97,71

Таблица 13

Углы $\angle \text{Ln-O-Ln}$ в четырехъядерных лантаноидных комплексах **1Ln** и **2Ln**

Комплекс	Углы при атоме O_t		
	$\angle \text{Er}_2\text{-O}_t\text{-Er}_2'$	$\angle \text{Er}_1\text{-O}_t\text{-Er}_2$	$\angle \text{Er}_1\text{-O}_t\text{-Er}_2'$
$[\text{Er}_4(\text{dbm})_6(\text{O-btd})_4(\text{OH})_2]$	$\angle \text{Er}_2\text{-O}_t\text{-Er}_2'$	$\angle \text{Er}_1\text{-O}_t\text{-Er}_2$	$\angle \text{Er}_1\text{-O}_t\text{-Er}_2'$
	108,91	111,34	98,89
$[\text{Er}_4(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2]$	$\angle \text{Er}_2\text{-O}_t\text{-Er}_2'$	$\angle \text{Er}_1\text{-O}_t\text{-Er}_2$	$\angle \text{Er}_1\text{-O}_t\text{-Er}_2'$
	108,69	97,93	111,30
$[\text{Yb}_4(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2]$	$\angle \text{Yb}_1\text{-O}_t\text{-Yb}_1'$	$\angle \text{Yb}_1\text{-O}_t\text{-Yb}_2$	$\angle \text{Yb}_1'\text{-O}_t\text{-Yb}_2$
	109,07	98,14	111,09
$[\text{Yb}_4(\text{dbm})_6(\text{O-btd})_4(\text{OH})_2]$	$\angle \text{Yb}_2\text{-O}_t\text{-Yb}_2'$	$\angle \text{Yb}_1\text{-O}_t\text{-Yb}_2$	$\angle \text{Yb}_1\text{-O}_t\text{-Yb}_2'$
	109,26	99,21	111,42
$[\text{Dy}_4(\text{dbm})_6(\text{O-btd})_4(\text{OH})_2]$	$\angle \text{Dy}_2\text{-O}_t\text{-Dy}_2'$	$\angle \text{Dy}_1\text{-O}_t\text{-Dy}_2$	$\angle \text{Dy}_1\text{-O}_t\text{-Dy}_2'$
	109,07	111,03	98,88

Таблица 14

Диэдральные углы в четырехъядерных лантаноидных комплексах **1Ln** и **2Ln**

Комплекс	Диэдральные углы				
	$\angle \text{Er}_2\text{-O}_t\text{-O}_t\text{-Er}_2'$	$\angle \text{O}_t\text{-Er}_1\text{-Er}_2\text{-O}_d$	$\angle \text{O}_d'\text{-Er}_1\text{-Er}_2'\text{-O}_d''$	$\angle \text{O}_d''\text{-Er}_1\text{-Er}_2'\text{-O}_t$	$\angle \text{O}_d'\text{-Er}_1\text{-Er}_2'\text{-O}_t$
$[\text{Er}_4(\text{dbm})_6(\text{O-btd})_4(\text{OH})_2]$	$\angle \text{Er}_2\text{-O}_t\text{-O}_t\text{-Er}_2'$	$\angle \text{O}_t\text{-Er}_1\text{-Er}_2\text{-O}_d$	$\angle \text{O}_d'\text{-Er}_1\text{-Er}_2'\text{-O}_d''$	$\angle \text{O}_d''\text{-Er}_1\text{-Er}_2'\text{-O}_t$	$\angle \text{O}_d'\text{-Er}_1\text{-Er}_2'\text{-O}_t$
	180,00	155,63	117,44	125,94	116,61
$[\text{Er}_4(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2]$	$\angle \text{Er}_2\text{-O}_t\text{-O}_t\text{-Er}_2'$	$\angle \text{O}_t\text{-Er}_1\text{-Er}_2\text{-O}_d$	$\angle \text{O}_d'\text{-Er}_1\text{-Er}_2'\text{-O}_d''$	$\angle \text{O}_d''\text{-Er}_1\text{-Er}_2'\text{-O}_t$	$\angle \text{O}_d'\text{-Er}_1\text{-Er}_2'\text{-O}_t$
	180,00	173,24	113,62	128,86	117,52
$[\text{Yb}_4(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2]$	$\angle \text{Yb}_1\text{-O}_t\text{-O}_t\text{-Yb}_1'$	$\angle \text{O}_t\text{-Yb}_2\text{-Yb}_1\text{-O}_d$	$\angle \text{O}_d'\text{-Yb}_2\text{-Yb}_1'\text{-O}_d''$	$\angle \text{O}_d''\text{-Yb}_1\text{-Yb}_2'\text{-O}_t$	$\angle \text{O}_d'\text{-Yb}_2\text{-Yb}_1'\text{-O}_t$
	180,00	173,15	113,37	128,78	117,85
$[\text{Yb}_4(\text{dbm})_6(\text{O-btd})_4(\text{OH})_2]$	$\angle \text{Yb}_2\text{-O}_t\text{-O}_t\text{-Yb}_2'$	$\angle \text{O}_t\text{-Yb}_1\text{-Yb}_2\text{-O}_d$	$\angle \text{O}_d'\text{-Yb}_1\text{-Yb}_2'\text{-O}_d''$	$\angle \text{O}_d''\text{-Yb}_2\text{-Yb}_1'\text{-O}_t$	$\angle \text{O}_d'\text{-Yb}_1\text{-Yb}_2'\text{-O}_t$
	180,00	173,15	113,37	128,78	117,85

Диэдральные углы в четырехъядерных лантаноидных комплексах 1Ln и 2Ln

$[\text{Yb}_4(\text{dbm})_6(\text{O}-\text{btd})_4(\text{OH})_2]$	180,00	155,70	117,63	125,52	116,85
$[\text{Dy}_4(\text{dbm})_6(\text{O}-\text{btd})_4(\text{OH})_2]$	$\angle \text{Dy}_2-\text{O}_t-\text{O}_t-\text{Dy}_2$	$\angle \text{O}_t-\text{Dy}_2-\text{Dy}_1-\text{O}_d$	$\angle \text{O}_d'-\text{Dy}_1-\text{Dy}_2'-\text{O}_d''$	$\angle \text{O}_d''-\text{Dy}_1-\text{Dy}_2'-\text{O}_t$	$\angle \text{O}_d'-\text{Dy}_1-\text{Dy}_2'-\text{O}_t$
	180,00	156,20	117,88	125,49	116,63

Таблица 15

Расстояния Ln-Ln и Ln-O в пятиядерных комплексах 3Ln

$[\text{Dy}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$		$[\text{Er}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$		$[\text{Yb}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$	
Dy ₁ -Dy ₂	3,85	Er ₁ -Er ₂	3,81	Yb ₁ -Yb ₂	3,77
Dy ₂ -Dy ₂ '	3,55	Er ₂ -Er ₂ '	3,52	Yb ₂ -Yb ₂ '	3,48
Dy ₂ -O _q	2,57	Er ₂ -O _q	2,55	Yb ₂ -O _q	2,52
Dy ₁ -O _t	2,39	Er ₁ -O _t	2,38	Yb ₁ -O _t	2,34
Dy ₂ -O _t	2,36	Er ₂ -O _t	2,33	Yb ₂ -O _t	2,31
Dy ₂ '-O _t	2,32	Er ₂ '-O _t	2,28	Yb ₂ '-O _t	2,27
Dy ₂ -O _d	2,35	Er ₂ -O _d	2,33	Yb ₂ -O _d	2,29
Dy ₂ '-O _d	2,44	Er ₂ '-O _d	2,41	Yb ₂ '-O _d	2,39
Dy ₁ -O _s	2,33	Er ₁ -O _s	2,32	Yb ₁ -O _s	2,28
Dy ₂ -O _s	2,34	Er ₂ -O _s	2,34	Yb ₂ -O _s	2,30
Dy ₂ -O _s	2,28	Er ₂ -O _s	2,27	Yb ₂ -O _s	2,24
Dy ₂ -O _s	2,27	Er ₂ -O _s	2,25	Yb ₂ -O _s	2,23

Примечание. Все расстояния указаны в Å.

Таблица 16

Плоские углы в пятиядерных комплексах 3Ln

$[\text{Dy}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$		$[\text{Er}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$		$[\text{Yb}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$	
$\angle \text{Dy}_2-\text{O}_t-\text{Dy}_2'$	99,15	$\angle \text{Er}_2-\text{O}_t-\text{Er}_2'$	99,71	$\angle \text{Yb}_1-\text{O}_t-\text{Yb}_1'$	99,30
$\angle \text{Dy}_2-\text{O}_d-\text{Dy}_2'$	96,09	$\angle \text{Er}_2-\text{O}_d-\text{Er}_2'$	96,04	$\angle \text{Yb}_1-\text{O}_d-\text{Yb}_1'$	96,19
$\angle \text{Dy}_2-\text{O}_t-\text{Dy}_1$	109,70	$\angle \text{Er}_2-\text{O}_t-\text{Er}_1$	109,94	$\angle \text{Yb}_1-\text{O}_t-\text{Yb}_2$	109,73
$\angle \text{Dy}_2'-\text{O}_t-\text{Dy}_1$	108,26	$\angle \text{Er}_2'-\text{O}_t-\text{Er}_1$	108,17	$\angle \text{Yb}_1'-\text{O}_t-\text{Yb}_2$	108,39

Плоские углы в пятиядерных комплексах 3Ln

$\angle Dy_2-O_q-Dy_2'$	87,57	$\angle Er_2-O_q-Er_2'$	87,61	$\angle Yb_1-O_q-Yb_1'$	87,52
$\angle Dy_2-O_q-Dy_2$	156,21	$\angle Er_2-O_q-Er_2$	156,45	$\angle Yb_1-O_q-Yb_1$	156,00
$\angle Dy_2-Dy_2-Dy_1$	49,15	$\angle Er_2-Er_2-Er_1$	49,22	$\angle Yb_1-Yb_1-Yb_2$	49,20

Примечание. Штрихом обозначены ионы лантаноидов из четырех, лежащих в одной плоскости и занимающих неэквивалентные положения.

