

ЭФФЕКТИВНЫЙ ГАМИЛЬТониАН КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ.
СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПРИЛОЖЕНИЯ ДЛЯ ОПИСАНИЯ
МАГНИТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСАХ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ© 2014 г. А. Л. Чугреев^{*,**,*}, А. В. Судаков^{***}^{*}Институт неорганической химии, РВТХ – Университет Аахена, D-52056 Аахен, Германия^{**}Московский Центр непрерывного математического образования^{***}Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет^{****}Химический факультет, Иллинойский Университет Урбана-Шампэйн, Урбана, Иллинойс, США

E-mail: tch@elch.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 05.03.2014 г.

Приведен обзор фундаментальных основ метода эффективного гамильтониана кристаллического поля (ЭГКП), изначально предназначенного для расчетов возбуждений внутри d -оболочек координационных соединений металлов первого переходного ряда. Формализм эффективного оператора применен для вывода эффективного оператора дипольного момента в подпространстве электронных состояний d -оболочки, что позволяет вычислять силы осцилляторов d - d -переходов, которые иначе остаются полностью запрещенными в рамках ограниченного пространства состояний, используемого в ЭГКП. Методология ЭГКП также распространена на расчет магнитных взаимодействий эффективных спинов в нескольких открытых d -оболочках полиядерных координационных соединений. Точность метода ЭГКП, составляющая $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$ (необходимая для описания энергий возбуждения отдельных d -оболочек), улучшена примерно до $\sim 100 \text{ см}^{-1}$, т.е. соответствует требуемой для описания энергии реориентации эффективных спинов. Это сделано в рамках новой концепции полуэмпиризма: совместного использования групповых функций МакВини и левдиновского разбиения. Данный подход реализован и протестирован на примере ряда биядерных комплексов $\{[(\text{NH}_3)_5\text{M}]_2\text{O}\}^{4+}$ трехвалентных катионов, для которых характерен суперобмен через мостиковые атомы кислорода. Показано, что результаты расчетов находятся в разумном согласии с экспериментом: порядки величины и тенденции изменения обменных констант в зависимости от природы металла воспроизводятся.

Ключевые слова: кристаллическое поле, эффективный гамильтониан, биядерные комплексы, обменные взаимодействия.

DOI: 10.7868/S0044453714110053

Каждый значительный вклад в постоянно расширяющуюся копилку знаний современной теоретической химии начинается с простой идеи или осознания упущенного или проигнорированного ранее факта. Дальнейшее развитие методологии, основанной на этой идее, зачастую затмевает первопричину, но ни в коей мере не умаляет ее важности. Сейчас уже трудно сформулировать точно, что было исторически и методологически наиболее важным вкладом Игоря Афанасьевича Мисуркина. Тем не менее, реконструируя сейчас процесс развития основных идей, мы можем заключить, что все началось с одной очень важной работы [1], в которой И.А. Мисуркин и А.А. Овчинников осознали, что физически осмысленный результат может быть воспроизведен с использованием специальной формы электронной

волновой функции. В частности, волновой функции Хартри–Фока с нарушенной спиновой и пространственной симметрией, в настоящее время широко известной как функции спин-неограниченного метода Хартри–Фока – функции, гарантирующей воспроизведение оптической щели в спектрах полиенов, ответственной за цвет осенней листвы, помидоров и моркови. В отсутствие этой оптической щели окружающий нас мир был бы черно-белым. Весьма вероятно, что именно поэтому важность физически правильного подхода была сформулирована ИА для нас, его учеников, как непреложное правило или “максима”: “ищите правильную волновую функцию”. Трудно сказать, что мы безоговорочно следовали этой максиме – предписание было весьма расплывчатым (что значит *правильную*?), но вне всякого со-

мнения оно сыграло роль *катализатора*, когда мы осознали [2, 3], что *каталитическая* активность комплексов переходных металлов непосредственно связана со структурой спектра низколежащих $d-d$ -возбуждений. Это сместило центр тяжести наших усилий в направлении поиска надежного квантово-химического метода расчета, способного предоставить информацию об указанных возбуждениях.

В то время нам было очевидно, что неэмпирические методы *ab initio*, хотя в принципе способны решить данную проблему, но не могут систематически применяться к системам, представляющим реальный интерес. Даже при наличии современных вычислительных ресурсов эти методы вряд ли применимы к реальным химическим задачам, когда требуется установить или воспроизвести определенные тенденции для ряда близких по свойствам соединений, а не получить одну цифру для одной молекулы.

В то время только зарождались методы, основанные на теории функционала плотности (ТФП/DFT). И снова И.А. Мисуркин смог очень точно подметить основную и принципиальную слабость всех этих подходов: фундаментально некоррелированную природу электронной волновой функции, используемой для построения одноэлектронной плотности в практических вычислениях. Несмотря на разрекламированный последователями ТФП огромный успех данных методов в применении к комплексам переходных металлов (КПМ), этот успех в реальности может быть продемонстрирован лишь для d^0 - или d^{10} -комплексов металлов второй и третьей переходной серии, металло-карбонилы и других органометаллических соединений [4], для которых эффекты статической электронной корреляции в незаполненной d -оболочке незначительны (см. более детальное обсуждение в [5, 6]).

КПМ также представляют почти непреодолимые трудности для традиционных полуэмпирических квантово-химических методов, что могло быть одной из причин упадка указанных методов в последние десятилетия. Несмотря на значительные усилия, предпринятые в этом направлении [7–11], достигнутые результаты оставались неудовлетворительными, особенно при описании комплексов с открытой d -оболочкой — проблемы фундаментального значения для описания электронной структуры КПМ. В то время мы осознали, что ситуация в полуэмпирической квантовой химии КПМ находится в сильном противоречии с общими теоретическими представлениями об электронной структуре КПМ, основанными на сформулированной Бетэ теории кристаллического поля (ТКП) [12] и ее полукочественными вариантами типа модели углового перекрытия (МУП) [13]–[15]. Это противоречие было необходимо расшифровать, и “максима волновой функ-

ции”, сформулированная для нас И.А. Мисуркиным, стала критической для нашего осмысления проблемы и всего дальнейшего развития. Выходом [16] из противоречия оказалось осознание факта, что успех ТКП объясняется прежде всего типом электронной волновой функции для КПМ (или кристалла, допированного ионами переходных металлов), который неявно используется при построении теории (см. ниже).

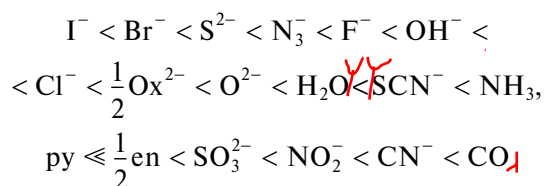
Предложенный на этой основе метод эффективного гамильтониана кристаллического поля (ЭГКП) оказался необычайно успешным при описании электронной структуры моноядерных КПМ. Метод был параметризован для расчетов комплексов первой серии переходных металлов с моно- и полиатомными лигандами. Параметры для двух- и трехзарядных ионов переходных металлов V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni и лигандов с донорными атомами N, C, O, F, Cl были определены из условия воспроизведения экспериментальных спектров $d-d$ -возбуждения выбранного ряда КПМ [16]–[19]. Зависимость эффективного кристаллического поля от геометрии и химической природы лигандов определяется стандартной процедурой CN-DO, основанной на приближении Хартри–Фока. В работах [20], [21] метод ЭГКП был также расширен для описания лигандов с использованием параметризаций INDO и MINDO/3. Во всех случаях расчеты правильно воспроизводят экспериментальные данные по спиновой мультиплетности и пространственной симметрии основных электронных состояний. Вершиной успеха метода стали расчеты спин-активного комплекса cis -[Fe(NCS)₂(bipy)₂] [22]. Его молекулярная геометрия известна для высоко- и низкоспиновых изомеров. Наши расчеты воспроизводят симметрию и спин основного состояния, а также спектры низколежащих $d-d$ -возбуждений для обеих геометрий в полном согласии с экспериментальными данными.

