

Б. С. ЦУКЕРБЛАТ, М. И. БЕЛИНСКИЙ, академик АН МССР А. В. АБЛОВ

МАГНИТНЫЕ МОМЕНТЫ ТРИМЕРНЫХ КЛАСТЕРОВ
С НЕЭКВИВАЛЕНТНЫМИ ИОНАМИ МЕТАЛЛА

Изучение магнитных свойств кластеров может дать ценные сведения об их электронной структуре и стереохимии⁽¹⁻⁴⁾. Характерные особенности комплексных соединений, в которых три парамагнитных иона связаны обменом, рассмотрены в работах⁽⁴⁻⁶⁾. Было показано, в частности, что изучение магнитных моментов может послужить инструментом идентификации смешанных изомерных солей типа $M_3(CH_3COO)_6OCl \cdot 5H_2O$ ^(6, 7), где $M_3 = Cr_3, Fe_3, Cr_2Fe, CrFe_2$. Теоретический анализ магнитной восприимчивости тримерных кластеров в работах^(4, 5) основан на предположении, что все три иона являются эквивалентными или эквивалентными являются два из них. Мы будем исходить из наиболее общей постановки задачи, в которой не вводится никаких ограничений на значения обменных интегралов и парамагнитные ионы предполагаются различными. Трудности в расчете магнитных свойств такого рода моделей отмечались в^(3, 4). Ниже развит удобный метод расчета спиновых энергетических уровней применительно к обменносвязанным кластерам.

В качестве модели примем гамильтониан изотропного обменного взаимодействия

$$\hat{H} = - \sum_{i,j \neq 1} J_{ij} \hat{s}_i \hat{s}_j \equiv - [J_3 (\hat{s}_1 \hat{s}_2) + J_2 (\hat{s}_1 \hat{s}_3) + J_1 (\hat{s}_2 \hat{s}_3)] \quad (1)$$

в системе с тремя произвольными спинами s_1, s_2, s_3 . Возможные спиновые состояния S всей системы определяются разложением прямого произведения представлений $D^{(s_i)}$ группы вращений на неприводимые представления

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

где ν нумеруют повторяющиеся представления. Диагонализация гамильтониана (1) сводится к решению секулярных уравнений вида

$$\| \langle \nu_k S M | \hat{H} | \nu_l S M \rangle - E(S) \delta_{kl} \| = 0, \quad (3)$$

порядок которых равен числу повторяющихся представлений в разложении (2). Для расчета матрицы (3) воспользуемся методами тензорной алгебры⁽⁸⁻¹²⁾, которые позволяют получить (3), не прибегая к непосредственному расчету волновых функций многочастичной системы. Волновые функции системы будем характеризовать помимо полного спина S схемой связи моментов $\psi(s_i s_j [s_{ij}] s_k S M)$. Матричный элемент оператора $\hat{s}_i \hat{s}_j$ удобно вычислять в схеме сложения моментов $s_i s_j [s_{ij}] s_k$:

$$\langle s_i s_j [s_{ij}] s_k S M | J_k (\hat{s}_i \hat{s}_j) | s_i s_j [s_{ij}] s_k S M \rangle = (-1)^{2(s_{ij}-s_k+M)} \delta_{s_{ij} s_{ij}} \cdot \frac{1}{2} J_k [s_{ij} (s_{ij} + 1) - s_i (s_i + 1) - s_j (s_j + 1)]. \quad (4)$$

Для вычисления матричных элементов остальных членов $\hat{s}_i \hat{s}_k$ гамильтониана (1) следует перейти к схеме сложения моментов $s_i s_k [s_{ik}] s_j$ с помощью унитарного преобразования

$$\psi(s_i s_j [s_{ij}] s_k S M) = \sum_{s_{ik}} \langle s_i s_j [s_{ij}] s_k S | s_i s_k [s_{ik}] s_j S \rangle \psi(s_i s_k [s_{ik}] s_j S M), \quad (5)$$

где матрица преобразования выражается через 6j-символы

$$\langle s_i s_j [s_{ij}] s_k S | s_i s_k [s_{ik}] s_j S \rangle = \frac{(-1)^{s_j+s_k+s_{ik}+s_{ij}}}{\sqrt{(2s_{ij}+1)(2s_{ik}+1)}} \left\{ \begin{matrix} s_j & s_i & s_{ij} \\ s_k & S & s_{ik} \end{matrix} \right\}. \quad (6)$$