Таблица 17

Диэдральные углы в пятиядерных комплексах 3Ln

[Dy ₅ (dbm) ₁₀ (OH) ₅]		[Er ₅ (dbm) ₁₀ (OH) ₅]		[Yb ₅ (dbm) ₁₀ (OH) ₅]	
$\angle Dy_2-O_t-O_t-Dy_1$	173,02	$\angle Er_2-O_t-O_t-Er_1$	173,73	$\angle Yb_1-O_t-O_t-Yb_2$	173,31
$\angle O_t-Dy_2-Dy_2'-O_q$	112,42	$\angle O_t-Er_2-Er_2'-O_q$	112,36	$\angle O_t-Yb_1-Yb_1'-O_q$	112,56
$\angle O_t-Dy_2-Dy_2'-O_d$	139,76	$\angle O_t-Er_2-Er_2'-O_d$	140,40	$\angle O_t-Yb_1-Yb_1'-O_d$	139,25
$\angle O_d-Dy_2-Dy_2'-O_q$	107,82	$\angle O_d-Er_2-Er_2'-O_q$	107,24	$\angle O_d-Yb_1-Yb_1'-O_q$	108,19
$\angle Dy_1-Dy_2-Dy_2'-O_t$	37,28	$\angle Er_1-Er_2-Er_2'-O_t$	37,32	$\angle Yb_2-Yb_1-Yb_1'-O_t$	37,23
$\angle Dy_2-Dy_2-Dy_2'-Dy_1$	58,55	$\angle Er_2-Er_2-Er_2'-Er_1$	58,62	$\angle Yb_1-Yb_1-Yb_1'-Yb_2$	58,60
$\angle Dy_2-Dy_2-Dy_2'-O_q$	16,59	$\angle Er_2-Er_2-Er_2'-O_q$	16,43	$\angle Yb_1-Yb_1-Yb_1'-O_q$	16,73
$\angle Dy_2-Dy_2'-Dy_2-Dy_2'$	0,00	$\angle Er_2-Er_2'-Er_2-Er_2'$	0,00	$\angle Yb_1-Yb_1'-Yb_1-Yb_1'$	0,00

Примечание. Штрихом обозначены ионы лантаноидов из четырех, лежащих в одной плоскости и занимающих неэквивалентные положения.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что различия в характере обменных взаимодействий связаны с различными длинами связи Ln-O. Полученные корреляции типа взаимодействия и расстояния Ln-Ln подтверждаются исследованиями других ученых [42,43] (см. п.1.3). Авторы обнаружили, что антиферромагнитное взаимодействие между ионами Gd³⁺ ослабевает с увеличением расстояния; при $d(Gd-Gd')$ выше 4,10Å взаимодействие переходит из антиферромагнитного ферромагнитное, достигает максимум при $d(Gd-Gd')=4,25Å$ и стремится к нулю при $d(Gd-Gd')>4,50Å$.

Подводя итог, можно сказать, что, как отмечено выше (см. п.4.1), понижение температуры приводит уменьшению межатомных расстояний, что приводит к изменению обменных взаимодействий в соединениях с ферромагнитным взаимодействием.

4.3. Спектры РФЭС $O1s$, корреляция между константами обменных взаимодействий и энергиями связи $O1s$

Характер Ln-O взаимодействия должен проявляться в энергетических характеристиках РФЭС, поэтому ниже проведен анализ рентгеновских $O1s$ -фотоэлектронных спектров [134].

На рис. 53-55 представлены РФЭС $O1s$ спектры четырехъядерных комплексов с диспрозием, эрбием и иттербием. РФЭС $O1s$ спектры **1Ln** и **2Ln** характеризуются тонкой структурой, которая может быть обусловлена разными позициями атомов кислорода. Согласно структурным данным РСА в исследуемых четырехъядерных комплексах имеются три типа кислорода – t-O, d-O и s-O, которые связаны с тремя, двумя и одним атомом лантаноида соответственно. Основываясь на структурных данных, полученные спектры были промоделированы тремя пиками различной интенсивности.

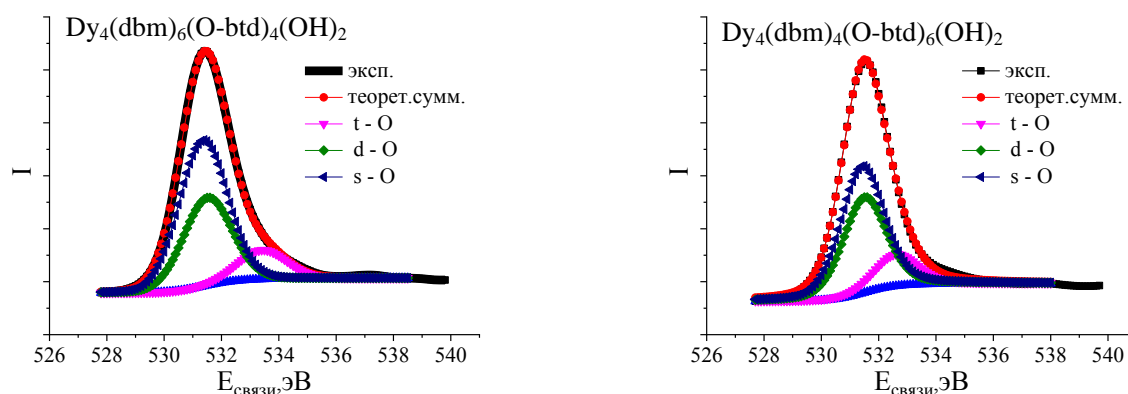


Рис 53. РФЭС $O1s$ спектры четырехъядерных комплексов: $[Dy_4(dbm)_6(O-btd)_4(OH)_2] - 1Dy$ (слева); $[Dy_4(dbm)_4(O-btd)_6(OH)_2] - 2Dy$ (справа). Цветные обозначения соответствуют результатам моделирования.

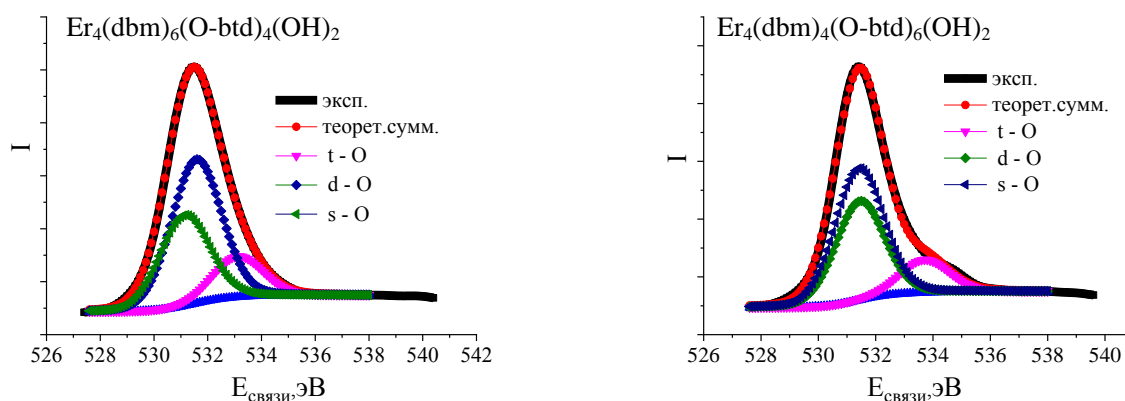


Рис 54. РФЭС $O1s$ спектры четырехъядерных комплексов: $[Er_4(dbm)_6(O-btd)_4(OH)_2] - 1Er$ (слева); $[Er_4(dbm)_4(O-btd)_6(OH)_2] - 2Er$ (справа). Цветные обозначения соответствуют результатам моделирования.

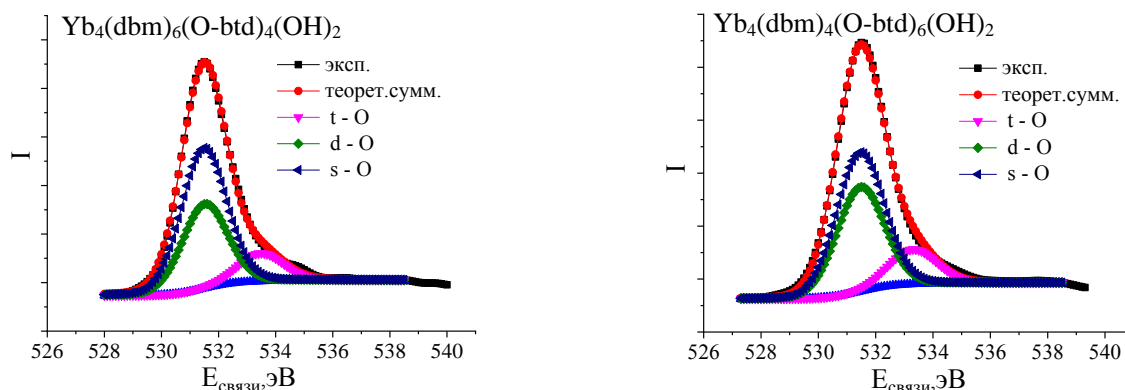


Рис 55. РФЭС *O 1s* спектры четырехъядерных комплексов:
 $[\text{Yb}_4(\text{dbm})_6(\text{O-btd})_4(\text{OH})_2]$ – **1Yb** (слева); $[\text{Yb}_4(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2]$ – **2Yb** (справа).
 Цветные обозначения соответствуют результатам моделирования.

Для комплексов **2Ln** $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2]$ отношение площадей этих пиков (2:6:8) согласуется с соотношением типов кислорода (t-O:d-O:s-O), которое также согласуется со структурными данными. В комплексах **1Ln** $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_6(\text{O-btd})_4(\text{OH})_2]$ эти соотношения равны 2:6:10 (t-O:d-O:s-O), которые также согласуются со структурными данными (п.4.1). Следует отметить, что d-O и s-O атомы четырехъядерных комплексов характеризуются близкими значениями энергии связи (табл. 18).

Таблица 18

Энергетические позиции РФЭС *O 1s* линий ($E_{\text{связи}}$, эВ) комплексов **1Ln**, **2Ln** и **3Ln**

Комплексы	q-O	t-O	d-O	s-O
$[\text{Er}_4(\text{dbm})_6(\text{O-btd})_4(\text{OH})_2]$ (1Er)	–	533,3±0,3	531,1±0,3	531,7±0,3
$[\text{Er}_4(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2]$ (2Er)	–	533,7±0,3	531,5±0,3	531,4±0,3
$[\text{Dy}_4(\text{dbm})_6(\text{O-btd})_4(\text{OH})_2]$ (1Dy)	–	533,5±0,3	531,2±0,3	531,6±0,3
$[\text{Dy}_4(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2]$ (2Dy)	–	532,6±0,3	531,5±0,3	531,4±0,3
$[\text{Yb}_4(\text{dbm})_6(\text{O-btd})_4(\text{OH})_2]$ (1Yb)	–	533,4±0,3	531,5±0,3	531,5±0,3
$[\text{Yb}_4(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2]$ (2Yb)	–	533,3±0,3	531,5±0,3	531,5±0,3
$[\text{Er}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$ (3Er)	533,5±0,3	532,2±0,3	531,3±0,3	531,3±0,3
$[\text{Yb}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$ (3Yb)	533,8±0,3	532,2±0,3	531,3±0,3	531,3±0,3
$[\text{Dy}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$ (3Dy)	533,5±0,3	532,2±0,3	531,3±0,3	531,3±0,3

Спектры РФЭС **3Ln** также характеризуются тонкой структурой, которая может быть вызвана присутствием различных типов атомов кислорода. Согласно структурным данным, в исследуемых комплексах наблюдаются четыре типа

кислорода - q-O, t-O, d-O и s-O (п.4.1). Исходя из этого, полученные спектры были смоделированы четырьмя пиками различной интенсивности с соотношением 1: 4: 4:16 (на рис. 56 показан спектр РФЭС $O1s$ комплекса **3Yb**, спектры РФЭС $O1s$ других соединений приведены на рис.57).

