

УДК 541.67

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. С. ЦУКЕРБЛАТ, академик АН МССР А. В. АБЛОВ,
В. Ш. АРАНОВ, В. В. ЗЕЛЕНЦОВ

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ КОМПЛЕКСОВ С ТРЕМЯ НЕЭКВИВАЛЕНТНЫМИ ОБМЕННО СВЯЗАННЫМИ ПАРАМАГНИТНЫМИ ИОНАМИ

Обменное взаимодействие ионов металла в координационных соединениях приводит к ряду существенных особенностей в их магнитных и радиоспектроскопических свойствах (1-3). Изучение указанных особенностей может дать ценную информацию о стереохимии и электронной структуре таких соединений. Некоторые общие аспекты проблемы обсуждались в (4), где были рассмотрены в качестве конкретных примеров случаи обменной связи между тремя и четырьмя одинаковыми ионами металла. Двухъядерные комплексы с различными ионами металла исследованы теоретически в (5).

Комплексными соединениями, в которых три парамагнитных иона связаны обменом, являются изоморфные соли $M_3(CH_3COO)_6OCl \cdot 5H_2O$ (6), где $M_3 = Cr_3$ (I), Fe_3 (II). Вайнланд, который впервые описал эти соединения (7-9), сообщил также о получении смешанных соединений Cr_2Fe (III) и $CrFe_2$ (IV). Однако ни способы получения этих соединений, ни их свойства (окраска, изоморфизм) не позволяют сделать вывод о том, происходит действительно замещение атомов Cr на атомы Fe в треугольных комплексах $[M_3O(H_2O)_3(CH_3COO)_6]^+$ или же мы имеем смеси изоморфных хромового и железного комплексов. В связи с этим интересно было выяснить возможности применения магнитохимических методов к исследованию этих соединений.

Для трехъядерных комплексов, построенных из одинаковых ионов с полными спинами (I, II), связанными антиферромагнитным обменом ($I_{ij} < 0$), самым нижним оказывается уровень, соответствующий полному спину $S' = 1/2$. Поэтому магнитный момент μ при очень низких температурах ($T \rightarrow 0$) для комплексов I и II, а также для их смеси принимает одно и то же значение $1,73\mu_B$, хотя кривые $\mu(T)$ при прочих равных условиях отличаются. Отличие это, однако, если и появляется, то при достаточно высоких температурах, когда заселены уровни энергии с большими значениями спина S' . Изучение магнитной восприимчивости $\chi(T)$ -комплексов типа (I + II - III, IV) при высоких температурах, по-видимому, не может служить достаточно надежным средством их идентификации и, в частности, решения вопроса о природе соединений смешанного состава. Для решения такой задачи необходимо построить теорию магнитной восприимчивости комплексов с тремя неэквивалентными спинами. В качестве модели примем гамильтониан изотропного обменного взаимодействия

$$\hat{H} = - \sum_{i,j \neq i} I_{ij} \hat{s}_i \hat{s}_j, \quad (1)$$

где I_{ij} — обменные интегралы (i и j нумеруют парамагнитные ионы), а \hat{s}_i — спиновые операторы. Возможные спиновые состояния S' системы оп-

ределяются разложением прямого произведения представлений $D^{(s_i)}$ группы вращений на неприводимые части

$$D^{(s_1)} \times D^{(s_2)} \times D^{(s_3)} = \sum_{S', \mu} D_{\mu}^{(S')}, \quad (2)$$

где генеалогические символы μ нумеруют повторяющиеся представления. Соответствующие базисные функции $|\mu S' M\rangle$ получают применением известных приемов векторного сложения моментов $(^{10}, ^{11})$. С помощью этих функций диагонализация гамильтониана (1) сводится к решению секулярных уравнений вида

$$\langle \mu_k S' M' | \hat{H} | \mu_l S' M' \rangle - E(S') \delta_{kl} = 0 \quad (3)$$

порядок которых равен числу повторяющихся представлений в разложении (2).

Опуская подробности громоздких вычислений, мы приводим ниже результаты для частного случая $I_{21} = I_1, I_{13} = I_{23} = I_2$, в котором матрицы (3) диагонализуются точно без применения вычислительных машин*. Мы считаем также, что $g\beta H \ll I$ (g — фактор Ланде, β — магнетон Бора, H — магнитное поле. Введем также обозначение $\chi_1 = I_1/kT, \chi_2 = I_2/kT$. Рассмотрим 3 случая, в которых важные для приложений качественные особенности четко выявляются.

A. $s_1 = s_2 = 3/2, s_3 = 2$.

* Указанный частный случай можно рассмотреть и с помощью более простой методики, предложенной Камбе $(^{12})$, однако, имея в виду применение теории к более сложным случаям, мы исходим из общей постановки задачи $(^4)$.