Альтернативная параметризация метода ЭГКП основана на полуэмпирической схеме SINDO1 [23]–[25] и включает некоторые специфические особенности, важные в свете первоначальной формулировки ЭГКП. Детали метода ЭГКП/SINDO1 подробно описаны в работе [26]. Этот метод оказался весьма полезен для расчетов спектров низколежащих возбуждений некоторых комплексов двухвалентного железа и ионных кристаллов [26], а также для расчета квадрупольных расщеплений в мессбауэровских спектрах спин-активных комплексов железа [5]. Во всех случаях метод воспроизводит не только экспериментально наблюдаемые спин и пространственную симметрию основных электронных состояний, но и предсказывает энергии электронных возбуждений с точностью, достаточной для описания мессбауэровских спектров.

В настоящем обзоре мы представляем описание основ метода ЭГКП, а также последние приращения метода: для описания эффективных обменных взаимодействий в полиядерных комплексах переходных металлов (ПКПМ) и для расчета интенсивностей оптических переходов в электронных спектрах КПМ.

ЭГКП описание спектров моноядерных комплексов переходных металлов

В основе физической картины ТКП лежит наблюдение, что низкоэнергетические электронные возбуждения в КПМ обусловлены возбуждениями электронов в d -оболочке переходного металла. Энергии этих возбуждений контролируются эффективным кристаллическим полем, индуцированным лигандами. Данное положение составляет правильную половину оригинальной модели Бетэ [12]: оптический спектр КПМ – это спектр электронных возбуждений в d -оболочке металла. В ТКП это формально выражается включением в рассмотрение только состояний электронов d -оболочки, и таким образом, неявным выбором полной волновой функции всех электронов в виде произведения волновой функции d -электронов и (остающейся неопределенной) волновой функции остальных электронов. Ошибочная часть ТКП заключается в рассмотрении чисто ионной модели ТКП, согласно которой, эффективное поле лигандов имеет чисто электростатическую природу. Несмотря на то, что ионная модель точно описывает симметрии состояний, она позволяет объяснить в лучшем случае лишь 20% от энергии расщепления в экспериментально наблюдаемых спектрах, даже если зарядам на лигандах приписываются нереалистично большие величины. Противоречия ионной модели с экспериментальными данными могут быть проиллюстрированы спектрохимическим рядом [27], [28], составленным на основе многочисленных спектроскопических измерений. В этом ряду лиганды упорядочены в соответствии с силой индуцируемого ими кристаллического поля, характеризуемого параметром $10Dq$:



Согласно спектрохимическому ряду, кристаллические поля заряженных лигандов систематически слабее полей незаряженных, и особенно ярким примером является молекула оксида углерода CO, индуцирующая самое сильное поле, несмотря на отсутствие заряда и едва заметный дипольный момент. Таким образом, сила кристаллического поля наблюдаемая в эксперименте, не может быть объяснена в рамках ионной мо-

дели лигандного окружения, и электростатические эффекты являются вторичными.

Волновая функция в теории ЭГКП, описывающая основное и низколежащие возбужденные состояния КПМ, наследует свою форму из ТКП:

$$\Psi_n = \Phi_d^{(n)} \wedge \Phi_l, \quad (1)$$

Здесь, $\Phi_d^{(n)}$ – многоэлектронная функция n_d электронов d -оболочки иона переходного металла (ИПМ), соответствующая n -му состоянию КПМ, и Φ_l – многоэлектронная функция остальных n_l электронов в системе; символ \wedge обозначает, что полная волновая функция антисимметричная по отношению к перестановке любых двух электронов. Волновая функция (1) не может быть точной: одноэлектронные члены в гамильтониане КПМ индуцируют электронные переносы (скачки) между d -оболочкой металла и остальными орбиталями молекулы комплекса и таким образом эффективно смешивают состояния вида (1), образуя модельное подпространство, с состояниями из внешнего подпространства, образованного состояниями с переносом заряда металл–лиганд и лиганд–металл (MLCT и LMCT). В соответствии с такой физически обоснованной классификацией электронных состояний, матрица гамильтониана приобретает форму, схематически изображенную на рис. 1. Явный учет окружения d -оболочки открывает возможность прямого расчета характеристик кристаллического поля, действующего на d -электроны иона металла.

Редукция к модельному подпространству формально может быть произведена с использованием техники парционирования Левдина [29]. В этом формализме вводится зависящий от энергии эффективный гамильтониан $\mathcal{H}^{\text{eff}}(E)$, действующий в модельном подпространстве, но имеющий собственные значения, совпадающие с собственными значениями точного гамильтониана H :

$$H = H_d + H_l + V_c + V_r = H_0 + V_r. \quad (2)$$

Здесь H_d и H_l – гамильтонианы d -электронов металла и остальных электронов (l -электронов) системы, соответственно; V_c – оператор кулоновского взаимодействия между d - и l -электронами; V_r – одноэлектронный резонансный оператор описывающий электронные скачки (перенос электрона) между d -оболочкой металла и лигандами. С помощью проекционных операторов P и $Q = 1 - P$ для модельного и внешнего подпространств соответственно, эффективный Гамильтониан может быть представлен в следующем виде:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^{\text{eff}}(E) &= PH_0P + PV_rQ(EQ - QH_0Q)^{-1}QV_rP = \\ &= PH_0P + V_r(E) \end{aligned} \quad (3)$$

Это выражение служит отправной точкой для вывода различных форм операторной теории возмущений [30]. В первом неисчезающем порядке тео-

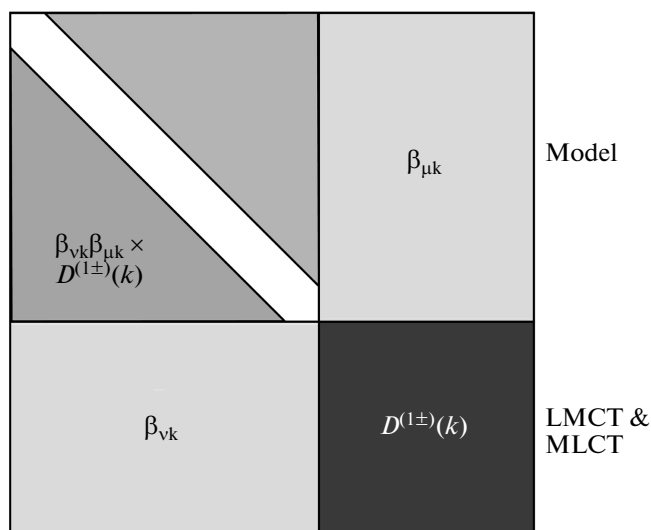


Рис. 1. Схема левдиновского разбиения матрицы гамильтониана КПМ в методе ЭГКП [47]. Величины в прямоугольных блоках связывают модельное подпространство с подпространством состояний с переносом заряда: $\beta_{\mu k}$ — одноэлектронные резонансные интегралы между μ -й d -АО и k -й МО лигандов; $[D^{(1\pm)}(k)]^{-1}$ — обратные энергии возбужденных состояний с переносом заряда типа MLCT/LMCT (D — соответствующие “функции Грина”). Матричные элементы эффективного кристаллического поля, индуцированного лигандным окружением, показаны в нижнем треугольнике и представляют собой произведения множителей из прямоугольных блоков, просуммированные по индексам МО лигандов.