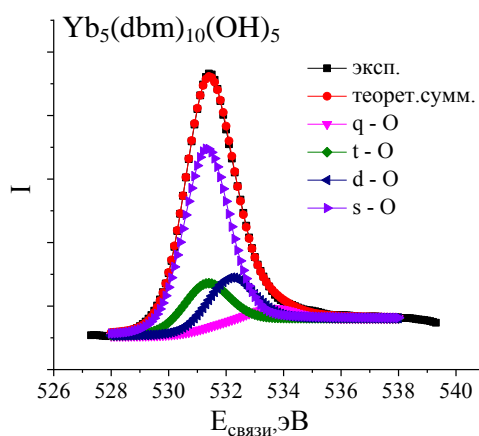


Рис 56. РФЭС $O1s$ спектр комплекса $[Yb_5(dbm)_{10}(OH)_5]$ – **3Yb**;
Цветные обозначения соответствуют результатам моделирования.

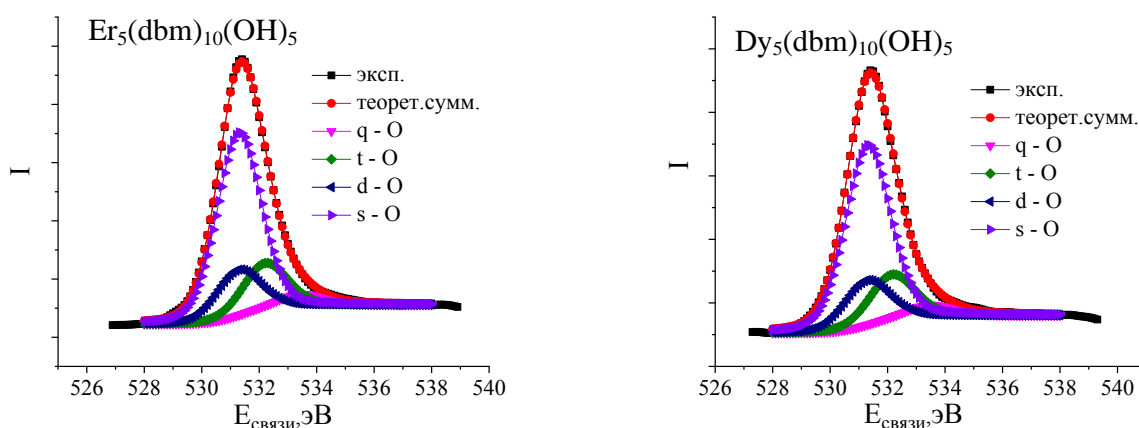


Рис 57. РФЭС $O1s$ спектр комплекса $[Er_5(dbm)_{10}(OH)_5]$ – **3Er** (слева);
 $[Dy_5(dbm)_{10}(OH)_5]$ – **3Dy** (справа).
Цветные обозначения соответствуют результатам моделирования.

На рис. 57 представлены зависимости между энергиями связи t-O и обменными константами четырехъядерных комплексов **1Ln** и **2Ln**, а также q-O и t-O и обменными константами пятиядерных комплексов **3Ln**. Происходит слабое изменение магнитного взаимодействия с уменьшением энергии связи $O1s$ электронов для t-O. Известно, что величина энергии связи обусловлена электронной плотностью атомов, чем больше электронная плотность, тем меньше энергия связи [89]. Следовательно, уменьшение абсолютных значений констант обменного взаимодействия (антиферромагнитное взаимодействие превращается в ферромагнитное) в комплексах **1Ln** и **2Ln** связано с увеличением электронной плотности на атомах кислорода и увеличением ионности

связей Ln-O в серии Yb → Er → Dy. Другими словами, чем больше ионность связи Ln-O, тем больше вероятность ферромагнитного взаимодействия.

Для комплексов **3Ln** характер магнетизма изменяется, но энергия связи для q-O, t-O не меняется. Нечувствительность значений энергии связи к характеру обменных взаимодействий может быть вызвана увеличением количества лантаноидов, окруженных атомами O.

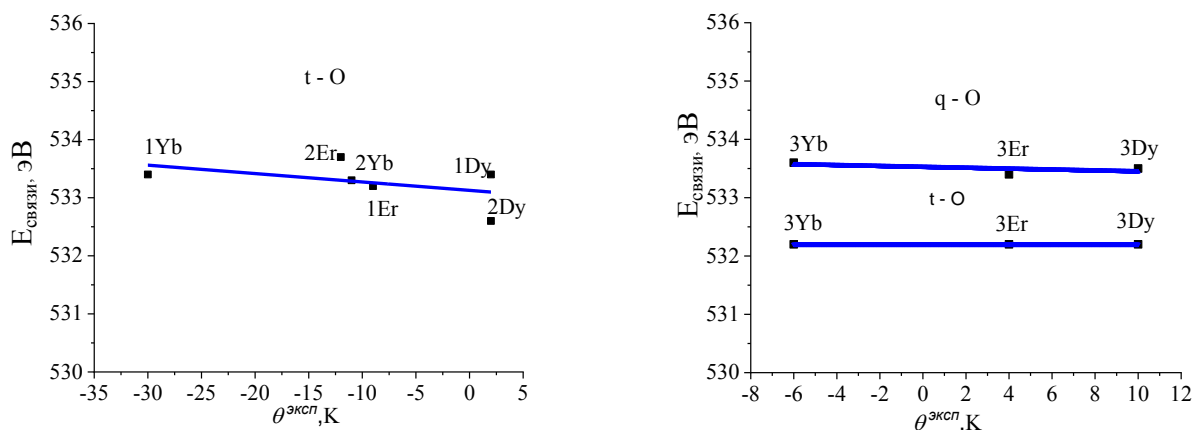


Рис 57. Зависимость энергии связи O1s от константы обменного взаимодействия: t-O для комплекса **1Ln** и **2Ln** (слева); q-O и t-O для **3Ln** (справа).

4.4 Анализ частичной плотности состояний (PDOS)

На рис. 58 показаны вклады расчетной частичной плотности d -, f -, s -состояний кристаллографически неэквивалентной позиции Yb₁ в теоретические спектры Yb L₃-края XANES, без учета размазки, рассчитанные для модели **2Yb** и смоделированная усредненная плотность электронных p -состояний атомов первой координационной сферы. Последняя представлена одним атомом N и семью атомами O, обозначенными как O_s, O_d и O_t, связанные с одним (s), двумя (d) и тремя (t) ионами Yb ядра {Yb₄(OH)₂} соответственно. Анализ расчетной частичной плотности состояний (PDOS) показал, что особенности, наблюдаемые в экспериментальном спектре XANES, в основном связаны с плотностью d -незанятых состояний поглощающего иона Yb₁: они почти идеально воспроизводят форму, смоделированную для позиции Yb₁ XANES-спектров без учета «размазки». Общая плотность незанятых s -состояний Yb₁, достигающая максимума при энергии ~ 8,79 эВ (или при 12,92 эВ относительно рассчитанной энергии Ферми), не отражается в теоретических спектрах Yb₁ XANES. При этой энергии наблюдается локальный минимум (а также локальный минимум, представленный в d -DOS Yb₁). Таким образом, можно ожидать лишь незначительный эффект возможного дипольного допускаемого ($\Delta l = \pm 1$) перехода из возбужденных

$2p$ -состояний в незанятые $6s$ -состояния. Высокая плотность f -незанятых состояний Yb_1 имеет двойной пик при 25,0 эВ и 29,2 эВ, что, очевидно, также не проявляется в теоретическом спектре Yb_1 XANES. Это означает, что в спектре не наблюдаются возможные квадрупольные переходы ($\Delta l = \pm 2$) из занятых $2p$ -состояний в частично незанятую $4f$ -оболочку (для Yb^{+3}). Можно сделать вывод о том, что нет сильного перемешивания между p -свободными орбиталями атомов лиганда (O, N) и d -пустыми орбиталями Yb_1 в комплексе $2Yb$. Максимальная интенсивность p -состояний атомов O_t составляет 1,8%, O_d составляет 3% , O_s составляет 8,64% от максимальной интенсивности d -состояний Yb_1 . Это свидетельствует о том, что если и есть вклад ковалентной составляющей, то связь Ln-O преимущественно ионная. Подобная картина наблюдается и для второго четырехъядерного комплекса с иттербием $1Yb$ (рис.59).

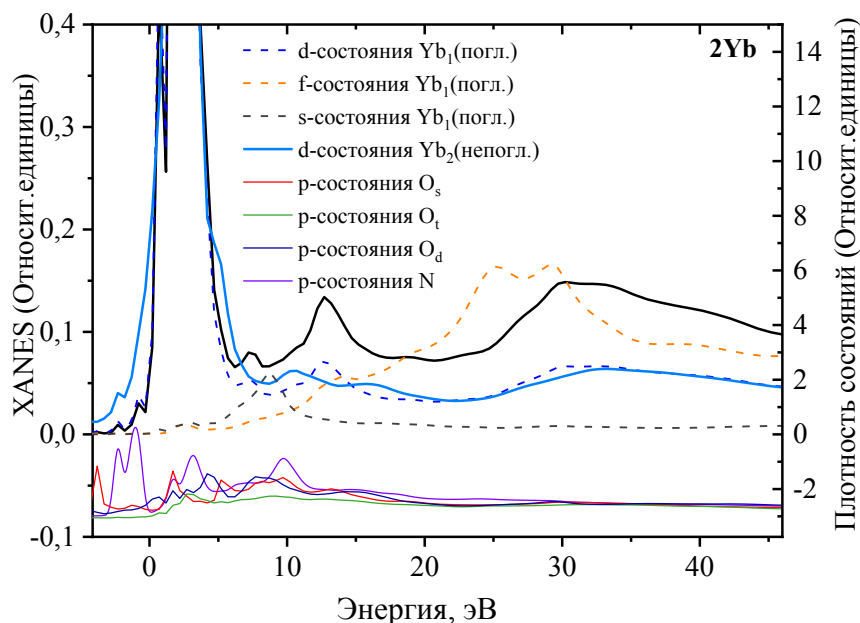


Рис. 58. Теоретические спектры XANES, без учета размазки, рассчитанные для кристаллографического положения Yb_1 в комплексе $2Yb$ по сравнению с парциальными плотностями состояний (PDOS) для поглощающего иона Yb_1 и координированных атомов O и N (сдвинуты по вертикальной оси на -3 относительные единицы). d -DOS, рассчитанный для Yb_2 , приведен для сравнения.