Таблица 1

Собственные значения гамильтониана обменного взаимодействия

A	S' $E_{\mu}(S')$	0	1	1	1	2	2	2	2	3	3	3	3
	$s_1 = s_2 = 3/2, s_3 = 2$	0	$3I_2 - 2I_1$	I_2	$3I_1 - 2I_2$	$6I_2 - 3I_1$	$5I_2 - 2I_1$	$5I_2 - 2I_1$	$3I_2$	$8I_2 - 2I_1$	$8I_2 - 2I_1$	$8I_2 - 2I_1$	$6I_2$
A	S' $E_{\mu}(S')$	3	4	4	5								
	(продолжение)	$3I_1 + 3I_2$	$3I_1 + 7I_2$	$4I_2$	$3I_1 + 4I_2$								
B	S' $E_{\mu}(S')$	$1/2$	$1/2$	$3/2$	$3/2$	$3/2$	$3/2$	$3/2$	$3/2$	$3/2$	$3/2$	$3/2$	$3/2$
	$s_1 = s_2 = 3/2, s_3 = 3/2$	$3I_2 - 3I_1$	0	$13/2 I_2 - 5I_1$	$9/2 I_2$	$9/2 I_2$	$10I_2 - 6I_1$	$9I_2 - 5I_1$	$9I_2 - 5I_1$	$7I_2 - 3I_1$	$7I_2 - 3I_1$	$4I_2$	$23/2 I_2 - 5I_1$
B	S' $E_{\mu}(S')$	$7/2$	$7/2$	$9/2$	$9/2$	$11/2$							
	(продолжение)	$21/2 I_2 - 3I_1$	$15/2 I_2$	$45I_2 - 3I_1$	$42I_2$	$35/2 I_2$							
B	S' $E_{\mu}(S')$	$1/2$	$1/2$	$3/2$	$3/2$	$3/2$	$3/2$	$3/2$	$3/2$	$3/2$	$3/2$	$3/2$	$3/2$
	$s_1 = s_2 = 3/2, s_3 = 3/2$	0	$2I_1 - 2I_2$	$9/2 I_2 - I_1$	$9/2 I_2$	$2I_1 - 1/2 I_2$	$5I_1 - 7/2 I_2$	$4I_2$	$4I_2$	$2I_1 + 2I_2$	$5I_1 - I_2$	$5I_1 - I_2$	$9I_1 - 5I_2$
B	S' $E_{\mu}(S')$	$7/2$	$7/2$	$7/2$	$7/2$	$9/2$	$9/2$	$9/2$	$9/2$	$11/2$	$11/2$	$11/2$	$13/2$
	(продолжение)	$2I_1 + 11/2 I_2$	$5I_1 + 9/2 I_2$	$9I_1 - 9/2 I_2$	$44I_1 - 13/2 I_2$	$5I_1 + 7I_2$	$9I_1 + 3I_2$	$46I_1 - 2I_2$	$9I_1 + 17/2 I_2$	$44I_1 + 7/2 I_2$	$44I_1 + 7/2 I_2$	$44I_1 + 10I_2$	

$$D^{(3/2)} \times D^{(3/2)} \times D^{(2)} = D^{(0)} + 3D^{(4)} + 4D^{(2)} + 3D^{(3)} + 2D^{(4)} + D^{(5)}. \quad (4)$$

Спиновые уровни $E(S')$ приведены в табл. 1.

$$\chi(T) = \frac{2Ng^2\beta^2}{kT} \frac{1}{\Delta} [55e^{-3x_1-12x_2} + 30(e^{-10x_2} + e^{-3x_1-7x_2}) + 14(e^{-8x_2-2x_1} + e^{-6x_2} + e^{-3x_1-3x_2}) + 5(e^{-6x_2-3x_1} + e^{-5x_2+2x_1} + e^{-3x_2} + e^{-3x_1}) + e^{-3x_2+2x_1} + e^{-x_2} + e^{-3x_1+2x_2}], \quad (5)$$

$$\Delta = 11e^{-3x_1-12x_2} + 9(e^{-x_2} + e^{-3x_1-7x_2}) + 7(e^{-8x_2+2x_1} + 6e^{-6x_2} + e^{-2x_1-3x_2}) + 5(e^{-6x_2+3x_1} + e^{-5x_2+2x_1} + e^{-3x_2} + e^{-3x_1}) + 3(e^{-x_2+2x_1} + e^{-x_2} + e^{-3x_1+2x_2}) + 1. \quad (6)$$