рии возмущений состояние электронов за пределами d -оболочки не изменяется — оно описывается волновой функцией Φ_l . Таким образом, переменные n электронов можно исключить, усреднив эффективный гамильтониан с функцией Φ_l . В результате такого усреднения низколежащие возбуждения КПМ будут описываться эффективным гамильтонианом электронов только d -оболочки, в точности как было предложено Бетэ [12]:

$$H_d^{\text{eff}} = H_d + \langle \Phi_l | V_c + V_R(E_0) | \Phi_l \rangle_m = H_{cf} + H_{ee} \quad (4)$$

(E_0 — энергия основного состояния Гамильтониана H_0 во внешнем подпространстве). В этом выражении H_{cf} — (эффективный) одноэлектронный оператор, описывающий взаимодействия электронов в d -оболочке с атомными остовами иона переходного металла и также атомов всего лигандного окружения; H_{ee} — двухэлектронный оператор, описывающий (перенормированные) кулоновские взаимодействия внутри d -оболочки. Симметрия оператора H_d^{eff} совпадает с симметрией гамильтониана ТКП. Вместе с тем, матричные элементы H_{cf} не являются параметрами, а рассчитываются в рамках процедуры ЭГКП. Для каждой пары d -АО

μ и ν матричный элемент эффективного кристаллического поля дается выражением [16]:

$$\sum_k \beta_{\mu k} \beta_{\nu k} [n_k D^{(1+)}(k) - (1 - n_k) D^{(1-)}(k)]. \quad (5)$$

Величины $D^{(1\pm)}(k)$ — обратные энергетические знаменатели, и $n_k = 0, 1$ — числа заполнения лигандных молекулярных спин-орбиталей (МО). Отдельные вклады в (5) возникают от взаимодействия состояний в модельном подпространстве с состояниями из внешнего подпространства.

*Наблюдаемые в модельном подпространстве:
формализм эффективных операторов*

Несмотря на качественно правильную форму, волновая функция ТКП в (1), принадлежащая к модельному подпространству, имеет существенный недостаток — в общем случае она не может быть использована для расчета средних значений операторов, соответствующих наблюдаемым, отличным от энергии. Как в случае полного гамильтониана всей системы, операторы таких наблюдаемых могут содержать члены, смешивающие состояния из модельного подпространства с состояниями из внешнего подпространства. В этом случае наблюдаемые должны описываться эффективными операторами [31, 32]. Как и в случае с эффективным гамильтонианом, эффективный оператор должен обеспечивать “точные” средние значения, оперируя в модельном подпространстве, в частности, в модельном подпространстве волновых функций (1) с фиксированным числом d -электронов. Явные выражения для эффективных операторов могут быть получены с использованием техники двойной теории возмущений [30]. Полный гамильтониан (2) всей системы, модифицируется добавлением оператора возмущения

$$\tilde{H}_\lambda = H + \lambda A, \quad (6)$$

где A — оператор искомой наблюдаемой и λ — параметр, соответствующий внешнему “полю”, взаимодействующему с наблюдаемой, описываемой оператором A . Эффективный гамильтониан $\tilde{\mathcal{H}}_\lambda^{\text{eff}}(E)$, соответствующий модифицированному (возмущенному) гамильтониану \tilde{H}_λ , получается с применением техники парционирования Левдина, описанной выше, и в результате эффективный оператор \mathcal{A}^{eff} определяется как производная $\tilde{\mathcal{H}}_\lambda^{\text{eff}}(E)$ по параметру λ (Для наблюдаемых более высоких

порядков, типа поляризуемостей, требуются производные второго порядка и выше):

$$A^{\text{eff}}(E) = \left. \frac{\partial \tilde{\mathcal{H}}_{\lambda}^{\text{eff}}(E)}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=0} = \\ = PAP + PHQ(EQ - QHQ)^{-1}QAP + \\ + PAQ(EQ - QHQ)^{-1}QHP + \\ + PHQ(EQ - QHQ)^{-1}QAQ(EQ - QHQ)^{-1}QHP. \quad (7)$$

Наконец, эффективный оператор d -оболочки получается усреднением с волновой функцией Φ :

$$A_d^{\text{eff}} = \langle \Phi | A^{\text{eff}} | \Phi \rangle \quad (8)$$

Важно отметить, что приведенные выше выражения для эффективных операторов являются формально точными выражениями и могут быть представлены в виде бесконечных рядов теории возмущений по отношению к операторам, смешивающим состояния из модельного и внешнего подпространств.

Одно из наиболее интересных приложений этого формализма для КПП – расчет сил осцилляторов (интенсивностей) электронных $d-d$ -переходов в рамках метода ЭГКП. В модельном пространстве ТКП такие переходы оказываются запрещенными согласно правилам отбора по четности (правилам Лапорта), и, таким образом, матричные элементы оператора дипольного момента M между волновыми функциями из модельного подпространства равны нулю. Проблема разрешается с помощью использования эффективного оператора дипольного момента M_d^{eff} , полученного из общего выражения (7), в третьем порядке теории возмущений. Опуская детали вывода, мы приводим окончательные выражения для матричных элементов одноэлектронного эффективного оператора дипольного момента M_d^{eff} в базисе d -АО:

$$\langle \mu | M_d^{\text{eff}} | \nu \rangle = \sum_{\kappa} M_{\kappa\kappa} n_{\kappa} \delta_{\mu\nu} + \\ + \sum_{\kappa} (\beta_{\mu\kappa} M_{\nu\kappa} + \beta_{\nu\kappa} M_{\mu\kappa}) \times \\ \times [n_{\kappa}^2 D^{(1+)}(\kappa) - (1 - n_{\kappa}^2) D^{(1-)}(\kappa)] (1 - \delta_{\mu\nu}) + \\ + \sum_{\kappa\lambda} \beta_{\mu\kappa} \beta_{\nu\lambda} M_{\kappa\lambda} n_{\kappa} n_{\lambda}^2 D^{(1+)}(\kappa) D^{(1+)}(\lambda) (1 + \delta_{\mu\nu}) + \\ + \sum_{\kappa\lambda} \beta_{\mu\kappa} \beta_{\nu\lambda} M_{\kappa\lambda} (1 - n_{\kappa}) (1 - n_{\lambda}) D^{(1-)}(\kappa) D^{(1-)}(\lambda). \quad (9)$$

Здесь $\beta_{\mu\kappa}$ – резонансные интегралы между орбиталями d -оболочки и МО лигандного окружения; $M_{\kappa\kappa}$ и $M_{\mu\kappa}$ – матричные элементы оператора дипольного момента; n_{κ} – числа заполнения МО лигандов; и $D^{(1\pm)}(\kappa)$ – обратные энергии возбужде-

ния, соответствующие возбужденным состояниям с переносом заряда типа MLCT и LMCT.