На рис. 59 показаны вклады расчетной парциальной плотности d -, f -, s -состояний кристаллографически неэквивалентной позиции Yb_1 в теоретические спектры $Yb L_3$ - края XANES, без учета «размазки», рассчитанные для модели $1Yb$ и смоделированная усредненная плотность электронных p -состояний атомов первой координационной сферы. Последняя представлены двумя атомами N и шестью атомами O, обозначенными как O_s , O_d и O_t . Анализ PDOS показывает, что особенности, наблюдаемые в экспериментальном спектре XANES, в основном так же

связаны с плотностью d -незанятых состояний поглощающего иона Yb_1 . Общая плотность незанятых s -состояний Yb_1 , достигающая максимума при энергии $\sim 8,44$ эВ не отражается в теоретических спектрах Yb_1 XANES. При этой энергии наблюдается локальный минимум (а также локальный минимум, представленный в d -DOS Yb_1). Также ожидается незначительный эффект возможного дипольного допусаемого ($\Delta l = \pm 1$) перехода из возбужденных $2p$ -состояний в незанятые $6s$ -состояния. Высокая плотность f -незанятых состояний Yb_1 имеет сглаженный пик $\approx 28,2$ эВ что, очевидно, также не проявляется в теоретическом спектре Yb_1 XANES. Это означает, что в спектре не наблюдаются возможные квадрупольные переходы ($\Delta l = \pm 2$) из занятых $2p$ -состояний в частично незанятую $4f$ -оболочку (для Yb^{+3}). Максимальная интенсивность p -состояний атомов O_t составляет 4%, O_d составляет 4,3%, O_s составляет 3% от максимальной интенсивности d -состояний Yb_1

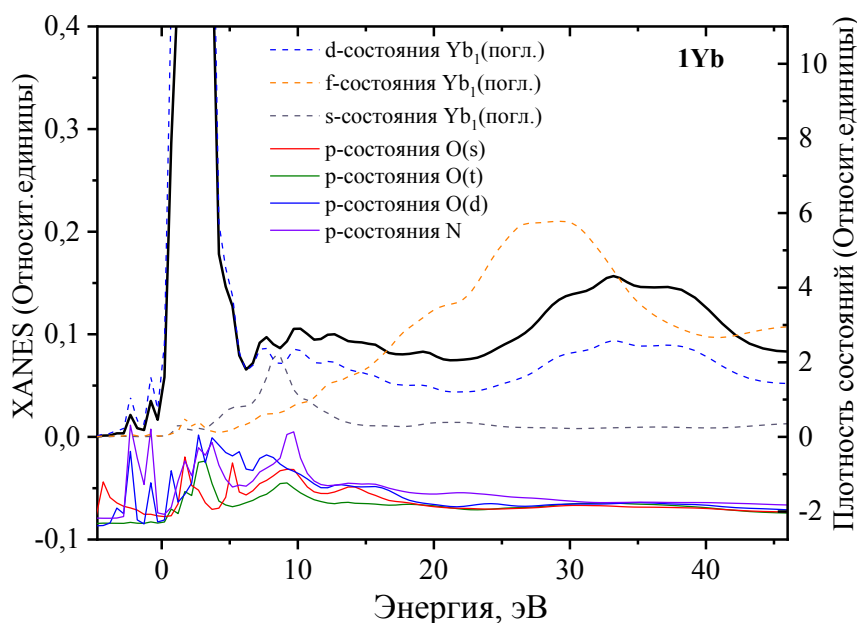


Рис. 59. Теоретические спектры XANES, без учета «размазки», рассчитанные для кристаллографического положения Yb_1 в комплексе **1Yb** по сравнению с парциальной плотностью состояний (PDOS) для поглощающего иона Dy_1 и координированных атомов O и N (сдвинуты по вертикальной оси на -3 а.е.). d -DOS, рассчитанный для Dy_2 , приведен для сравнения

На рис. 60-61 показаны вклады расчетных парциальных плотностей d -, f -, s -состояний кристаллографически неэквивалентных позиций Dy_1 в теоретические спектры $Dy L_3$ -края XANES, без учета «размазки», рассчитанные для моделей **1Dy** и **2Dy** и смоделированные усредненные плотности электронных p -состояний атомов первых координационных сфер. Последние представлены двумя атомами N и шестью атомами O, обозначенными как O_s , O_d и O_t . Анализ PDOS показывает, что особенности, наблюдаемые в экспериментальных спектрах XANES, в основном так же связаны с плотностью d -незанятых состояний поглощающего иона Dy_1 .

Максимальная интенсивность p -состояний атомов O_t составляет 4%, O_d составляет 4,2%, O_s составляет 5,3% от максимальной интенсивности d -состояний Dy_1 в комплексе **1Dy**. Максимальная интенсивность p -состояний атомов O_t составляет 5,8%, O_d составляет 6,9%, O_s составляет 6% от максимальной интенсивности d -состояний Dy_1 в комплексе **2Dy**.

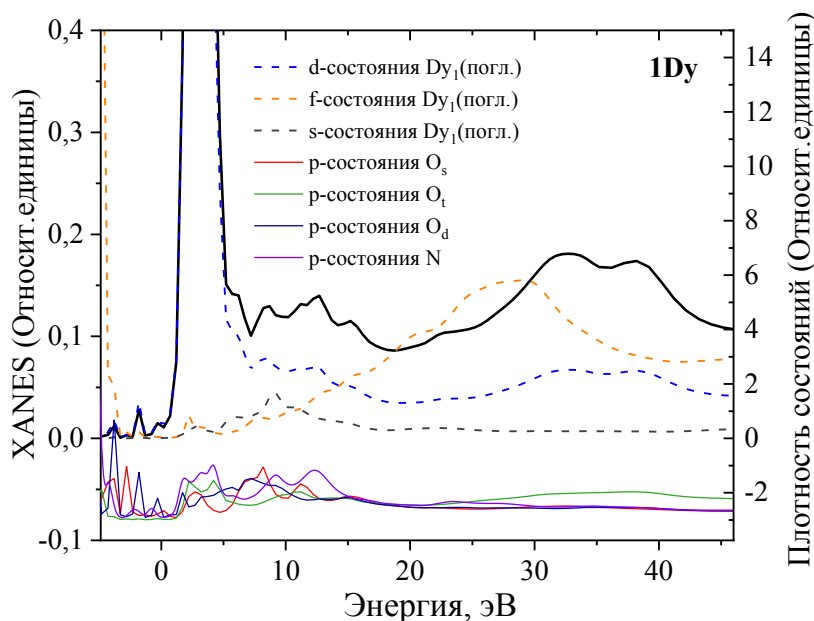


Рис. 60. Теоретические спектры XANES, без учета «размазки», рассчитанные для кристаллографического положения Dy_1 в комплексе **1Dy** по сравнению с парциальной плотностью состояний (PDOS) координированных атомов O и N (сдвинуты по вертикальной оси на -3 а.е.).

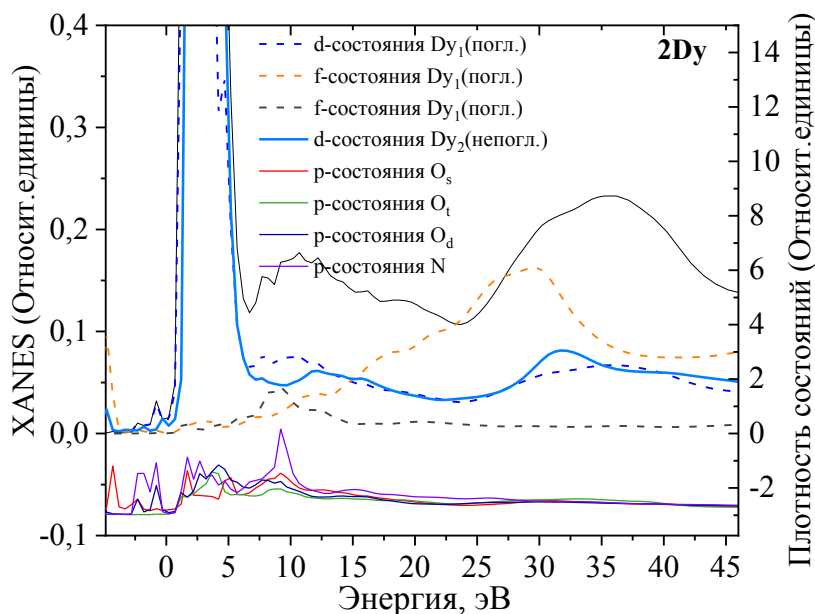


Рис. 61. Теоретические спектры XANES, без учета «размазки», рассчитанные для кристаллографического положения Dy_1 в комплексе **2Dy** по сравнению с парциальной плотностью состояний (PDOS) координированных атомов O и N (сдвинуты по вертикальной оси на -3 а.е.).

4.5 Основные выводы к главе 4

1. Многоядерные комплексы $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2]$ (**1Ln**), $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_6(\text{O-btd})_4(\text{OH})_2]$ (**2Ln**), $[\text{Ln}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$ ($\text{Ln}=\text{Er}, \text{Dy}, \text{Yb}$) (**3Ln**) характеризуются обменными взаимодействиями, которые, как правило, имеют антиферромагнитный характер. Исключение составляют четырехъядерные **1Dy**, **2Dy** и пятиядерные **3Er** и **3Dy** комплексы, в которых константы обменного взаимодействия соответствуют ферромагнитному взаимодействию.

2. Различия в характере обменных взаимодействий в температурном диапазоне 80-300К связаны с различными длинами связей между Ln-O. С понижением температуры межатомные расстояния уменьшаются, это приводит к изменению обменных взаимодействий в соединениях с ферромагнитным взаимодействием.

3. Обнаружена корреляция между константами обменного взаимодействия и энергией связи $\text{O}1s$ кислорода в позиции t-O для четырехъядерных комплексов лантаноидов. Обнаруженная корреляция позволяет сделать вывод, что механизм обменных взаимодействий происходит через атомы кислорода в позиции t-O (косвенный механизм).

4. Характер обменного взаимодействия в комплексах лантаноидов с органическими лигандами зависит от электронной плотности на атомах кислорода. С увеличением электронной плотности на атомах кислорода и увеличением ионности связей Ln-O в серии $\text{Yb} \rightarrow \text{Er} \rightarrow \text{Dy}$ вероятность ферромагнитного взаимодействия увеличивается.

5. Обнаружена корреляция между длиной связи Ln-O и типом обменного взаимодействия во всех исследованных многоядерных комплексах лантаноидов. Показано, что при увеличении длины связи Ln-O происходит смена характера обменного взаимодействия с антиферромагнитного на ферромагнитное, что подтверждает косвенный обменный механизм.

6. Анализ PDOS для четырехъядерных комплексов (Dy, Yb) позволяет сделать вывод о том, что нет сильного перемешивания между p -свободными орбиталями атомов лиганда (O, N) и d -свободными орбиталями Ln, что подтверждает преимущественно ионный характер связи Ln-O.

Основные результаты и выводы

1. Исследованы магнитные свойства биядерных комплексов $(bipyH_2)[\{Ln(H_2O)_6\}\{Re_4Te_4(CN)_{12}\}]$, ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er$) и многоядерных комплексов лантаноидов $[Ln_4(dbm)_4(O-btd)_6(OH)_2]$, $Ln_4(dbm)_6(O-btd)_4(OH)_2]$, $[Ln_5(dbm)_{10}(OH)_5]$, ($Ln=Er, Dy, Yb$). Во всех исследуемых комплексах обнаружены косвенные обменные взаимодействия.

2. Константы обменного взаимодействия в биядерных соединениях лантаноидов $(bipyH_2)[\{Ln(H_2O)_6\}\{Re_4Te_4(CN)_{12}\}]$, ($Ln = Gd, Tb, Dy, Er$) имеют положительные значения (ферромагнитные взаимодействия) и реализуются между парамагнитными центрами через цианомостииковые лиганды. Исключение представляет собой комплекс с $Ln=Ho$, где константа обменного взаимодействия отрицательная (антиферромагнитные взаимодействия).