$$\text{Б. } s_1 = s_2 = 3/2, \quad s_3 = 5/2.$$

$$D^{(3/2)} \times D^{(3/2)} \times D^{(5/2)} = 2D^{(1/2)} + 3D^{(3/2)} + 4D^{(5/2)} + 3D^{(7/2)} + 2D^{(9/2)} + D^{(11/2)}. \quad (7)$$

$$\chi(T) = \frac{1Ng^2\beta^2}{4kT} \frac{1}{\Delta} [286e^{-35/2x_2} + 165(e^{-15x_2+3x_1} + e^{-12x_2}) + 84(e^{-25/2x_2+5x_1} - e^{-21/2x_2+3x_1} + e^{-18/2x_2}) + 35(e^{-10x_2+6x_1} + e^{-9x_2+5x_1} + e^{-7x_2+3x_1} + e^{-4x_2}) + 10(e^{-13/2x_2+5x_1} + e^{-9/2x_2+3x_1} + e^{-3/2x_1}) + e^{-3x_2+3x_1} + 1]. \quad (8)$$

$$\Delta = 6e^{-35/2x_2} + 5(e^{-15x_2+3x_1} + e^{-12x_2}) + 4(e^{-25/2x_2+5x_1} - e^{-21/2x_2+3x_1} + e^{-18/2x_2}) + 3(e^{-10x_2+6x_1} + e^{-9x_2+5x_1} + e^{-9x_2+5x_1} + e^{-7x_2+3x_1} + e^{-4x_2}) + 2(e^{-13/2x_2+5x_1} + e^{-9/2x_2+3x_1} + e^{-3/2x_1}) + e^{-3x_2+3x_1} + 1. \quad (9)$$

$$\text{В. } s_1 = s_2 = 5/2, \quad s_3 = 3/2.$$

$$D^{(5/2)} \times D^{(5/2)} \times D^{(3/2)} = 2D^{(1/2)} + 4D^{(3/2)} + 4D^{(5/2)} + 4D^{(7/2)} + 3D^{(9/2)} + 2D^{(11/2)} + D^{(13/2)}. \quad (10)$$

$$\chi(T) = \frac{Ng^2\beta^2}{4kT} \frac{1}{\Delta} [485e^{-14x_1-10x_2} + 286(e^{-14x_1-7/2x_2} + e^{-9x_1-17/2x_2}) + 165(e^{-14x_1+2x_2} + e^{-9x_1-3x_2} + e^{-5x_1-7x_2}) + 84(e^{-14x_1+13/2x_2} + e^{-9x_1+3/2x_2} + e^{-5x_1-5/2x_2} + e^{-2x_1-11/2x_2}) + 35(e^{-9x_1+5x_2} + e^{-5x_1+x_2} + e^{-2x_1-2x_2} + e^{-4x_2}) + 10(e^{-5x_1+7/2x_2} + e^{-2x_1+1/2x_2} + e^{-3/2x_2} + e^{-5/2x_2+x_1}) + e^{-2x_1+2x_2} + 1]. \quad (11)$$

$$\Delta = 7e^{-14x_1-10x_2} + 6(e^{-14x_1-7/2x_2} + e^{-9x_1-17/2x_2}) + 5(e^{-14x_1+2x_2} + e^{-9x_1-3x_2} + e^{-5x_1-7x_2}) + 4e^{-14x_1+13/2x_2} + e^{-9x_1+3/2x_2} + e^{-5x_1-5/2x_2} + e^{-2x_1-11/2x_2} + 3(e^{-9x_1+5x_2} + e^{-5x_1+x_2} + e^{-2x_1-2x_2} + e^{-4x_2}) + 2(e^{-5x_1+7/2x_2} + e^{-2x_1+1/2x_2} + e^{-3/2x_2} + e^{-5/2x_2+x_1}) + e^{-2x_1+2x_2} + 1. \quad (12)$$

Полученные формулы позволяют в принципе провести анализ экспериментальных данных. Температурные кривые магнитного момента $\mu(T)$ для некоторых значений параметров I_1 и I_2 приведены на рис. 1. Важнейшая особенность температурного поведения магнитного момента состоит в том, что при $T \rightarrow 0$ $\mu(T)$ не всегда стремится к 1,73 μ_B , причем предел $\mu(0)$ зависит от соотношения между обменными интегралами I_1 и I_2 и соответствует эффективному спину $S' \geq 1/2$. Отмеченное обстоятельство представляется нам важным для приложений теории. Поэтому мы остано-

вмися более подробно на сравнении полученных результатов со случаем трех одинаковых ионов с полужелыми спинами. В последнем случае, если $I_{ij} = I$ как уже было отмечено ранее (⁴), все уровни энергии $E_\mu(S')$ с одинаковыми спинами S' «слипаются», а нижней оказывается группа уровней $E_\mu(1/2)$. Если ионы одинаковы, но I_{ij} различны (например, когда три атома М расположены в вершинах неправильного треугольника) вырождение по генеалогическому квантовому числу μ снимается (⁴), однако при любом соотношении между обменными интегралами I_{ij} антиферромагнитный обмен приводит к тому, что основным оказывается один из уровней $E_\mu(1/2)$, так, что $\mu(0) = 1,73 \mu_B$.