В выражении (9) первая сумма описывает диагональные вклады от МО лигандов, остальные члены объединяют поправки второго и третьего порядка от резонансного оператора (оператора переноса электронов), смешивающего состояния электронов в d -оболочке с состояниями электронов лигандов (из внешнего подпространства). Все величины, входящие в (9), могут быть рассчитаны стандартным методом ЭГКП и, таким образом, силы осцилляторов для $d-d$ -переходов получают простым вычислением матричных элементов эффективного оператора M_d^{eff} между волновыми функциями основного и возбужденных состояний d -электронов.

Обобщение ЭГКП для описания полиядерных комплексов переходных металлов

Успехи метода ЭГКП [17, 18, 22, 33–37] (последнее приложение метода к таким сложным объектам, как $3d$ -декорированные полиоксомolibдаты, описано в работе [38]) побудили к поиску дальнейших возможных областей его применения. Описание магнитных взаимодействий в полиядерных КПП (ПКПП) кажется наиболее логичной целью для дальнейшего развития метода ЭГКП, хотя и сопряженной с определенными трудностями. Имеется в виду, что область применения метода ЭГКП должна быть расширена по сравнению с оценками спектроскопических параметров $10Dq$, чьи значения лежат в интервале $5000-20000 \text{ см}^{-1}$, и их низкосимметричных аналогов, до оценок (эффективных) обменных констант J_{AB} со значениями в интервале $200-500 \text{ см}^{-1}$ с соответствующим улучшением точности.

Магнитные взаимодействия в ПКПП – результат одноэлектронных переносов между d -оболочками, происходящих через промежуточные состояния мостиковых лигандов. П.У. Андерсон [39, 40] предписывает для их расчета использование метода, очень похожего на ЭГКП: “необходимо провести явное разделение двух частей задачи: (а) первая ... получение волновых функций магнитного иона, окруженного различными диамагнитными группами ... *исключая эффекты магнитного взаимодействия с другими магнитными ионами.* (б) Вторая ... состоит в определении того, как определенные на первом этапе магнитные ионы *взаимодействуют* при сближении.” Примечательно, что методы, используемые в квантовой химии для определения эффективных параметров в настоящее время, не следуют предписанию Андерсона, хотя их авторы и клянутся в верности постоянно. В действительности применяемые рецепты основаны на получении для ПКПП в первую очередь *магнитных* решений с нарушенной симметрией,

		$\beta_{\nu k}(B)$		Model
$\beta_{\nu k}(B)\beta_{\mu k}(A) \times D^{(1\pm)}(Bk)$	$\mathcal{D}_{A \rightarrow B}^{(0)}$			ММСТ
		$D^{(1\pm)}(Bk)$	$\beta_{\mu \lambda}(A)$	LMCT & MLCT
$\beta_{\mu k}(A)\beta_{\nu k}(B) \times D^{(1\pm)}(Bk)$			$D_{k\lambda \rightarrow AB}^{(2\pm)}$	(LM) ² СТ & (ML) ² СТ

Рис. 2. Схема левдиновского разбиения матрицы гамильтониана ПКПМ в методе ЭГКП [47], отвечающая расчету магнитных взаимодействий между электронами в d -оболочках ИПМ A и B . Модельное подпространство состоит из функций ~~MTPPlaceRef~~ ~~MERGEFORMAT~~ (22). Внешнее подпространство распадается на три: уже знакомое LMCT/MLCT и дальнейшие два: конфигураций с переносом заряда металл-металл (ММСТ) и конфигураций с двойным переносом заряда металл-лиганд и лиганд-металл ((LM)²СТ/(ML)²СТ).

которые затем комбинируют, с тем чтобы извлечь значения констант из систем линейных уравнений для разностей энергий этих состояний [41, 42]. Это, во-первых, не есть рецепт Андерсона, а, во-вторых, такой путь не всегда можно реализовать, особенно в случаях, когда электронные спины, локализованные в d -оболочках образуют фрустрированные (например, треугольные) кластеры, не позволяющие получить решения с нарушенной симметрией.

Переходя к формальным построениям, мы замечаем, что подходящее разбиение пространства конфигураций на модельное и внешнее подпространства, отвечающее рецепту Андерсона, не представляет концептуальной проблемы. Оно производится в два этапа: сначала фиксируются конфигурации с постоянным числом электронов во *всех* d -оболочках, а затем фиксируется число электронов в *каждой* d -оболочке ПКПМ. Второй этап требует дополнительной физической мотивировки: числа электронов в отдельных d -оболочках ПКПМ и в самом деле должны быть “хорошими” квантовыми числами. Это, вообще говоря, может быть и не так, например, в случае комплексов со смешанной валентностью, где флуктуации чисел частиц в d -оболочках могут быть существенными. Разбиение пространства конфигураций, необходимое для расчета эффективного магнитного обмена в ПКПМ представле-

но на рис. 2. Волновые функции модельного пространства, пригодные для расчета ПКПМ методом ЭГКП, имеют вид:

$$\Psi = \Phi_A(n_A; S_A) \times \Phi_B(n_B; S_B) \times \Phi_I, \quad (10)$$

где функции $\Phi_{A,B}(n_{A,B}; S_{A,B})$ суть основные состояния $n_{A,B}$ электронов в d -оболочках ионов A и B , полученные методом ЭГКП, так что они имеют определенные значения полного спина $S_{A,B}$ (здесь мы для простоты ограничились случаем биядерного комплекса; довольно сложные детали выкладок можно найти в [43]).

Как и в моноядерном КПМ, оператор одноэлектронных перескоков примешивает к состояниям модельного подпространства состояния подпространства LMCT/MLCT. Формальное отличие состоит в том, что диагональные энергии $[D^{(1\pm)}(jk)]^{-1}$ в этом подпространстве дополнительно пронумерованы индексом иона $j = A, B$, чья d -оболочка затронута одноэлектронным переносом. Так как волновые функции Φ_A, Φ_B отдельных ионов в (10) получены методом ЭГКП, одноэлектронные перескоки во втором порядке теории возмущений не изменяют их. В ПКПМ обработка перескоков во втором порядке теории возмущений порождает дополнительные матричные элементы в двух подпространствах внешнего подпространства, которые не появлялись ранее: это – подпространства состояний с переносом заряда металл–металл (ММСТ) с характерными энергиями $[\mathcal{D}_{i \rightarrow j}^{(0)}]^{-1}$ и состояния с переносом двух электронов с лигандов на металл и с металла на лиганд ((LM)²СТ/(ML)²СТ), в которых лиганды становятся дважды ионизированными с любым знаком (диагональные энергии в этом подпространстве суть $[D_{k\lambda \rightarrow ij}^{(2\pm)}]^{-1}$). Как показано в [44]–[46], величины обеих поправок зависят от того, как локальные спины S_A и S_B вовлеченных d -оболочек организуются в состояние комплекса с полным спином S , что и дает в результате искомое расщепление состояний разного полного спина в модельном пространстве ПКПМ.