3. Найдена корреляция между структурными данными и константами обменного взаимодействия в биядерных соединениях лантаноидов. При увеличении длин межатомных связей, входящих в обменный мостик, увеличиваются константы ферромагнитного взаимодействия.

4. Многоядерные комплексы $[Ln_4(dbm)_4(O-btd)_6(OH)_2]$ (1), $Ln_4(dbm)_6(O-btd)_4(OH)_2]$ (2), $[Ln_5(dbm)_{10}(OH)_5]$ ($Ln=Er, Dy, Yb$) (3) ($Ln=Er, Yb, Dy$) характеризуются обменными взаимодействиями, которые, как правило, имеют антиферромагнитный характер. Исключение составляют четырехъядерные **1Dy**, **2Dy** и пятиядерные **3Er** и **3Dy** комплексы, в которых константы обменного взаимодействия соответствуют ферромагнитному взаимодействию.

5. Обнаружена корреляция между константами обменного взаимодействия и энергией связи $O1s$ кислорода в позиции t-O для четырехъядерных комплексов лантаноидов. Обнаруженная корреляция позволяет сделать вывод, что обменные взаимодействия происходят через атомы кислорода в позициях t-O.

6. Изменение характера обменного взаимодействия в четырех- и пятиядерных комплексах лантаноидов связано с изменением электронной плотности на атомах кислорода. С увеличением электронной плотности на атомах кислорода и увеличением ионности связей Ln-O в серии $Yb \rightarrow Er \rightarrow Dy$ вероятность ферромагнитного взаимодействия увеличивается.

7. Обнаружена корреляция между длиной связи Ln-O и типом обменного взаимодействия во всех исследованных многоядерных комплексах

лантаноидов. Показано, что при увеличении длины связи Ln-O происходит смена характера обменного взаимодействия с антиферромагнитного на ферромагнитное.

8. Анализ PDOS для четырехъядерных комплексов (Yb, Dy) позволяет сделать вывод о том, что связь Ln-O преимущественно ионная.

Заключение

В диссертационной работе методом магнетохимии с привлечением метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, а также рентгеноструктурного анализа исследовались обменные взаимодействия в многоядерных комплексах лантаноидов.

В биядерных органо-неорганических комплексах на основе аниона кластера $[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$, Ln^{3+} катионы ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$) и 4,4'-бипиридина обменные взаимодействия являются ферромагнитными, исключение представляет комплекс с Ho (антиферромагнитное обменное взаимодействие). Обменные взаимодействия являются косвенными и реализуются между парамагнитными центрами через цианомостиковые лиганды. Для биядерных спиновых комплексов для моделирования эффективного магнитного момента модель Гейзенберга-Дирака-Ван-Флека дала удовлетворительное согласие между экспериментальными значениями константы обменного взаимодействия и полученными в результате моделирования и может в дальнейшем применяться для моделирования эффективного магнитного момента и других комплексов лантаноидов.

В многоядерных комплексах $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2]$, $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_6(\text{O-btd})_4(\text{OH})_2]$, $[\text{Ln}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Dy}, \text{Yb}$) ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Yb}, \text{Dy}$) обменные взаимодействия имеют антиферромагнитный характер. Исключение составляют четырехъядерные комплексы с диспрозием и пятиядерные комплексы с диспрозием и эрбием, в которых константы обменного взаимодействия соответствуют ферромагнитному взаимодействию. Обменные взаимодействия являются косвенными. Для определения механизма, по которому реализуются обменные взаимодействия, привлечен метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, который позволил определить зарядовое состояние на мостиковых атомах кислорода и понять механизмы обмена в многоядерных комплексах лантаноидов. Уменьшение абсолютных значений констант обменного взаимодействия (антиферромагнитное взаимодействие превращается в ферромагнитное) в четырехъядерных комплексах связано с увеличением электронной плотности на атомах кислорода, который связан с тремя атомами лантаноида и увеличением ионности связей Ln-O в серии $\text{Yb} \rightarrow \text{Er} \rightarrow \text{Dy}$. Другими словами, чем больше ионность связи Ln-O, тем больше вероятность ферромагнитного взаимодействия. Согласно структурным данным, которые дает рентгеноструктурный анализ, различия в характере обменных взаимодействий в температурном диапазоне

80-300К связаны с различиями в связи между Ln и O. С понижением температуры межатомные расстояния уменьшаются, это приводит к изменению обменных взаимодействий в соединениях с ферромагнитным взаимодействием.

Отдельный важный вопрос занимает информация о степени ионности связи в многоядерных комплексах лантаноидов. Анализ парциальной плотности состояний DOS для четырехъядерного комплекса с иттербием и диспрозия позволяет сделать вывод о том, что связь Ln-O преимущественно ионная.

Анализ результатов исследований подводит к выводу, что предложенный подход комбинации метода магнетохимии с привлечением рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и данных рентгеноструктурного анализа является верным способом исследования механизмов обменных взаимодействий многоядерных комплексов лантаноидов. Дальнейшее исследование механизмов обменных взаимодействий многоядерных комплексов с другими различными лигандами является перспективной и оправданной задачей. Знание механизмов, по которым осуществляются обменные взаимодействия, позволит целенаправленно синтезировать соединения, которые могут применяться в качестве молекулярных магнетиков. Стоит отметить, что привлечение метода РФЭС является хорошей альтернативой квантово-химическим расчетам лантаноидов и считается трудоемкой задачей.

Благодарности

Автор выражает огромную благодарность научному руководителю, д.ф.-м.н. Козловой Светлане Геннадьевне за неоценимую помощь в проделанной диссертационной работе, к.х.н. Т.С. Сухих и к.х.н. Ю.М. Литвиновой в предоставлении образцов, к.ф.-м.н Е.В. Коротаяеву за помощь в проведении магнетохимических экспериментов, д.х.н. А.И. Боронину и С.В. Кошечеву в предоставлении экспериментальных данных (РФЭС-спектров), д.ф.-м.н. А.В. Солдатову и И.А. Панкину за помощь в проведении XANES-эксперимента и предоставлении вычислительного кластера для проведения расчетов спектров поглощения, И.А. Ткаченко в предоставлении данных результатов магнитной восприимчивости снятых на SQUID-магнитометре, к.ф.-м.н И.В. Мирзаевой за помощь в интерпретации результатов и к.ф.-м.н А.Д. Федоренко за консультации по РФЭС-спектроскопии.

Автор также выражает сердечную благодарность своим родителям – С.Г. Андреевой и Ю.Д. Андрееву и друзьям за моральную поддержку, а также к.х.н. М.Р. Галлямову, к.х.н. Е.А. Виноградовой и д.х.н. М.Б. Бушуеву.

Список литературы:

1. Вонсовский С.В. Магнетизм. // Москва: Наука, 1971, с. 1032.
2. Benelli C., Gatteschi D. Introduction to Molecular Magnetism. // Berlin, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015, p. 456.
3. Икорский В.Н., Богомяков А.С. Магнетохимия. // Новосибирск: Институт «Международный томографический центр СО РАН», 2013, с. 74.
4. Eliseeva S.V., Bünzli J.C.G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences. // Chemical Society Reviews – 2010. – V. 39. – N. 1. – P. 189-227.
5. Hauser C.P., Thielemann D.T.; Adlung M., Wickleder C., Roesky P.W., Weiss C.K., Landfester K. Luminescent polymeric dispersions and films based on oligonuclear lanthanide clusters. // Macromolecular Chemistry and Physics – 2011. –V. 212. – N. 3. – P. 286-296.
6. Tang J., Hewitt I., Madhu N.T., Chastanet G., Wernsdorfer W., Anson C.E., Benelli C., Sessoli R., Powell A.K. Dysprosium triangles showing single-molecule magnet behavior of thermally excited spin states.// Angewandte Chemie – 2006. – V. 45. – N. 11. – P. 1729-1733.
7. Gamer M.T., Lan Y., Roesky P.W., Powell A.K., Clérac R. Pentanuclear dysprosium hydroxy cluster showing single-molecule-magnet behavior. // Inorganic chemistry – 2008. – V. 47. – N. 15. – P. 6581-6583.
8. Bunzli J.-C.G., Piguet C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions. // Chem.Soc.Rev. – 2005. – V. 34. – P. 1048-1077.
9. Binnemans K. Chapter 225 – Rare-earth beta-diketonates, in: Gschneidner K.A., Bünzli J.-C.G., Pecharsky V.K. (Eds.) Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Elsevier, 2005. p. 107-272.
10. Bünzli J.C.G., Eliseeva S.V. Lanthanide NIR luminescence for telecommunications, bioanalyses and solar energy conversion. // Journal of Rare Earths. – 2010. – V. 28. – N. 6. – P. 824-842.
11. Zhang Q.Y., Huang X.Y. Recent progress in quantum cutting phosphors. // Progress in materials Science – 2010. – V. 55. – P. 353-427.

12. Bünzli J.C.G. Lanthanide luminescence for biomedical analyses and imaging // *Chemical reviews*. – 2010. – V.110. – N.5. – P. 2729-2755.
13. Sessoli R., Powell A.K. Strategies towards single molecule magnets based on lanthanide ions. // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2009. – V. 253. –N. 19-20. – P. 2328-2341.
14. Luzon J., Sessoli R. Lanthanides in molecular magnetism: so fascinating, so challenging. // *Dalton Transactions*. – 2012. – V. 41. – N. 44. – P. 13556-13567.
15. Yadav M., Mondal A., Mereacre V., Jana S.K., Powell A.K., Roesky P.W. Tetranuclear and pentanuclear compounds of the rare-earth metals: synthesis and magnetism. // *Inorganic chemistry*. – 2015. – V. 54. – N. 16. – P. 7846-7856.
16. Pointillart F., Le Guennic B., Golhen S., Cador O., Maury O., Ouahab L. High Nuclearity Complexes of Lanthanide Involving Tetrathiafulvalene Ligands: Structural, Magnetic, and PhotoPhysical Properties. // *Inorganic chemistry*. – 2013. – V. 52. – N. 3. – P. 1610-1620.
17. Thielemann D.T., Wagner A.T., Rösch E., Kölmel D.K., Heck J.G., Rudat B., Neumaier M., Feldmann C., Schepers U., Bräse S., Roesky P.W. Luminescent Cell-Penetrating Pentadecanuclear Lanthanide Clusters. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2013. – V. 135. – N. 20. – P. 7454-7457.
18. Калинин В.Т., Ракитин Ю.В. Введение в магнетохимию. Метод статической магнитной восприимчивости. // Санкт-Петербург: Наука, 1980, с. 302.
19. Дорфман Я.Г. Диамагнетизм и химическая связь. // Москва: Государственное Издательство физико-математической литературы, 1961, с. 232.
20. Kahn O. *Molecular Magnetism*. // New York, VCH-Verlag, Weinheim, 1993, p. 380.
21. Ракитин Ю.В., Калинин В.Т. Современная магнетохимия. // Санкт-Петербург: Наука, 1994, с. 276.
22. Келлерман Д.Г. Магнетохимия. // Екатеринбург: Уральский государственный университет, 2008, с. 156.
23. Тетерин Ю.А., Тетерин А.Ю. Структура рентгеноэлектронных спектров лантанидов. // *Успехи химии*. – 2002. – Т. 71. – №. 5. – С. 403-441.