Новый качественный эффект, к которому приводит замещение одного из трех одинаковых ионов с полужелыми спинами ионом с другим спином (также полужелым), состоит в неполной компенсации магнитного момента. Когда не все ионы одинаковы, даже полностью антиферромагнитный обмен (все $I_{ij} < 0$) может привести к тому, что основным оказывается уровень со спином $S' > 1/2$. Так, например, в случае В ($s_1 = s_2 = 3/2, s_3 = 5/2$) при $|I_2| < |I_1|$ нижайшим будет уровень $E(1/2)$ и $\mu(0) = 1,73 \mu_B$, при $|I_1| > 7/4 |I_2|$ основной уровень — $E(3/2)$ и $\mu(0) = \sqrt{15} \mu_B$. В случае С ($s_1 = s_2 = 5/2, s_3 = 3/2$) при $|I_2| > |I_1|$ основное состояние $E(1/2)$, если $|I_2| < 2/5 |I_1|$ основной уровень $E(3/2)$. В некоторых случаях возможно слипание уровней с различными S' , что приводит к промежуточным значениям магнитного момента. Остальные неравенства можно установить, пользуясь табл. 1. Таким образом, можно надеяться, что результаты измерения магнитной восприимчивости окажутся полезными для изучения структуры комплексов с тремя парамагнитными ионами.

Авторы благодарны проф. Ю. Е. Перлину за обсуждение работы и ряд ценных замечаний.

Институт химии
Академии наук МССР
Кишинев

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. H. Van-Vleck, Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford, 1932. ² B. Bleaney, K. D. Bowers, Proc. Roy. Soc., A 214, 451 (1952). ³ A. Earnshaw, B. N. Figgis, J. Lewis, J. Chem. Soc. A, 1966, 1656. ⁴ B. S. Tsukerblat, A. V. Ablov, Intern. Symposium on the Theory of Electronic Shells of Atoms and Molecules, Vilnius, Summaries of Papers, 1969. ⁵ W. Wojciechowski, Inorg. Chem. Acta, 1, 319, 324, 329 (1967). ⁶ B. N. Figgis, G. B. Robertson, Nature (London), 205, № 4972, 694 (1965). ⁷ R. F. Weinland, Ber., 41, 3236 (1908). ⁸ R. F. Weinland, P. Dinkelacker, Ber., 42, 2997 (1909). ⁹ R. F. Weinland, E. Gussmann, Ber., 42, 3881 (1909). ¹⁰ Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, М., 1963. ¹¹ И. И. Собельман, Введение в теорию атомных спектров, М., 1963. ¹² K. K a m b e, J. Phys. Soc. Japan, 5, 48 (1950).

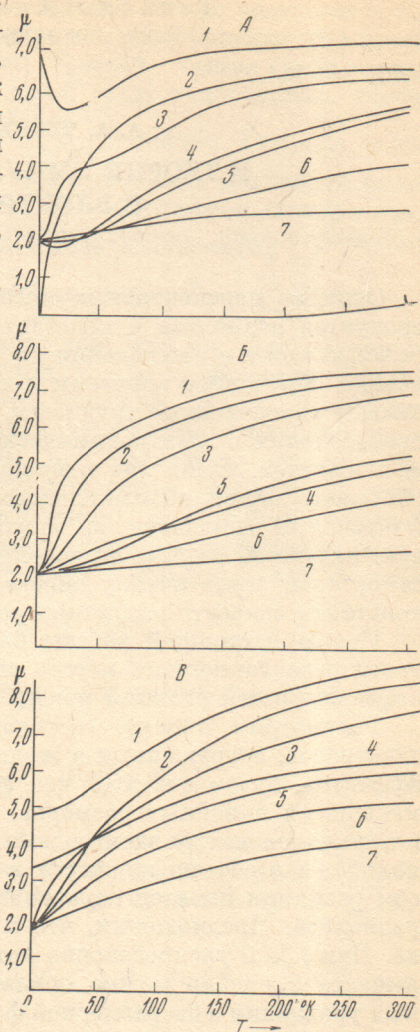


Рис. 1. Температурные зависимости магнитного момента μ (в единицах μ_B) для случаев А, Б, В

	1	2	3	4	5	6	7
I_2 / I_1	0	10	10	20	30	50	100
I_1 / I_2	10	10	20	50	50	100	200

Поступило
24 VI 1970