Понятно, что эффективные константы, описывающие матричные элементы в модельном подпространстве (треугольники на рис. 2) не требуют для своего вычисления никаких дополнительных величин помимо уже известных в методе ЭГКП. Это – одноэлектронные интегралы перескока $\beta_{\nu k}(j)$ и орбитальные энергии МО лигандов. Величина расщепления между состояниями разного полного спина дана [43] выражениями, имеющими вид сумм вкладов, представляющих собой произведения четырех одноэлектронных интегралов перескока между d -оболочками и лигандами:

$$\beta_{\mu k}(A)\beta_{\nu k}(B)\beta_{\mu \lambda}(A)\beta_{\nu \lambda}(B), \quad (11)$$

Таблица 1. Сомножители в (11) и (12), зависящие от спина и числа электронов

Заполнения d -АО μ, ν , вовлеченных в процесс ММСТ $A\mu \rightarrow B\nu$	Множители непарности $U(n_A, n_B)$	Спиновые множители
$[1/2] \rightarrow [1/2]$	$\frac{2}{n_A n_B}$	$+1; S_A \rightarrow S_A - 1/2; S_B \rightarrow S_B - 1/2$
$[1/2] \rightarrow [0]$	$\frac{2}{n_A(n_B + 1)}$	$+1; S_A \rightarrow S_A - 1/2; S_B \rightarrow S_B - 1/2$ $-1; S_A \rightarrow S_A - 1/2; S_B \rightarrow S_B + 1/2$
$[1] \rightarrow [1/2]$	$\frac{2}{(n_A + 1)n_B}$	$+1; S_A \rightarrow S_A - 1/2; S_B \rightarrow S_B - 1/2$ $-1; S_A \rightarrow S_A + 1/2; S_B \rightarrow S_B - 1/2$
$[1] \rightarrow [0]$	$\frac{2}{(n_A + 1)(n_B + 1)}$	$+1; S_A \rightarrow S_A \pm 1/2; S_B \rightarrow S_B \pm 1/2$ $-1; S_A \rightarrow S_A \pm 1/2; S_A \rightarrow S_A \mp 1/2$

дополненные произведениями энергетических знаменателей:

$$\begin{aligned}
 (a) & n_\kappa n_\lambda D^{(1+)}(A\kappa)D^{(1+)}(B\lambda)\mathcal{D}_{A \rightarrow B}^{(0)}, \\
 (b) & -n_\kappa(1 - n_\lambda)D^{(1+)}(B\kappa)D^{(1-)}(A\lambda)\mathcal{D}_{A \rightarrow B}^{(0)}, \\
 (c) & -(1 - n_\kappa)n_\lambda D^{(1-)}(A\kappa)D^{(1+)}(B\lambda)\mathcal{D}_{A \rightarrow B}^{(0)}, \\
 (d) & (1 - n_\kappa)(1 - n_\lambda)D^{(1-)}(A\kappa)D^{(1-)}(B\lambda)\mathcal{D}_{A \rightarrow B}^{(0)}, \\
 (e) & n_\kappa n_\lambda D^{(1+)}(B\kappa)[D^{(1+)}(A\kappa) + D^{(1+)}(B\lambda)]D_{\kappa\lambda \rightarrow AB}^{(2+)}, \\
 (f) & (1 - n_\kappa)(1 - n_\lambda)D^{(1-)}(A\lambda) \times \\
 & \times [D^{(1-)}(A\kappa) + D^{(1-)}(B\lambda)]D_{AB \rightarrow \kappa\lambda}^{(2-)}.
 \end{aligned} \quad (12)$$

Энергетические знаменатели в произведениях (12) учитывают локальные спины в промежуточных состояниях в подпространствах ММСТ и $(LM)^2ST/(ML)^2ST$. Промежуточные состояния с увеличивающимся и уменьшающимся локальными спинами в любой из d -оболочек отличаются на обменную энергию $(n_i + 1)K_i$ соответствующей d -оболочки ($i = A, B$ и K_i есть параметр внутриоболочечного обменного взаимодействия – того, что отвечает за выполнение правила Хунда) [44]–[46]. В частности каждое из слагаемых с сомножителем (a) – (f) может войти одно- или многократно для каждой комбинации МО лигандов $\kappa\lambda$, и для d -АО $\mu \in A; \nu \in B$ дополнительным численным множителем непарности $U(n_A, n_B)$, представляющим комбинацию $6j$ символов Рака и генеалогических коэффициентов [46], собранных в табл. 1. Каждая из строк табл. 1 задает величину $U(n_A, n_B)$. Произведения выражений (11), (12) и $U(n_A, n_B)$ домножаются на спиновый множитель, зависящий от комбинации локальных спинов $S_A \rightarrow S_A \pm 1/2; S_B \rightarrow S_B \pm 1/2$, характерных для состояния в подпространстве ММСТ или $(LM)^2ST/(ML)^2ST$, и затем суммируются по всем разрешенным комбинациям.

ПРИЛОЖЕНИЕ К ОПИСАНИЮ МАГНИТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ПКПМ

Расчеты произведений (11), (12) и их суммирование, приводящее к эффективным обменным константам J_{AB} , описывающим взаимодействия между различными d -оболочками были недавно реализованы нами в программном пакете MAGAIXTC [43], воспринимающем стандартные квантово-химические входные данные. Пакет был протестирован на примере соединений семейства $Cr(III)OCr(III)$ [47]. В настоящей работе мы протестировали применимость процедур ЭГКП для расчета эффективных обменных констант для ряда симметричных линейных модельных димеров состава $[(NH_3)_5MOM(NH_3)_5]^{4+}$ ($M = Ti, V, Cr, Mn, Fe$). Их геометрии были зафиксированы на единственной известной экспериментально геометрии комплекса $Cr(III)$ [48].

Качественное описание

Общие выражения (11), (12) существенно упрощаются если предположить, что только полностью заполненные орбитали одноатомного мостика O^{2-} дают вклад в процессы виртуального переноса при том, что молекулы считаются симметричными (расстояния $M-O$, состав и геометрия лигандов вокруг каждого ИПМ одинаковы). В этих предположениях произведения (12) подчиняются правилам отбора, которые гарантируют, что суперобмен возможен только между d -АО одной симметрии $\mu = \zeta, \xi, \eta, \epsilon, \theta$ по отношению к локальной группе C_{4v} ($\zeta \equiv b_2; \xi, \eta \equiv e_g; \epsilon \equiv b_1; \theta \equiv a_1$) каждого из $M(NH_3)_5$ -фрагментов. Дополнительно МО лигандов могут быть классифицированы как симметричные или антисимметричные (индексы s и a) по отношению к зеркальной плоскости, проходящей через атом кислорода перпендикулярно оси MOM . Из-за фаз s - и a -МО резо-

Таблица 2. Характерные величины для ряда соединений $[(\text{NH}_3)_5\text{MOM}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$, являющихся μ -оксо М(III) модельными аналогами основного родокомплекса

М	Параметры $10Dq$ в $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, см^{-1} [28]	Параметры МУП, см^{-1}		J_{WG} , см^{-1}			$J_{\text{расч}}$, см^{-1}
		ЭГКП	Ренорм.	[46]	Феноменологич. модель		
					ЭГКП	Ренорм.	
Ti	20200	2360	2360	0	88	88	0
V	19950	4340	3818	-480	-490	-343	-332
Cr	17400	4920	3850	427	733	389	408
Mn	21100	16820	7615	240	6400	786	900
Fe	13700	16915 ⁵	9040	210	1756	356	220

Примечание. Приведены МУП-параметры: e_δ , e_π , e_π , e_π и $e_{\rho\sigma}$ для однократно заполненной d -АО в соединении Ti, V, Cr, Mn и Fe соответственно.