24. Тетерин Ю.А., Гагарин С.Г. Внутренние валентные молекулярные орбитали соединений и структура рентгеноэлектронных спектров. // Успехи химии. – 2002. – Т. 65. – № 10. – С. 895-919.
25. Xia X., Shao Y. *Ab initio* prediction of the electronic, magnetic and topological properties of Ln_2O_3 clusters. // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2017. – V. 29. – N. 26. – P. 265301-12.
26. Costes J.P., Dahan F., Dupuis A. Influence of Anionic Ligands (X) on the Nature and Magnetic Properties of Dinuclear $\text{LCuGdX}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Complexes (LH₂ Standing for Tetradentate Schiff Base Ligands Deriving from 2-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyde and X Being Cl, N₃C₂, and CF₃COO). // Inorganic chemistry. – 2000. – V. 39. – N. 2. – P. 165-168.
27. Costes J.P., Dahan F., Dupuis A., Laurent J.P. A Genuine Example of a Discrete Bimetallic (Cu, Gd) Complex: Structural Determination and Magnetic Properties. // Inorganic chemistry. – 1996. – V. 35. – N. 8. – P. 2400-2402.
28. Winpenny R.E.P. The structures and magnetic properties of complexes containing 3d- and 4f-metals. // Chemical Society Reviews. – 1998. – V. 27. – N. 6. – P. 447-452.
29. Rajaraman G., Totti F., Bencini A., Caneschi A., Sessoli R., Gatteschi D. Density functional studies on the exchange interaction of a dinuclear Gd(III)–Cu(II) complex: method assessment, magnetic coupling mechanism and magneto-structural correlations. // Dalton Transactions. – 2009. – N. 17. – P. 3153-3161.
30. Reiher M., Wolf A. Relativistic Quantum Chemistry. // John Wiley & Sons, 2014, p. 737.
31. Anderson J.S., Rodríguez J.I., Ayers P.W., Götz A.W. Relativistic (SR-ZORA) Quantum Theory of Atoms in Molecules Properties. // Journal of computational chemistry. – 2017. – V. 38. – N. 2. – P. 81-86.
32. Anwar M.U., Tandon S.S., Dawe L.N., Habib F., Murugesu M., Thompson L.K. Lanthanide Complexes of Tritopic Bis(hydrazone) Ligands: Single - Molecule Magnet Behavior in a Linear Dy^{III}_3 Complex. // Inorganic chemistry. – 2012. – V. 51. – N. 2 – P. 1028-1034.
33. Tumanski S. Handbook of Magnetic Measurements. // CRC Press, 2011, p. 404.

34. Dei A., Gatteschi D., Massa C.A., Pardi L.A., Poussereau S., Sorace L. Spontaneous Symmetry Breaking in the Formation of a Dinuclear Gadolinium Semiquinonato Complex: Synthesis, High-Field EPR Studies, and Magnetic Properties. // *Chemistry – A European Journal*. – 2000. – V. 6. – N. 24. – P. 4580-4586.
35. Bag P., Rastogi C.K., Biswas S., Sivakumar S., Mereacre V., Chandrasekhar V. Homodinuclear lanthanide {Ln₂} (Ln = Gd, Tb, Dy, Eu) complexes prepared from an o-vanillin based ligand: luminescence and single-molecule magnetism behavior. // *Dalton Transactions*. – 2015. – V. 44. – N. 9. – P. 4328-4340.
36. Zhao H., Bazile M.J., Galán-Mascarós J.R., Dunbar K.R. A rare-earth metal TCNQ magnet: synthesis, structure, and magnetic properties of {[Gd₂(TCNQ)₅(H₂O)₉][Gd(TCNQ)₄(H₂O)₃]}₄H₂O. // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2003. – V. 42. – N. 9. – P. 1015-1018.
37. Costes J.P., Clemente-Juan J.M., Dahan F., Nicodème F., Verelst M. Unprecedented Ferromagnetic Interaction in Homobinuclear Erbium and Gadolinium Complexes: Structural and Magnetic Studies. // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2002. – V. 41. – N. 2. – P. 323-325.
38. John D., Urland W. Crystal Structure and Magnetic Behaviour of the New Gadolinium Carboxylates Gd₂(ClF₂CCOO)₆(hypy)₂, Gd₂(F₃CCOO)₆(hypy)₂, Gd₂(F₂HCCOO)₆(hypy)₂ and Gd₂(C₁₂HCCOO)₆(H₂O)₂(hypy)₂. // *European journal of inorganic chemistry*. – 2006. – V. 2006. – N. 17. – P. 3503-3509.
39. Roy L.E., Hughbanks T. Magnetic Coupling in Dinuclear Gd Complexes. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2006. – V. 128. – N. 2. – P. 568-575.
40. Cañadillas-Delgado L., Fabelo O., Cano J., Pasán J., Delgado F.S., Lloret F., Julveb M., Ruiz-Pérez, Catalina. Dinuclear and two- and three-dimensional gadolinium(III) complexes with mono- and dicarboxylate ligands: synthesis, structure and magnetic properties. // *CrystEngComm*. – 2009. – V. 11. – N. 10. – P. 2131-2142.
41. Koroteev P.S., Kiskin M.A., Dobrokhotova Z.V., Bogomyakov A.S., Efimov N.N., Novotortsev V.M. Synthesis, structure, solid-state thermal decomposition and magnetic properties of binuclear Nd, Gd and Eu cymantrenecarboxylates. // *Polyhedron*. – 2011. – V. 30. – N. 15. – P. 2523–2529.

42. Koroteev P.S., Efimov N.N., Dobrokhotova Z.V., Fomina I.G., Ilyukhin A.B., Eremenko I.L., Novotortsev V. M. Magnetostructural correlation for the Gd complexes with bridging oxygen. // *Russian Chemical Bulletin*. – 2013. – V. 62. – N. 8. – P. 1768-1771.
43. Efimov N., Koroteev P., Gavrikov A., Ilyukhin A., Dobrokhotova Z., Novotortsev V. Magnetic Behavior of Carboxylate and β -Diketonate Lanthanide Complexes Containing Stable Organometallic Moieties in the Core-Forming Ligand. // *Magnetochemistry*. – 2016. – V.2. – N. 4. – P. 38-43.
44. Ito M., Hamada D., Ono H., Matsumoto N., Sunatsuki Y., Re N. Binuclear tetra-acetate bridged Gd(III) complex $[\text{Gd}_2(\mu_2\text{-O}_2\text{CMe})_4(\text{H}_2\text{L})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{MeOH}$ (H_2L = bis (5-methylimidazol-4-yl-methylideneaminopropyl) methylamine): Synthesis, structure, and magnetic properties. // *Inorganica Chimica Acta*. – 2016. – V. 443. – P. 274-278
45. Koroteev P.S., Dobrokhotova Z.V., Kiskin M.A., Lermontov A.S., Efimov N.N., Bogomyakov A.S., Tyurin A.V., Bykov M.A., Demina L.I., Velikodny Yu.A., Kozyukhin S.A., Novotortsev V.M. Synthesis, structure, thermal behavior, thermodynamic, magnetic and luminescent properties of Pr, Sm, Eu, and Gd cymantrenecarboxylates. // *Polyhedron*. – 2012. – V. 43. – N. 1. – P. 36-46.
46. Zhang Z.H., Shen Z.L., Okamura T.A., Zhu H.F., Sun W.Y., Ueyama N. Synthesis and structures of two series of coordination frameworks based on the assembly of 1,3,5-benzenetriacetic acid with lanthanide metal salts. // *Crystal growth & design*. – 2005. – V. 5. – N. 3. – P. 1191-1197.
47. Pineda E.M., Chilton N.F., Marx R., Dörfel M., Sells D.O., Neugebauer P., Jiang S.-D., Collison D., van Slageren J., McInnes J.L.E., Winpenny R.E.P. Direct measurement of dysprosium(III)·dysprosium(III) interactions in a single-molecule magnet. // *Nature communications*. – 2014. – V. 5. – P. 5243.
48. Wang B., Jiang S., Wang X., Gao S. Magnetic molecular materials with paramagnetic lanthanide ions. // *Science in China Series B: Chemistry*. – 2009. – V. 52. – N. 11. – P. 1739-1758.
49. Litvinova Y.M., Gayfulin Y.M., Bogomyakov A.S., Samsonenko D.G., Mironov Y.V. Synthesis, Structure and Magnetism of Coordination Polymers Based on $[\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}_4 - \text{Cluster Anions and } [\text{Ln}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3\text{Ln}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})_2]^{4+}$

- (Ln = Dy, Ho, Er) Dimeric Fragments. // *Journal of Cluster Science*. – 2017. – V. 28. – N. 6. – P. 3103-3114.
50. Chow C.Y., Bolvin H., Campbell V.E., Guillot R., Kampf J.W., Wernsdorfer W., Gendron F., Autschbach J., Pecoraro V.L., Mallah T. Assessing the exchange coupling in binuclear lanthanide(III) complexes and the slow relaxation of the magnetization in the antiferromagnetically coupled Dy₂ derivative. // *Chemical Science*. – 2015. – V. 6. – N. 7. – P. 4148-4159.
51. Giansiracusa M.J., Moreno-Pineda E., Hussain R., Marx R., Prada M.M., Neugebauer P., Al-Badran S., Collison D., Tuna F., van Slageren J., Carretta S., Guidi T., McInnes E.J.L., Richard E.P., Winpenny R.E.P, Chilton N.F. Measurement of Magnetic Exchange in Asymmetric Lanthanide Dimetallics: Toward a Transferable Theoretical Framework. // *Journal of the American Chemical Society* – 2018. – V. 140. – N. 7 – P. 2504-2513.
52. Raebiger J.W, Miller J.S. Magnetic ordering in the rare earth molecule based magnets, Ln(TCNE)₃ (Ln = Gd, Dy; TCNE = tetracyanoethylene). // *Inorganic chemistry*. – 2002. – V 41. – N. 12. – P. 3308-3312.
53. Lin S.Y., Zhao L., Ke H., Guo Y.N., Tang J., Guo Y., Dou J. Steric hindrances create a discrete linear Dy₄ complex exhibiting SMM behaviour. // *Dalton Transactions*. – 2012. – V. 41. – N. 11. – P. 3248-3252.
54. Rinehart J.D., Fang M., Evans W.J., Long J.R. A N₂⁽³⁻⁾ radical-bridged terbium complex exhibiting magnetic hysteresis at 14 K. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – V. 133. – N. 36. – P. 14236-14239.
55. Demir S., Zadrozny J.M., Nippe M., Long J.R. Exchange coupling and magnetic blocking in bipyrimidyl radical-bridged dilanthanide complexes. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2012. – V. 134. – N. 45. – P. 18546-18549.
56. Sutter J.P., Kahn M.L., Golhen S., Ouahab L., Kahn O. Synthesis and magnetic behavior of rare-earth complexes with N,O- chelating nitronyl nitroxide triazole ligands: example of a [Gd^{III}{Organic Radical}₂] compound with an S = 9/2 ground state. // *Chemistry—A European Journal*. – 1998. – V. 4. – N. 4. – P. 571-576.

