

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

ОБМЕННЫЕ МУЛЬТИПЛЕТЫ МНОГОЯДЕРНЫХ КЛАСТЕРОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Адекватная интерпретация ряда экспериментальных данных ⁽¹⁾ по магнитным и термодинамическим свойствам многоядерных кластеров, как показано в работах ^(2, 3), требует выхода за рамки модели Гайзенберга — Дирака — Ван Флека (ГДВФ). Физической причиной необходимости уточнения модели ГДВФ является наличие орбитальной компоненты магнетизма, возникающей в симметричной системе обменносвязанных ионов даже в тех случаях, когда их индивидуальные орбитальные моменты полностью заморожены кристаллическим полем локального окружения. Развивые соображения являются общими для всех симметричных обменных кластеров и должны быть приняты во внимание при анализе их физических свойств.

Поэтому в настоящей работе исследуются орбитально-спиновые состояния широкого круга описанных в настоящее время многоядерных кластеров переходных металлов. Рассмотрим в качестве примера классификацию разрешенных термов тетраэдрического тетрамера $\text{Co}_4\text{O}[(\text{CH}_3)_3\text{OSO}_2]_6$ ⁽¹⁾. Точечная группа симметрии T_d изоморфна группе перестановок π_4 , что позволяет установить взаимно однозначное соответствие между их неприводимыми представлениями, т. е. между орбитальной и спиновой частью полной волновой функции. Разрешенные значения спина определяются разложением

$$D^{(3/2)} \otimes D^{(3/2)} \otimes D^{(3/2)} \otimes D^{(3/2)} = 4D^{(0)} + 9D^{(1)} + 11D^{(2)} + \\ + 10D^{(3)} + 6D^{(4)} + 3D^{(5)} + D^{(6)}.$$

Представления спиновых функций $[\lambda]_{\text{спин}}$, однозначно связанные со значением полного спина S , для группы π_4 имеют вид $[1^4]$, $[4]$, $[2^2]$, $[21^2]$, $[31]$. Соответствующие координатные схемы Юнга $[4]$, $[1^4]$, $[2^2]$, $[31]$, $[21^2]$ отвечают следующим неприводимым представлениям группы T_d : A_2 , A_1 , E , T_2 , T_1 . Воспользовавшись таблицами ⁽⁴⁾ редукции $U_{3S+1}^{[2]}$ на группе R_3 получаем соответствие между спиновыми мультиплетами схемы ГДВФ и орбитально-спиновыми состояниями кластера

$$4D^{(0)} = {}^1A_1 + {}^1A_2 + {}^1E; \quad 9D^{(1)} = 2^3T_1 + 3T_2; \quad 11D^{(2)} = {}^5A_2 + 2^5E + \\ + {}^5T_1 + {}^5T_2;$$

$$10D^{(3)} = {}^7A_2 + 2^7T_1 + {}^7T_2; \quad 6D^{(4)} = {}^9A_2 + {}^9E + {}^9T_1;$$

$$3D^{(5)} = {}^{11}T_1; \quad D^{(6)} = {}^{13}A_2.$$

Результаты аналогичного исследования для всех рассмотренных систем собраны в табл. 1 и 2*. Приведенные данные содержат следующую информацию, необходимую для исследования физических свойств кластеров.

* Общая теория классификации разрешенных состояний многоэлектронных систем развита Капланом и Родимовой ⁽⁴⁾ и Черепановым и Щетковым ⁽⁵⁾.