⁵ См. текст.

нансные интегралы между ними и ИПМ A и B удовлетворяют соотношениям:

$$\beta_{\mu s}(A) = \beta_{\mu s}(B) = \beta_{\mu s},$$

$$\beta_{\mu a}(A) = -\beta_{\mu a}(B) = \beta_{\mu a}.$$

Эффективные обменные константы в симметричном линейном МОМ-димере являются суммами элементарных обменных констант $J_{\mu\mu}$, а суммирование по μ идет по всем однократно заполненным орбиталям в d -оболочках

$$J_{AB} = \sum_{\mu} J_{\mu\mu}. \quad (13)$$

Элементарные обменные константы $J_{\mu\mu}$ в свою очередь являются суммами по путям суперобмена, включающим лигандные МО κ и λ подходящей симметрии:

$$J_{\mu\mu} = U(n_A, n_B) \sum_{\kappa\lambda} (-1)^{\kappa+\lambda} [\beta_{\mu\kappa}^2 D^{(1+)}(\kappa)] \times \quad (14)$$

$$\times [\beta_{\mu\lambda}^2 D^{(1+)}(\lambda)] [\mathcal{D}_{A \rightarrow B}^{(0)} + 2D_{\kappa\lambda \rightarrow AB}^{(2+)}],$$

где множитель $(-1)^{\kappa+\lambda}$ определяется симметричными индексами s и a , которые соответственно считаются четным и нечетным. Индексы ИПМ в энергетических знаменателях $D^{(1+)}$ опущены, так как значения энергий равны для одинаковых ИПМ. Введя индивидуальные вклады лигандных МО в кристаллическое поле согласно

$$\Delta_{\mu s} = \beta_{\mu s}^2 D^{(1+)}(\mu s), \quad \Delta_{\mu a} = \beta_{\mu a}^2 D^{(1+)}(\mu a), \quad (15)$$

мы замечаем, что они совпадают с выражениями теории ЭГКП для параметров МУП e_σ и e_π [49].

Результаты расчетов индивидуальных димеров

Ti. В случае модельного соединения Ti единственными однократно заполненными d -АО в каждом из ионов в низшем состоянии кристаллического поля будут состояния ζ -типа. В рамках феноменологической модели элементарный об-

мен $J_{\zeta\zeta}$ предполагается исчезающе малым, так как ζ -АО не перекрываются с АО кислорода. Это, однако, не означает, что перекрывания с лигандными орбиталями (например, порожденными неподеленными парами молекул аммиака) подходящей симметрии невозможны. Наши непосредственные расчеты интегралов перескока между ζ -АО и МО лигандов и применение формул (17) для компонент кристаллического поля дают оценку в 2360 см^{-1} , что совсем не мало. Эта величина представляет собой сумму вкладов от двух почти вырожденных заполненных МО лигандов, имеющих к тому же близкие значения интегралов перескоков с ζ -АО. Вклады в кристаллическое поле можно обозначить как Δ_s и Δ_a , а приведенная выше величина есть их сумма: $\Delta_s + \Delta_a$. Элементарный обмен, однако, появляется как сумма вкладов ММСТ-процессов, включающих заполненные МО разной симметрии в промежуточных ЛМСТ-состояниях. Четыре слагаемых, отвечающих переносам через МО лигандов $\lambda = \kappa = \zeta s, \zeta a$; и $\lambda = \zeta s, \zeta a$; $\kappa = \zeta a, \zeta s$; $\lambda \neq \kappa$ входят с противоположными знаками из-за фазового множителя $(-1)^{\kappa+\lambda}$ в (9). Мы видим, что слагаемые, почти равные по абсолютной величине $\Delta_s \approx \Delta_a$, но имеющие противоположные знаки, входят в сумму так, что элементарный обмен ζ -типа имеет вид:

$$J_{\zeta\zeta} \approx (\Delta_{\zeta s} - \Delta_{\zeta a})^2 / U_{\text{eff}}, \quad (16)$$

где величина

$$U_{\text{eff}}^{-1} = D^{(1+)}(\kappa) + \mathcal{D}_{A \rightarrow B}^{(0)} \quad (17)$$

отождествляется с обратной эффективной энергией состояния ММСТ. Поэтому результат полного суммирования всех возможных слагаемых при помощи нашего программного пакета, приведенный в табл. 2, неудивителен.

V. Димер ванадия (III) представляет собой исключение в ряду рассмотренных димеров. Из-за вырождения однократно заполненного ξ , η -под-

множества d -орбиталей этот случай не покрывается запрограммированной процедурой суммирования вкладов. Тем не менее (полу)количественный анализ возможен, если принять, как в “правиле буравчика”, что обменный параметр, вычисленный программным пакетом, должен быть взят с противоположным знаком. Имея это в виду, мы провели оценки аналогично случаю Ti-димера. Эффективный обмен в случае димера V должен возникнуть как сумма элементарных обменов, отвечающих двум путям суперобмена: через π -орбитали для d -АО ξ и через δ -орбитали для d -АО ζ . Симметричные соображения, использованные для димера Ti, применимы ко всем членам ряда, а потому элементарный обмен $J_{\xi\xi}$ пренебрежимо мал, хотя вклад δ -МО лигандов в расщепление d -оболочки отнюдь не пренебрежим и в этом случае.

Для оценки элементарного обмена по π -суперобменному механизму мы заметим прежде всего, что в рассматриваемой модели только одна орбиталь мостика имеет требуемую симметрию. Согласно нашим расчетам, высшая заполненная π -МО лигандов на 90% состоит из p_{π} -АО мостикового иона O^{2-} . Она симметрична по отношению к плоскости отражения и не имеет антисимметричной пары. Согласно [44, 45, 50] мы сразу получаем элементарный π -обмен:

$$J_{\xi\xi} \approx e_{\pi}^2 / U_{\text{eff}} \quad (18)$$

Одноэлектронный интеграл перескока $\beta_{\xi\pi}(V)$ равен 2.17 эВ, а соответствующие $[D^{(1+)}(O\pi)]^{-1}$ энергии составляют 8.76 эВ (затравочная) и 9.97 эВ (перенормированная кристаллическим полем). Феноменологическое значение эффективного обмена удовлетворительно воспроизводится при использовании затравочных оценок параметров МУП e_{π} . Напротив, используя перенормированные значения, можно хорошо приблизиться к оценкам, полученным при помощи нашего пакета.