57. Caneschi A., Dei A., Gatteschi D., Sorace L., Vostrikova K. Antiferromagnetic coupling in a gadolinium (III) semiquinonato complex. // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2000. – V. 39. – N. 1. – P. 246-248.
58. Vlaisavljevich B., Miró P., Cramer C.J., Gagliardi L., Infante I., Liddle S.T. On the Nature of Actinide– and Lanthanide–Metal Bonds in Heterobimetallic Compounds. // *Chemistry–A European Journal*. – 2011. – V. 17. – N. 30. – P. 8424-8433.
59. Romanova K.A., Freidzon A.Y., Bagaturyants A.A., Galyametdinov Y.G. *Ab initio* study of energy transfer pathways in dinuclear lanthanide complex of europium (III) and terbium (III) ions. // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2014. – V. 118. – N. 47. – P. 11244-11252.
60. Харченко В.И., Курбатов И.А., Чередниченко А.И., Алексейко Л.Н., Квантово-химическое исследование функциональных свойств метакрилата лантана (III). // *Успехи современного естествознания*. – 2016. – №. 6. – С. 42-47.
61. Sienkiewicz-Gromiuk J., Rusinek I., Kurach Ł., Rzączyńska Z. Thermal and spectroscopic (IR, XPS) properties of lanthanide (III) benzene-1,3,5-triacetate complexes. // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2016. – V. 126. – N. 1. – P. 327-342.
62. Stevens J.S., de Luca A.C., Pelendritis M., Terenghi G., Downes S., Schroeder S.L. Quantitative analysis of complex amino acids and RGD peptides by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). // *Surface and Interface Analysis*. – 2013. – V. 45. – N. 8. – P. 1238-1246.
63. Zhang Z.H., Liu G.X., Okamura T.A., Sun W.Y., Ueyama N. Synthesis, structures, and magnetic properties of new rare earth coordination polymers constructed by 1,3,5-benzenetriacetic acid. // *Structural Chemistry*. – 2006. – V. 17. – N. 1. – P. 3-11.
64. Zhang Z.H., Meng W.L., Okamura T.A., Kong L.Y., Sun W.Y., Ueyama N. Lanthanide-organic framework with flexible triacid ligand: structural variation under different reaction conditions. // *Supramolecular Chemistry*. – 2006. – V. 18. – N. 4. – P. 317-325.
65. Zhang Z.H., Okamura T.A., Hasegawa Y., Kawaguchi H., Kong L.Y., Sun W.Y., Ueyama N. Syntheses, structures, and luminescent and magnetic properties of novel

- three-dimensional lanthanide complexes with 1,3,5-benzenetriacetate. // *Inorganic chemistry*. – 2005. – V. 44. – N. 18. – P. 6219-6227.
66. Ivanova T.M., Maslakov K.I., Linko R.V., Evstifeev I.S., Kiskin M.A., Shcherbakov I.N., Savilov S.V., Lunin V.V., Novotortsev V.M., Eremenko I.L. XPS study of the electronic structure of heterometallic complexes $Fe_2MO(O_2CCH_3)_6(H_2O)_3] \cdot 3H_2O$ (M = Co, Ni). // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2014. – V. 59. – N. 7. – P. 670-677.
67. Teterin Y.A., Vukchevich L., Teterin S.G. Structure of X-ray photoelectron spectra of low energy and core electrons of $Ln(C_6H_4OCH_3COO)_3$. // *Nuclear Technology and Radiation Protection*. – 2005. – V. 20. – N. 2. – P. 17-22.
68. Ma H.Z., Wang B., Shi Q.Z. Synthesis and characterization of lanthanide(III) schiff base complexes derived from cysteine and benzoin. // *Synthesis and reactivity in inorganic and metal-organic chemistry*. – 2002. – V. 32. – N. 3. – P. 617-627.
69. Hengshan D., Hongzhu M., Bo W., Shiyan Y. XPS and chiroptical studies on ternary lanthanide complexes of d-camphor- β -sulfonic acid and 1,10-phenanthroline. // *Polyhedron*. – 1997. – V. 16. – N. 3. – P. 427-431.
70. Zhengzhi Z. Studies of XPS and ORD on Ternary Lanthanide Complexes of D-Camphor- β -sulfonic Acid and 1,10-Phenanthroline. // *Chem. Pap.* – 2001. – V. 55. – N. 2. – P. 110-112.
71. Deng D., Li B., Qian C. Syntheses of new organo-lanthanide complexes $[(CH_3OCH_2CH_2C_5H_4)_2LnCl]_2$ and their XPS. // *Polyhedron*. – 1990. – V. 9. – N.12. – P. 1453-1455.
72. Shuvaev S., Utochnikova V., Marciniak Ł., Freidzon A., Sinev I., Van Deun R., Freire O., Zubavichus Y., Grünert W., Kuzmina N. Lanthanide complexes with aromatic *o*-phosphorylated ligands: synthesis, structureelucidation and photophysical properties. // *Dalton Transactions*. – 2014. – V. 43. – N. 8. – P. 3121-3136.
73. De Groot F., Vankó G., Glatzel P. The 1s X-ray absorption pre-edge structures in transition metal oxides. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. -2009. – V. 21. – N. 10. – P. 104207.

74. Centeno M.A., Malet P., Carrizosa I., Odriozola J.A. Lanthanide Doped V₂O₅/Al₂O₃ Catalysts: Structure– Activity Relationship in the SCR of NO_x. // The Journal of Physical Chemistry B. – 2000. – V. 104. – N. 14. – P. 3310-3319.
75. Kravtsova A., Guda A.A., Goettlicher J., Soldatov A.V., Taroev V.K., Kashaev A.A., Suvorova L.F., Tauson V.L. Valence determination of rare earth elements in lanthanide silicates by L₃ - XANES spectroscopy. // Journal of Physics: Conference Series. – 2016. – V. 712. – N. 1. – P. 012096-7.
76. Kvashnina K.O., Butorin S.M., Glatzel P. Direct study of the f-electron configuration in lanthanide systems. //Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 2011. – V. 26. – N. 6. – P. 1265-1272.
77. Dallera C., Grioni M., Shukla A., Vankó G., Sarrao J.L., Rueff J.P., Cox D. New Spectroscopy Solves an Old Puzzle: The Kondo Scale in Heavy Fermions. // Physical review letters. – 2002. – V. 88. – N. 19. – P. 196403-4.
78. Dallera C., Grioni M., Palenzona A., Taguchi M., Annese E., Ghiringhelli G., Tagliaferri A., Brookes N.B., Neisius T., Braicovich L. α - γ transition in metallic Ce studied by resonant x-ray spectroscopies. // Physical Review B. – 2004. – V. 70. – N. 8. – P. 085112-8.
79. Rueff J.P., Itié J.P., Taguchi M., Hague C.F., Mariot J.M., Delaunay R., Kappler J.P., Jaouen N. Probing the γ – α Transition in Bulk Ce under Pressure: A Direct Investigation by Resonant Inelastic X-Ray Scattering. // Physical review letters. – 2006. – V. 96. – N. 23. – P. 237403-4.
80. Dallera C., Wessely O., Colarieti-Tosti M., Eriksson O., Ahuja R., Johansson B., Katsnelson M., Annese E., Rueff J.P., Vankó G., Braicovich L., Grioni M. Understanding mixed valent materials: Effects of dynamical core-hole screening in high-pressure x-ray spectroscopy. // Physical Review B. – 2006. – V. 74. – N. 8. – P. 081101-4.
81. Kotani A. Unified theory of x-ray magnetic circular dichroism at L₂,L₃ absorption edges for a series of Ce compounds. // Physical Review B. – 2008. – V. 78. – N. 19. – P. 195115-11.
82. Wagner A.T., Roesky P.W. Rare-Earth Metal Oxo/Hydroxo Clusters – Synthesis, Structures, and Applications. // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2016. – V. 2016. – N. 6. – P. 782-791.

83. Brouder C., Juhin A., Bordage A., Arrio M.A. Site symmetry and crystal symmetry: A spherical tensor analysis. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2008. – V. 20. – N. 45. – P. 455205-27.
84. Soldatov A.V., Ivanchenko T.S., Della Longa S., Kotani A., Iwamoto Y., Bianconi A. Crystal-Structure Effects in the Ce L-III Edge X-ray Absorption Spectrum of CeO₂ Multiple Scattering Resonances and Many-Body Final States. // *Physical Review B*. – 1994. – V. 50. – N. 8. – P. 5074-5080.
85. Vitova T., Denecke M.A., Göttlicher J., Jorissen K., Kas J.J., Kvashnina K., Prüßmann T., Rehr J., Rothe J. Actinide and lanthanide speciation with high-energy resolution X-ray techniques. // *Journal of Physics: Conference Series*. – IOP Publishing. – 2013. – V. 430. – N. 1. – P. 012117-4.
86. Glatzel P., Bergmann U. High resolution 1s core hole X-ray spectroscopy in 3d transition metal complexes - Electronic and structural information. // *Coordination chemistry reviews*. – 2005. – V. 249. – N. 1-2. – P. 65-95.
87. Rehr J.J., Kas J.J., Prange M.P., Sorini A.P., Takimoto Y., Vila F. *Ab initio* theory and calculations of X-ray spectra. // *Comptes Rendus Physique*. – 2009. – V. 10. – N. 6. – P. 548-559.
88. Guda A.A., Guda S.A., Lomachenko K.A., Soldatov M.A., Pankin I.A., Soldatov A.V., Braglia L., Bugaev A., Martini A., Signorile M., Groppo E., Piovano A., Borfecchia E., Lamberti C. Quantitative structural determination of active sites from in situ and operando XANES spectra: From standard ab initio simulations to chemometric and machine learning approaches. // *Catalysis Today*. – 2019. – V. 336. – P. 3-21.
89. De Groot F. Multiplet effects in X-ray spectroscopy. // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2005. – V. 249. – N. 1-2. – P. 31-63.
90. Gilmore K., Vinson J., Shirley E.L., Prendergast D., Pemmaraju C.D., Kas J.J., Vila F.D., Rehr J.J. Efficient implementation of core-excitation Bethe–Salpeter equation calculations. // *Computer Physics Communications*. – 2015. – V. 197. – P. 109-117.
91. Pinjari R.V., Delcey M.G., Guo M., Odelius M., Lundberg M. Restricted active space calculations of L-edge X-ray absorption spectra: From molecular orbitals to multiplet states. // *The Journal of Chemical Physics*. – 2014. – V. 141. – N. 12. – P. 124116-11.