С помощью (5), (6) матричные элементы оператора (1) сводятся к выражениям типа (4), что позволяет записать их в общем виде:

$$\begin{aligned}
& \langle s_i s_j [s_{ij}] s_k SM | \hat{H} | s_i s_j [s'_{ij}] s_k SM \rangle = \frac{1}{2} \left\{ (-1)^{2(s_{ij}-s_k+M)} \delta_{ij}^{s'_{ij}} J_k \times \right. \\
& \times [s_{ij}(s_{ij}+1) - s_i(s_i+1) - s_j(s_j+1)] + \sqrt{(2s_{ij}+1)(2s'_{ij}+1)} \times \\
& \times \left(J_j \sum_{s_{ik}} (-1)^{2(s_k+M)+s_{ij}+s'_{ij}} (2s_{ik}+1) \begin{Bmatrix} s_j & s_i & s_{ij} \\ s_k & S & s_{ik} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} s_i & s_j & s'_{ij} \\ s_k & S & s_{ik} \end{Bmatrix} \right) \times \\
& \times [s_{ik}(s_{ik}+1) - s_i(s_i+1) - s_k(s_k+1)] + J_i \sum_{s_{jk}} (-1)^{2(s_{jk}+M)} (2s_{jk}+1) \times \\
& \times \left. \begin{Bmatrix} s_i & s_j & s_{ij} \\ s_k & S & s_{jk} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} s_i & s_j & s'_{ij} \\ s_k & S & s_{jk} \end{Bmatrix} [s_{jk}(s_{jk}+1) - s_j(s_j+1) - s_k(s_k+1)] \right\}. \quad (7)
\end{aligned}$$

Формула (7) не содержит ограничивающих предположений о величинах обменных интегралов, между тем как существующие теоретические расчеты выполнены в различных частных предположениях, когда можно использовать метод Камбе⁽¹²⁾ (см. (3, 4)).

В качестве иллюстрации рассмотрим случаи

$$\begin{aligned}
& s_1 = 1/2, s_2 = 3/2, s_3 = 5/2; \\
& D^{(5/2)} \times D^{(3/2)} \times D^{(1/2)} = D^{(5/2)} + 2D^{(3/2)} + 2D^{(1/2)} + 2D^{(1/2)} + D^{(1/2)}. \quad (8)
\end{aligned}$$

Решение уравнений (3) с помощью (7) дает схему спиновых уровней:

$$\begin{aligned}
& E^{(9/2)} = -1/4(3J_3 + 5J_2 + 15J_1); \\
& E_{\pm}^{(7/2)} = 1/4(J_3 + J_2 + 7J_1 \pm \\
& \pm 2\sqrt{4J_3^2 + 9J_2^2 + 16J_1^2 + 3J_3J_2 - 11J_3J_1 - 21J_2J_1}); \\
& E_{\pm}^{(5/2)} = 1/4(J_3 + J_2 - 7J_1 \pm 2\sqrt{4J_3^2 + 9J_2^2 + 9J_1^2 - 4J_3J_2 - 4J_3J_1 - 14J_2J_1}); \\
& E_{\pm}^{(3/2)} = 1/4(J_3 + J_2 - 17J_1 \pm 2\sqrt{4J_3^2 + 9J_2^2 + 4J_1^2 - 9J_3J_2 + J_3J_1 - 9J_2J_1}); \\
& E^{(1/2)} = -1/4(3J_3 - 7J_2 - 21J_1).
\end{aligned} \quad (9)$$

Спиновые уровни являются функциями трех параметров J_1, J_2, J_3 , а их взаимное расположение и, в частности, спин нижайшего уровня, которые оказываются существенными для низкотемпературного предела магнитного момента, зависят от параметров $\alpha = J_h/J_i, \beta = J_j/J_i$. Поэтому их можно представить в виде поверхности $\epsilon_{\pm} = \epsilon_{\pm}(\alpha, \beta)$, где $\epsilon_{\pm} = E_{\pm}/J_i$, которую мы, следуя (3), будем называть корреляционной спиновой диаграммой и которая в отличие от (3) является сложной поверхностью. Наглядную интерпретацию допускают различные сечения этой поверхности плоскостями, параллельными координатным плоскостям $\epsilon\alpha, \epsilon\beta$. В случае линейной цепочки, когда можно считать обменный интеграл, связывающий концевые атомы, равным нулю, корреляционная диаграмма получается сечением поверхности $\epsilon(\alpha, \beta)$ плоскостью $\epsilon\alpha$ или $\epsilon\beta$ в зависимости от способа размыкания цепочки. Возможны три способа размыкания цепочки из трех различных атомов:

- 1) s_1 в центре, $J_1 = 0, \epsilon_{\pm} = E_{\pm}/J_2, \alpha = J_3/J_2, \beta = 0$;
- 2) s_2 в центре, $J_2 = 0, \epsilon_{\pm} = E_{\pm}/J_3, \alpha = J_1/J_3, \beta = 0$;
- 3) s_3 в центре, $J_3 = 0, \epsilon_{\pm} = E_{\pm}/J_2, \beta = J_1/J_2, \alpha = 0$.