Cr. Димер Cr (“родокомплекс”) занимает особое место среди других членов рассмотренного ряда. Это единственное реально существующее соединение, изученное экспериментально. Высшая заполненная π -МО лигандов в соединении Cr на 90% состоит из p_{π} -АО мостикового атома O. Одноэлектронный интеграл перескока $\beta_{\xi\pi}(Cr)$ для относящихся к делу пар d - и мостиковых МО составляет 1.86 эВ. Вследствие локализованного характера высшей заполненной π -МО лиганда только одно состояние подпространства LMCT дает вклад в параметр МУП e_{π} . Соответствующая энергия $[D^{(1+)}(O\pi)]^{-1}$ равна 5.67 эВ. В случае родокомплекса это хорошо вписывается в интервал 5 – 7 эВ, предложенный в [44, 45, 50]. Полученное таким образом значение e_{π} немного превосходит эмпирическое значение 4000 см^{-1} (0.5 эВ), пред-

ложенное в [44, 45, 50]. Используя те же значения энергий в состояниях подпространства LMCT, мы получили сильную переоценку обменного параметра. Наш программный пакет дает, напротив, гораздо более реалистичное значение для родокомплекса. Причина – использование в пакете энергий LMCT-состояний, перенормированных кристаллическим полем, что уменьшает значения параметра e_{π} . Соответственно обменный параметр, полученный при помощи пакета, вполне сравним с известным экспериментальным значением 450 см^{-1} .

Mn. Важной спецификой димера Cr было то, что он был последним в ряду, где только d -АО слабо перекрывающегося октаэдрического t_{2g} -подмножества были заполнены. Начиная с димера Mn, сильно перекрывающиеся (ε - и θ -) d -АО, происходящие из дважды вырожденного e_g подмножества, сильно дестабилизированного эффективным кристаллическим полем, начинают заполняться и таким образом вступают в игру. Тем не менее, аргументы, использованные выше для анализа элементарного обмена $J_{\xi\xi}$, универсальны. Как и прежде, две пары почти вырожденных ε -МО лигандов, лежащих в интервалах энергий от –34.49 до –33.59 эВ и от –11.25 до –11.21 эВ сильно перекрываются с ε - d -АО. Однако, внутри каждой из указанных пар одна из орбиталей симметрична, а другая – антисимметрична по отношению к зеркальной плоскости, пересекающей ось MnOМn. Следовательно, как и в случае ζ -обмена, полная величина элементарного обмена $J_{\varepsilon\varepsilon}$ есть сумма разностей почти равных величин, и на нашем масштабе она пренебрежимо мала. По этой причине только элементарные обмены $J_{\xi\xi} = J_{\eta\eta}$ дают вклад в случае линейного MnOМn-димера. Их величина, полученная с затравочными энергетическими знаменателями, совершенно нереалистична. Значения, получающиеся с использованием перенормированных энергетических знаменателей, как с использованием феноменологических формул, так и из нашего пакета гораздо ближе, но все же еще заметно превышают как результат феноменологической подгонки, так и экспериментальные значения, характерные для линейных MnOМn димеров [51]. Таким образом, вопрос о причинах наблюдаемых различий остается неясным. В настоящее время мы склоняемся к тому, что в случае Mn требуется более тщательная параметризация.

Fe. Наконец мы обратимся к модельному FeOFe-димеру. Эффективный параметр обмена в нем содержит элементарный обмен $J_{\theta\theta}$. По симметрии последний имеет вклады от двух путей суперобмена:

$$J_{\theta\theta} \approx (e_{s\sigma} - e_{p\sigma})^2 / U_{\text{eff}}, \quad (19)$$

одного, включающего σ -орбиталь Op_{σ} , и другого, включающего σ -орбиталь $O\sigma$. Орбитали соответственно являются антисимметричной и симмет-

ричной по отношению к плоскости отражения, но не имеют вырожденной пары противоположной симметрии. Тем не менее, из-за фазового множителя элементарный обмен $J_{\theta\theta}$ выражается как квадрат *разности* соответствующих параметров МУП. Параметр МУП $e_{p\sigma}$, характеризующий силу p_σ -взаимодействия, легко оценивается, так как состоит из единственного вклада ВЗМО димера, на 75% состоящей из Op_σ -АО. Мы оценили величину $e_{p\sigma}$ в 16900 см^{-1} (2.09 эВ) при использовании затравочных значений энергии в LMCT подпространстве. Для s_σ -взаимодействия ситуация менее прозрачна, так как спектральная плотность Os -орбитали распределена между несколькими МО лигандов. При помощи формул [49] можно надежно оценить $e_{s\sigma}$ как сумму вкладов от двух МО, поставляющих соответственно 58 и 10% спектральной плотности Os -орбитали. Оставшаяся плотность распределена между более глуболежащими МО. Две указанные МО вносят соответственно 1200 см^{-1} (высоколежащая!) и 3160 см^{-1} (низколежащая) в полное значение $e_{s\sigma}$, которое составляет 4360 см^{-1} (0.54 эВ). Значение уже знакомого параметра e_π составляет 3150 см^{-1} при использовании затравочных энергий LMCT состояний.

Обменная константа, полученная с использованием затравочных энергий, как и можно было ожидать, совершенно нереалистична. Переход к перенормированным величинам энергетических знаменателей значительно улучшает результат, который тем не менее сильно переоценивает точное значение. На первый взгляд, кажется удивительным, что полное суммирование дает еще лучшую оценку в смысле ее близости к экспериментальным значениям характерным для $FeOFe$ -димеров, которые все попадают в интервал $160\text{--}265 \text{ см}^{-1}$ [50]. Причина в том, что вследствие сильного перекрытия θ -орбиталей многочисленные слагаемые, отвечающие парам МО различной зеркальной симметрии, появляются в процедуре полного суммирования, что уменьшает эффективный обменный параметр в модельной молекуле железосодержащего димера.

Таким образом, продемонстрирована возможность расширения метода эффективного гамильтониана кристаллического поля (ЭГКП), исходно предназначенного для расчета кристаллических полей в моноядерных комплексах переходных металлов, на их полиядерные аналоги и на расчет магнитных взаимодействий между эффективными спинами в их частично заполненных d -оболочках. Эта стимулирующая задача решена, и тем самым точность метода ЭГКП, составлявшая $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$ (необходимая для описания энергий возбуждения отдельных d -оболочек), улучшена до $\sim 100 \text{ см}^{-1}$, т.е. соответствует требуемой для описания энергии реориентации эффективных

спинов. Кроме того мы показали, как использовать метод ЭГКП для расчета сил осцилляторов $d-d$ -переходов.