Тримерные кластеры

Симметрия и структура	Кластер	Соединение	Орбитально-спиновые мультиплеты
C_{2v} равнобедренный треугольник	$CuCuCu$ $s_1 = 1/2$, $s_2 = 1/2$, $s_3 = 1/2$	$(CuES)_2Cu(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ ⁽¹⁴⁾ $(CuES)_2Ni(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ ⁽¹⁴⁾	2A_1 , 2B_2 ; 4B_2 1B_2 ; 3A_1 , 3B_2 ; 5B_2
	$CuNiCu$ $s_1 = 1/2$, $s_2 = 1$, $s_3 = 1/2$		
	$CrFeCr$ $s_1 = 3/2$, $s_2 = 5/2$, $s_3 = 3/2$	$[Cr_2FeO(CH_3COO)_6(H_2O)_3]^+$ ⁽¹⁾	2A_1 , 2B_2 ; 4A_1 , ${}^2{}^4B_2$; ${}^2{}^6A_1$; ${}^2{}^6B_2$; ${}^2{}^8A_1$, ${}^2{}^8B_2$; ${}^{10}A_1$, ${}^{10}B_2$; ${}^{12}B_2$
	$FeCrFe$ $s_1 = 5/2$, $s_2 = 3/2$, $s_3 = 5/2$	$[CrFe_2O(CH_3COO)_6(H_2O)_3]^+$ ⁽¹⁾	2A_1 , 2B_2 ; ${}^2{}^4A_1$, ${}^2{}^4B_2$; ${}^2{}^6A_1$, ${}^2{}^6B_2$; ${}^2{}^8A_1$, ${}^2{}^8B_2$; ${}^{10}A_1$, ${}^{2}{}^{10}B_2$; ${}^{12}A_1$, ${}^{12}B_2$; ${}^{14}B_2$
D_3 равносторонний треугольник	$(Cu^{2+})_3$ $s = 1/2$	$[Cu_3(C_6H_5N_2O)_3OH]SO_4$, $16 \cdot 3H_2O$ ⁽¹⁹⁾	2E ; 4A_2
	$(V^{4+})_3$ $s = 1/2$	$Na_6(VO)_3(P_2O_7)_3 \cdot 18H_2O$ ^(16, 17)	
	$(Ni)_3$ $s = 1$	$(\pi-C_5H_5)_3Ni_3(CO)_2$ ⁽¹⁸⁾	1A_1 ; 3A_2 , 3E ; 5E ; 7A_2
	$(Cr^{3+})_3$ $s = 3/2$	$Cr_3O(CH_3COO)_6(H_2O)_3^+$ ⁽¹⁾ примесь в Al_2O_3 ⁽⁹⁾	2E ; 4A_1 , 4A_2 , 4E ; 6A_2 , 6E ; 8E ; ${}^{10}A_2$
	$(Co^{3+})_3$ $s = 3/2$	$Co_3(C_5H_5)_3S_2$ ⁽¹⁹⁾ примесь в MgF_2 ⁽²⁰⁾	
	$(Fe^{3+})_3$ $s = 5/2$	$[Fe_3O(CH_3COO)_6(H_2O)_3]^+$ ⁽¹⁾	2E ; 4A_1 , 4A_2 , 4E ; 6A_1 , 6A_2 , ${}^2{}^6E$; 8A_2 , ${}^2{}^8E$; ${}^{10}A_1$, ${}^{10}A_2$, ${}^{10}E$; ${}^{12}A_2$, ${}^{12}E$; ${}^{14}E$; ${}^{16}A_2$

Таблица 2

Тетрамерные кластеры

Симметрия и структура	Кластер	Соединение	Орбитально-спиновые мультиплеты
T_d тетраэдр	$(Cu^{2+})_4$ $s = 1/2$	$Cu_4OCl_6[OP(C_5H_5)_3]_4$ ⁽⁶⁾ $Cu_4OBr_4(C_5H_5N)_4$ ⁽¹²⁾	1E ; 3T_1 ; 5A_2
	$(Ni)_4$ $s = 1$	$[Ni(OMe)sal(ROH)]_4$ ⁽¹²⁾	1A_2 , 1E ; 3T_1 , 3T_2 ; 5A_2 , 5E , 5T_1 ; 7T_1 ; 9A_2
	$(Co^{2+})_4$ $s = 3/2$	$Co_4O\{(CH_3)_3OC(O)_2\}_3$ ⁽¹⁾ $Co_4(CO)_{12}$ ⁽²¹⁾	1A_1 , 1A_2 , 1E ; ${}^2{}^3T_1$, 3T_2 ; 5A_2 , ${}^2{}^5E$, 5T_1 ; 5T_2
C_2 ромб	$(Cr^{3+})_4$ $s = 3/2$	$[Cr_4(OH)_6(en)_6]^{6+}$ ⁽¹²⁾	7A_2 , ${}^2{}^7T_1$, 7T_2 ; 9A_2 , 9E , 9T_1 ; ${}^{11}T_1$; ${}^{13}A_2$
			${}^2{}^1A_1$, ${}^2{}^1A_2$; ${}^4{}^3A_1$, ${}^5{}^3A_2$; ${}^5{}^5A_1$, ${}^6{}^5A_2$; ${}^4{}^7A_1$ ${}^6{}^7A_2$; ${}^2{}^9A_1$, ${}^4{}^9A_2$; ${}^{11}A_1$, ${}^2{}^{11}A_2$; ${}^{13}A_2$
C_1 цепочка	$(Co^{2+})_4$ $s = 3/2$	$[Co(acac)_2]_4$ ⁽¹⁾	${}^2{}^1A_u$, ${}^2{}^1A_g$; ${}^4{}^3A_g$, ${}^5{}^3A_u$, ${}^5{}^5A_g$, 1 , ${}^6{}^5A_u$; ${}^4{}^7A_g$ ${}^6{}^7A_u$; ${}^2{}^9A_g$, ${}^4{}^9A_u$, ${}^{11}A_g$, ${}^2{}^{11}A_u$; ${}^{13}A_u$
D_3 равносторонний треугольник с атомом в центре	$(Cr^{3+})_4$ $s = 3/2$	$[Cr\{(OH)_2Cr(en)_2\}_3] \times$ $\times (SO_4)_3 \cdot 10H_2O$ ⁽¹¹⁾	1A_1 , 1A_2 , 1E ; 3A_1 , ${}^2{}^3A_2$, ${}^3{}^3E$; 5A_1 , ${}^2{}^5A_2$, ${}^4{}^5E$; 7A_1 , ${}^3{}^7A_2$, ${}^3{}^7E$; 9A_1 , 9A_2 , ${}^2{}^9E$; ${}^{11}A_2$, ${}^{11}E$; ${}^{13}A_2$