Корреляционные диаграммы для этих трех случаев даны на рис. 1 а - в соответственно. Семейство сечений поверхности $\epsilon(\alpha, \beta)$ вертикальными плоскостями, параллельными координатным, описывает общий случай картины спиновых уровней в треугольном кластере при любом заданном соотношении между обменными интегралами. Так, например, плоскость $\beta = \text{const}$ описывает спиновые уровни в треугольном кластере как функцию от $\alpha = J_h/J_j$. В качестве примера на рис. 1г приведена корреляцион-

ная диаграмма для треугольного кластера с $\beta = 5$. Информацию о структуре кластера можно в принципе получить, совмещая подбором параметров J_i теоретическую кривую $\mu(T)$, которая может иметь необычный харак-

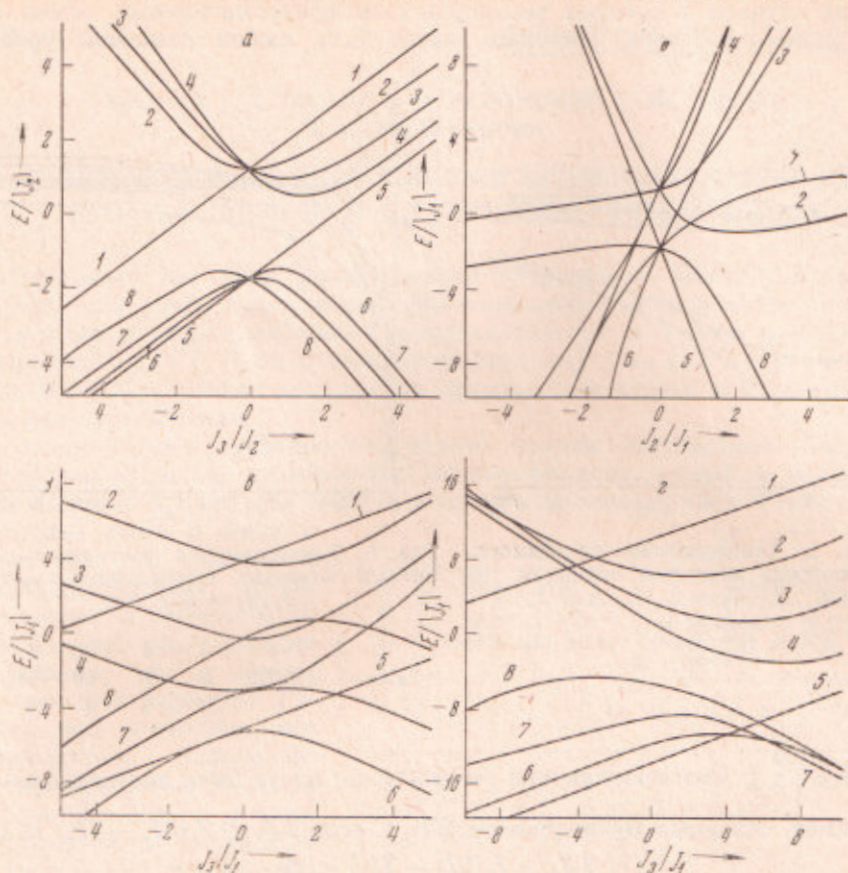


Рис. 1. Корреляционные спиновые диаграммы тримерных кластеров для поверхностей: 1 — $\epsilon_+(\frac{9}{2})$, 2 — $\epsilon_+(\frac{7}{2})$; 3 — $\epsilon_+(\frac{5}{2})$, 4 — $\epsilon_+(\frac{3}{2})$; 5 — $\epsilon_+(\frac{1}{2})$; 6 — $\epsilon_-(\frac{3}{2})$; 7 — $\epsilon_-(\frac{5}{2})$; 8 — $\epsilon_-(\frac{7}{2})$.

тер ввиду множества пересечений между поверхностями спиновых уровней при изменении параметров α , β с экспериментальной. Такой путь требует трудоемких численных расчетов по подбору параметров и осложняется тем, что формулы с тремя параметрами обладают большой аппроксимирующей гибкостью. Более характерным свойством кластера может оказаться низкотемпературное поведение магнитного момента, по которому, как мы сейчас покажем, в ряде случаев можно сделать однозначные выводы о структуре кластера (сравните с выводами работы (6)).

Из корреляционных диаграмм можно сделать следующие выводы.

1. $J_1 = 0$. Основным является уровень $E_-(\frac{7}{2})$ при антиферромагнитном обмене $J_i < 0$, $J_k < 0$; основным является состояние $E(\frac{1}{2})$ при частичном ферромагнитном обмене $J_k > 0$, $J_i < 0$.
2. $J_2 = 0$. Основным всегда является уровень $E_-(\frac{3}{2})$.
3. $J_3 = 0$. Основным является уровень $E(\frac{1}{2})$ при антиферромагнитном обмене, $E_-(\frac{3}{2})$ — при частично ферромагнитном обмене.