92. Guo M., Sørensen L.K., Delcey M.G., Pinjari R.V., Lundberg M. Simulations of iron K pre-edge X-ray absorption spectra using the restricted active space method. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2016. – V. 18. N. 4. – P. 3250-3259.
93. Joly Y. X-ray absorption near-edge structure calculations beyond the muffin-tin approximation. // *Physical Review B*. – 2001. – V. 63. – N. 12. – P. 125120-9.
94. Tougeri A., Cristol S., Berrier E., Briois V., La Fontaine C., Villain F., Joly Y. XANES study of rhenium oxide compounds at the L_I and L absorption edges. // *Physical Review B*. – 2012. – V. 85. – N. 12. – P. 125136-8.
95. Bunău O., Galéra R.M., Joly Y., Amara M., Luca S.E., Detlefs C. Resonant magnetic and multipolar scattering at the neodymium $L_{2,3}$ absorption edges in the antiferroquadrupolar phase of NdMg. // *Physical Review B*. – 2010. – V. 81. – N. 14. – P. 144402-12.
96. Колоколов Ф.А., Панюшкин В.Т., Михайлов И.Е., Душенко Г.А. Люминесцентные комплексы лантаноидов с карбоксильными лигандами. // *Химия и новые материалы* – 2016. – Т. 12. – №. 4. – С. 25-32.
97. Каткова М.А., Витухновский А.Г., Бочкарев М.Н. Координационные соединения редкоземельных металлов с органическими лигандами для электролюминесцентных диодов. // *Успехи химии*. – 2005. – Т. 74. – №. 12. – С. 1193-1215.
98. Kido J., Okamoto Y. Organo Lanthanide metal complexes for electroluminescent materials. // *Chemical Review*. – 2002. – V. 102. – N. 6. – P. 2357-2368.
99. Михайлов И.Е., Душенко Г.А., Стариков Д.А., Михайлова О.И., Минкин В.И. Молекулярный дизайн электролюминесцентных материалов для органических свето-излучающих диодов (OLEDs). // *Вестник Южного научного центра*. – 2010. – Т. 6. – №. 4. – С. 32-45.
100. Armelao L., Quicib S., Barigelletti F., Accorsic G., Bottarod G., Cavazzinib M., Tondelloe E. Design of luminescent lanthanide complexes: From molecules to highly efficient photo-emitting materials. // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2010. – V. 254. – P. 487-505.
101. Dushenko G.A., Mikhailov I.E., Kompan O.E., Zschunke A., Reck G., Schulz B., Mugge C., Minkin V.I. Synthesis and Structure of Chiral N,N'-diaryl-a-

- naphthamidinium-N⁷- [1,2,3,4-tetra(methoxycarbonyl)cyclopentadien-5-yl] ylides and Their Metal Complexes. // *Mendeleev Communications*. – 1997. – V. 7. – N. 4. – P. 127-129.
102. Dushenko G.A., Mikhailov I.E., Zschunke A., Reck G., Schulz B., Minkin V.I. Structure and Rearrangements of 7-(1,2,3,4,5,6,7-Heptaphenylcyclo-heptatrienyl) isocyanate, isothiocyanate and isoselenocyanate. // *Mendeleev Communications* – 1999. – V. 9. – N. 6. – P. 222-225.
103. Dushenko G.A., Mikhailov I.E., Zschunke A., Hakam N., Mugge C., Minkin V.I. Fluxional Behaviour of 7-Cyclohepta-1,2,3-trienyl Ethoxydithiocarbonate. // *Mendeleev Communications*. – 1995. – V. 5. – N. 4. – P. 133-134.
104. Caricato M., Coluccini C., Griend V.D.A., Fornic A., Pasini D. From red to blue shift: switching the binding affinity from the acceptor to the donor end by increasing the π -bridge in push-pull chromophores with coordinative ends. // *New. Journal of Chemistry*. – 2013. – V. 37. – P. 2792-2799.
105. Coluccini C., Sharma A.K., Caricato M., Sironi A., Cariati E., Righetto S., Tordin E., Botta Ch., Forni A., Pasini D. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2013. – V. 15. – N. 5. – P. 1666-1674.
106. Coluccini C., Sharma A.K., Merli D., Griend D.V., Mannuccic B., Pasini D. Spectroscopic and electrochemical sensing of lanthanides with π -extended chromophores incorporating ferrocenes and a coordinative end. // *Dalton Transactions*. – 2011. – V. 40. – P. 11719-11725.
107. Coluccini C., Pasini D., Righetti P., Griend D.V. Dynamic switching between binding sites in the complexation of macrocyclic ‘push-pull’ chromophores to lanthanides. // *Tetrahedron*. – 2009. – V. 65. – P. 10436-10440.
108. Coluccini C., Metrangolo P., Parachini M., Pasini D., Resnati G., Rihgetti P. “Push-Pull” Supramolecular Chromophores Supported on Cyclopolymers. // *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. – 2008. – V. 46. – P. 5202-5213.
109. Luis F., Repolles A., Martínez-Perez M.J., Aguila D., Roubeau O., Zueco D., Alonso P.J., Evangelisti M., Camon A., Sese J., Barrios L.A., Aromí G. Molecular prototypes for spin-based CNOT and SWAP quantum gates. // *Physical review letters*. – 2011. – V. 107. – N. 11. – P. 117203-5.

110. Bi Y., Wang X.T., Liao W., Wang X., Deng R., Zhang H., Gao S. Thiocalix[4]arene-supported planar Ln₄ (Ln = Tb^{III}, Dy^{III}) clusters: Toward luminescent and magnetic bifunctional materials. // *Inorganic chemistry*. – 2009. – V. 48. – N. 24. – P. 11743-11747.
111. Woodruff D.N., Winpenny R.E.P., Layfield R.A. Lanthanide Single-Molecule Magnets. // *Chemical reviews*. – 2013. – V. 113. – N. 7. – P. 5110-5148.
112. Watanabe A., Yamashita A., Nakano M., Yamamura T., Kajiwarara T. Multi-Path Magnetic Relaxation of Mono-Dysprosium (III) Single-Molecule Magnet with Extremely High Barrier. // *Chemistry a European Journal*. – 2011. – V. 17. – N. 27. – P. 7428-7432.
113. Sievers J. Asphericity of 4f-Shells in Their Hund's Rule Ground States. // *Journal of Physics B: Condensed Matter*. – 1982. – V. 45. – P. 289-296.
114. Schmitt D. Angular distribution of 4f electrons in the presence of a crystal field. // *Journal of Physincs. France*. – 1986. – V. 47. – N. 4. – P. 677-681.
115. Ishikawa N. Single molecule magnet with single lanthanide ion. // *Polyhedron*. – 2007. – V. 6. – P. 2147-2153
116. Ishikawa N. Phthalocyanine-Based Magnets. Functional phthalocyanine molecular materials // Springer, Berlin, Heidelberg, 2010, – P. 211-228.
117. Ishikawa N., Sugita M., Ishikawa T., Koshihara Sh., Kaizu Y. Lanthanide Double-Decker Complexes Functioning as Magnets at the Single-Molecular Level. // *Journal of American Chemical Society*. – 2003. – V. 125. –P. 8694-8695.
118. Meihaus K.R., Rinehart J.D., Long J.R. Dilution-Induced Slow Magnetic Relaxation and Anomalous Hysteresis in Trigonal Prismatic Dysprosium(III) and Uranium(III) Complexes. // *Inorganic Chemistry*. – 2011. – V. 50. – N. 17. – P. 8484-8489.
119. Bhunia A., Gamer M.T., Ungur L., Chibotaru L.F., Powell A.K., Lan Y., Roesky P.W., Menges F., Riehn C., Niedner-Schatteburg G. From a Dy (III) Single Molecule Magnet (SMM) to a Ferromagnetic [Mn(II)Dy(III)Mn(II)] Trinuclear Complex. // *Inorganic Chemistry*. – 2012. – V. 51. – N. 18. – P. 9589-9597.
120. Клемм В. Магнетохимия. // Москва: Госхимиздат, 1939, с. 234.
121. Bruce D.W., O'Hare D., Walton R.I. *Molecular Materials*. // John Wiley & Sons, Ltd, 2011.

122. De Groot F., Kotani A. Core Level Spectroscopy of Solids. // CRC Press, 2008, p. 512.
123. Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. // Physical electronics. – 1995. – P. 230-232.
124. Wagner C.D., Riggs W.M., Davis L.E. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minnesota, 1979, p. 38.
125. Шервуд П.М.А. Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. // Москва: Мир, 1987.
126. Kwok R. W. M., XPS Peak Fitting Program for WIN95/98 XPSPEAK Version 4.1. [Электронный ресурс] // URL: <http://www.phy.cuhk.edu.hk/~surface/XPSPEAK/>
127. Litvinova Y.M., Kuratieva N.V., Gayfulin Y.M., Logvinenko V.A, Andreeva A.Yu., Korotaev E.V., Mironov Y.V. Compounds based on cluster anion $[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$, Ln^{3+} cations (Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er) and 4,4'-bipyridine: Synthesis, structure and properties // Polyhedron. – 2015. – V. 102. – P. 27-31.
128. Sukhikh T.S., Bashirov D.A., Kuratieva N.V., Smolentsev A.I., Bogomyakov A.S., Burilov V.A., Mustafina A.R., Zibarev A.V., Konchenko S.N. New NIR-emissive tetranuclear Er (III) complexes with 4-hydroxy-2,1,3-benzothiadiazolate and dibenzoylmethanide ligands: synthesis and characterization. // Dalton Transactions. – 2015. – V. 44. – N. 12. – P. 5727-5734.
129. Sukhikh T.S., Bashirov D.A., Kolybalov D.S., Andreeva A.Yu., Smolentsev A.I., Kuratieva N.V., Burilov V.A., Mustafina A.R., Kozlova S.G., Konchenko S.N. Synthesis, luminescent and magnetic properties of new tetranuclear lanthanide complexes with 4-hydroxy-2,1,3-benzothiadiazolate and dibenzoylmethanide ligands. // Polyhedron. – 2017. – V. 124. – P. 139-144.
130. Andrews P.C., Gee W.J., Junk P.C., Massi M. Variation of structural motifs in lanthanoid hydroxo clusters by ligand modification. // New Journal of Chemistry. – 2013. – V. 37. – N. 1. – P. 35-48.
131. Andreeva A.Yu, Pankin I.A., Sukhikh T.S., Kravtsova A.N., Konchenko S.N., Kozlova S.G., Soldatov A.V. Application of X-ray absorption spectroscopy for L3-edges of Dy and Yb in dibenzoylmethanide complexes: Experiment and theoretical interpretation. // Journal of Molecular Structure. – 2019. – V. 1188. – P. 205-213.
132. Bianconi A., M.D.A., Gargano A., Natoli C.R. EXAFS and Near Edge Structure I. // Springer Series in Chemical Physics, 1983, p. 57-61.

133. Селвуд П. Магнетохимия. // Москва: Издательство иностранной литературы, 1958, с. 458..
134. Andreeva A.Yu., Sukhikh T.S., Kozlova S.G., Konchenko S.N. Exchange interactions and XPS O1s spectra in polynuclear lanthanide complexes with dibenzoylmethanide and 4-hydroxy-2,1,3- benzothiadiazole. // Journal of Molecular Structure. – 2018. – V. 1166. – P. 190-194.