В настоящем обзоре для нас гораздо важнее было подчеркнуть истоки этого успеха, а фактически успеха всей новой концепции полуэмпиризма в квантовой химии. Выбор формы волновой функции на основе наблюдаемых электронных групп (таких как d -оболочки, π -системы, двухцентровые связи и т.д.), т.е. хромофоров, характерных для целевого класса молекул, составляющий основу нового полуэмпиризма, является формальным выражением понимания физики, которая должна быть воспроизведена квантово-химическими средствами. Такой способ рассуждений (как говаривал ИА: “рисуйте картину крупными мазками”) был чужд для квантовой химии 60-х, когда ИА начинал свою карьеру, но еще более чужд сегодняшнему сообществу, чье привычное мышление лучше всего описывается словами: “Механитис — профессиональное заблуждение тех, кто верит, что ответ математической задачи, которую он не может ни решить, ни даже сформулировать, легко будет найти, если получить доступ к достаточно дорогой вычислительной машине” [52]. ~~В наши дни эта интеллектуальная патология не только рассматривается как “вариант нормы”, но более того, пропагандируется как единственно возможный тип поведения: “нам машина посчитала” — сколько раз мы слышали это... ИА сделал нам прививку от этой болезни и мы всегда будем помнить его уроки: истинный источник нашего успеха.~~

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ: гранты № 10-03-00155 и № 14-03-00867.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мисуркин И.А., Овчинников А.А. // Письма в ЖЭТФ. 1966. Т. 4. № 7. С. 248.
2. Чугреев А.Л., Мисуркин И.А. // Теор. и эксперим. Химия. 1989. Т. 24. № 4. С. 388.
3. Tchougreff A.L., Misurkin I.A. // Chem. Phys. 1989. V. 133. № 1. P. 77.
4. Ziegler T. // Chem. Rev. 1991. V. 91. № 5. P. 651.
5. Darkhovskii M.B., Soudackov A.V., Tchougreff A.L. // Theor Chem Acc. 2005. V. 114. № 1–3. P. 97.
6. Tchougreff A.L., Darkhovskii M.B. In: Recent Advances in the Theory of Chemical and Physical Systems. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers. 2006. P. 451.
7. Clack D.W., Hush N.S., Yandle J.R. // J. Chem Phys. 1972. V. 57. № 8. P. 3503.
8. Bacon A.D., Zerner M.C. // Theor Chem Acc. 1979. V. 53. № 1. P. 21.
9. Böhm M.C., Gleiter R. // Ibid. 1980. V. 57. № 4. P. 315.
10. Böhm M.C., Gleiter R. // Ibid. 1981. V. 59. № 2. P. 127.
11. Böhm M.C. // Ibid. 1981. V. 60. № 3. P. 233.
12. Bethe H. // Ann Phys. 1929. V. 3. № 2. P. 133.

13. Schäffer C.E. In: Jorgensen C.K., Neilands J.B., Nyholm R.S., Reinen D., Williams R.J.P., eds. Structure and Bonding. // Berlin, Heidelberg: Springer, 1968. P. 68.
14. Jorgensen C.K. Absorption spectra and chemical bonding in complexes. // N.Y.: Pergamon Press, 1962. <http://www.sciencedirect.com/science/book/9780080096278>
15. Jorgensen C.K. Modern aspects of ligand field theory. // Amsterdam: North-Holland Publishers, 1971.
16. Soudackov A.V., Tchougreeff A.L., Misurkin I.A. // Theor Chim Acta. 1992. V. 83. № 5–6. P. 389.
17. Судаков А.В., Чугреев А.Л., Мисуркин И.А. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 7. С. 1142.
18. Судаков А.В., Чугреев А.Л., Мисуркин И.А. // Там же. 1994. Т. 68. № 7. С. 1135.
19. Sinitskiy A.V., Darhovskii M.B., Tchougreeff A.L., Misurkin I.A. // Int J Quantum Chem. 2002. V. 88. № 4. P. 370.
20. Токмачев А.М., Чугреев А.Л. // Хим. физика 1999. Т. 18. С. 80.
21. Токмачев А.М. Методы расчета электронной структуры молекулярных систем с локальными группами электронов: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. // М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 2003.
22. Tchougreeff A.L., Soudackov A.V., Misurkin I.A. et al. // Chem Phys. 1995. V. 193. № 1–2. P. 19.
23. Jug K., Iffert R., Schulz J. // Int. J. Quantum. Chem. 1987. V. 32. № 2. P. 265.
24. Li J., Jug K. // J. Comput. Chem. 1992. V. 13. № 1. P. 93.
25. Li J., De Mello P.C., Jug K. // Ibid. 1992. V. 13. № 1. P. 85.
26. Soudackov A.V., Jug K. // Int. J. Quantum. Chem. 1997. V. 62. № 4. P. 403.
27. Ballhausen C.J. Introduction to Ligand Field Theory. N.Y.: McGraw-Hill, 1962. P. 1.
28. Lever A.B.P. Inorganic Electronic Spectroscopy. Amsterdam: Elsevier, 1968. P. 1.
29. Löwdin P.O. Perturbation Theory and Its Application in Quantum Mechanics. N. Y. etc.: John Wiley & Sons, 1965. P. 1.
30. Hirschfelder J.O., Brown W.B., Epstein S.T. // Adv. Quantum Chem. 1964. V. 1. P. 255.
31. Freed K.F., Segal G.A. Semiempirical Methods of Electronic Structure Calculation. Ed by Boston: Springer US, 1977. P. 201.
32. Freed K.F. // Chem Phys. 1974. V. 3. № 3. P. 463.
33. Soudackov A.V., Tchougreeff A.L., Misurkin I.A. // Int. J. Quantum. Chem. 1996. V. 57. № 4. P. 663.
34. Soudackov A.V., Tchougreeff A.L., Misurkin I.A. // Ibid. 1996. V. 58. № 2. P. 161.
35. Darhovskii M.B., Razumov M.G., Pletnev I.V., Tchougreeff A.L. // Ibid. 2002. V. 88. № 5. P. 588.
36. Darkhovskii M.B., Tchougreeff A.L. // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. № 30. P. 6351.
37. Darkhovskii M.B., Pletnev I.V., Tchougreeff A.L. // J. Comput. Chem. 2003. V. 24. № 14. P. 1703.
38. Andreev I.V., Tchougreeff A.L., Kögerler P., Rai R.C. // Inorg. Chem. 2014. P. DOI:10.1021-ic402645g.
39. Suhl H. (ed). Magnetism. // N.Y.: Acad. Press, 1963. P. 25.
40. Anderson P.W. Solid State Physics. Ed. by Amsterdam: F. Seitz, D. Turnbull Elsevier, 1963. P. 99.
41. Ruiz E., Cano J., Alvarez S., Alemany P. // J. Comput. Chem. 1999. V. 20. № 13. P. 1391.
42. Ruiz E. Structure and Bonding. // Berlin, Heidelberg. Springer, 2004. P. 71.
43. Tchougreeff A.L. // arXiv. 2013. V. physics.chem-ph. P. 1301. 1036.
44. Weihe H., Güdel H.U., Toftlund H. // Inorg. Chem. 2000. V. 39. № 7. P. 1351.
45. Weihe H., Güdel H.U. // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. № 12. P. 2870.
46. Weihe H., Güdel H.U. // Inorg. Chem. 1997. V. 36. № 17. P. 3632.
47. Tchougreeff A.L., Dronskowski R. // J. Phys. Chem. A. 2013. V. 117. № 33. P. 7980.
48. Yevitz M., Stanko J.A. // J. Am. Chem. Soc. 1971. V. 93. № 6. P. 1512.
49. Дарховский М.Б., Чугреев А.Л. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 2. С. 360.
50. Weihe H., Güdel H.U. // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. № 28. P. 6539.
51. Mossin S., Weihe H. Structure and Bonding. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2004. P. 173.
52. Koopman B.O. // Oper Research. 1956. V. 4. № 4. P. 422.