Если магнитный момент μ при $T=0$ не соответствует ни одному из перечисленных значений S , можно сделать однозначный вывод о треугольной структуре кластера.

Для случаев, в которых реализуется антиферромагнитный обмен для треугольного кластера, основным может быть любой спиновый уровень

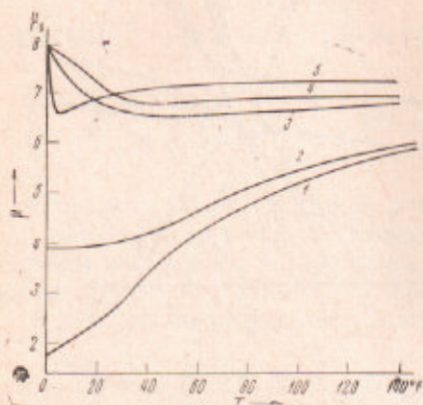


Рис. 2. Температурная зависимость магнитных моментов линейных цепочек: 1 — $J_2 = 0$, $J_2/J_1 = 1$; 2 — $J_2 = 0$, $J_3/J_1 = 1$; 3 — $J_2 = 0$, $J_3/J_1 = 4$ (3); 4 (4); 0,0001 (5). Все $J_i > 0$

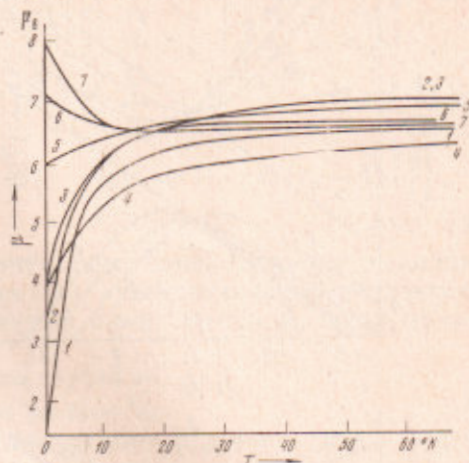


Рис. 3. Температурная зависимость магнитных моментов треугольного кластера. $J_2/J_1 = 5$, $J_1 < 0$

	1	2	3	4	5	6	7
J_3/J_1	1	4,375	5	5	10	50	100
$-J_1/k$	1	1	1	5	1	1	1

кроме $E(\frac{9}{2})$. Соответствующие соотношения могут быть получены из (9).

Например, основным будет уровень $E(\frac{1}{2})$, если $J_2J_3 + J_1(3J_2 - 7J_3) < 0$.

$$J_2J_3 + J_1(3J_2 - 7J_3) < 0.$$

Некоторые случаи $\mu(T)$ показаны на рис. 2, 3.

Таким образом, магнитохимические методы и в особенности низкотемпературные измерения магнитного момента могут оказаться весьма полезными для исследования структуры кластеров.

Отметим также, что для линейных цепочек невозможно «слипание» основного состояния с вышележащими, т. е. невозможны промежуточные значения низкотемпературного предела μ . Для треугольного кластера такое «слипание» может иметь место и, следовательно, возможно промежуточное значение магнитного момента при низких температурах.

Институт химии
Академии наук МССР
Кишинев

Поступило
29 XII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. N. Van-Vleck, Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford, N. Y., 1932. ² V. B. Bleaney, K. D. Bowers, Proc. Roy. Soc., 214A, 451 (1952). ³ P. J. Мартин, Взаимодействие металл — металл в парамагнитных кластерах, В сборн. Физические методы исследования и свойства неорганических соединений, М., 1970, стр. 293. ⁴ E. Sinn, Coord. Chem. Rev., 5, 313 (1970). ⁵ B. S. Tsukerblat A. V. Ablov, Intern. Symp. on Theory of Electronic Shells of Atoms and Molecules, Vilnius, Summaries of Papers, 1969, p. 46. ⁶ Б. С. Цукерблат, А. В. Аблов и др., ДАН, 195, № 3, 646 (1970). ⁷ R. F. Weinland, Ber., 41, 3236 (1908). ⁸ Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, М., 1963. ⁹ А. Эдмонс, Угловые моменты в квантовой механике, В сборн. Деформация атомных ядер, ИЛ, 1958. ¹⁰ И. И. Собельман, Введение в теорию атомных спектров, М., 1963. ¹¹ А. П. Юцис, И. Б. Левинсон, В. В. Ванagas, Математический аппарат теории момента количества движения, Вильнюс, 1960. ¹² K. M. S. Saxena, G. Malli, Canad. J. Phys., 47, 1829, 1885, 2487, 2805 (1969). ¹³ K. Kambe, J. Phys. Soc. Japan, 5, 48 (1950).