1. Сравнение данных табл. 1 с соответствующими спиновыми уровнями гайзенберговского гамильтониана позволяет понять причины многократного вырождения уровней (если таковое имеется) модели ГДВФ. Рассмотрим, к примеру, тетраэдрический тетрамерный кластер меди (II) $\text{Cu}_4\text{OCl}_6[\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$ (6). Модель изотропного обмена приводит к слипанию двух состояний с полным спином $S = 0$, трех состояний с $S = 1$. Как видно из табл. 1 указанным состояниям отвечают соответственно орбитальный дублет 4E и триплет 3T_1 . Таким образом, никакие кулоновские взаимодействия в системе (например, биквадратичный обмен) не могут в принципе снять вырождения указанных состояний.

Пример другого рода представляют собой основные карбоксилаты хрома или железа $[\text{M}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$, где $M = \text{Cr}$ или Fe . Вырожденные в модели ГДВФ возбужденные мультиплеты расщепляются кулоновскими взаимодействиями в системе (например, обменом высших порядков): $4D^{(3/2)} = {}^4A_1 + {}^4A_2 + {}^4E$, $3D^{(5/2)} = {}^6A_2 + {}^6E$ для кластеров Cr_3 ; $4D^{(3/2)} = {}^4A_1 + {}^4A_2 + {}^4E$, $6D^{(5/2)} = {}^6A_1 + {}^6A_2 + 2{}^6E$ и т. д. для кластеров Fe_3 .

2. Приведенные в табл. 1 данные содержат всю необходимую информацию для исследования угловой зависимости зеemanовского расщепления и g -факторов основного и возбужденных состояний указанных систем. Орбитальная симметрия и спиновая мультиплетность состояний полностью определяют матрицу зеemanовского взаимодействия. Исследование может быть проведено с помощью метода Костера и Статца (7), как это выполнено в нашей работе (2) для тримеров Cr_3 , или с помощью эквивалентного метода эффективного гамильтониана (8). Наличие орбитального вырождения приводит к выводу о существовании орбитального магнетизма, учет которого выходит за рамки модели ГДВФ и позволяет объяснить тонкую структуру основного состояния трехъядерных карбоксилатов хрома спин-орбитальным взаимодействием (2) ${}^2E \rightarrow (\bar{A}_1 + \bar{A}_2) + \bar{E}$ (двойные представления группы D_3). Поскольку в основном 2E состоянии тригональной группы активно спин-орбитальное взаимодействие, это состояние расщепляется антисимметричным обменным взаимодействием Дзялошинского — Мория (9).

3. Теория предсказывает орбитальный парамагнетизм спин-спаренных систем, у которых в основном состоянии отсутствует спиновый магнитный момент. Основное состояние таких систем при антиферромагнитном обмене в модели ГДВФ является диамагнитным ($S = 0$). Примером могут служить тетраэдрические тетрамеры меди. Основным состоянием является некрамерсов дублет 1E , который расщепляется во втором порядке по магнитному полю (эффективный гамильтониан приведен в (10)). Плоские тетрамеры хрома $[\text{Cr}\{(\text{OH})_2\text{Cr}(\text{en})_2\}_3](\text{SO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ симметрии D_3^* могут обнаруживать орбитальный магнетизм 1E -состояния. Расщепление линейно зависит от магнитного поля (10).

В недавней работе (13) найден отличный от нуля низкотемпературный предел магнитного момента соединения $\text{Cu}_4\text{OCl}_6[\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$. По-видимому, найденный ими эффект подтверждает сформулированный выше теоретический вывод о возможности орбитального парамагнетизма спин-спаренных систем.

Из проведенного рассмотрения вытекают следующие этапы анализа физических свойств многоядерных кластеров: 1) теоретико-групповая классификация разрешенных орбитально-спиновых термов кластера; 2) сопоставление найденных термов со спиновыми представлениями модели ГДВФ; 3) если вырожденные в модели ГДВФ уровни отвечают одному неприводимому представлению точечной группы, то вырождение является точным и не снимается никакими кулоновскими взаимодействиями, в частности обменом высших порядков; 4) при наличии повторяющихся спиновых состояний, относящихся к разным неприводимым представле-

* В работе (11) предлагается треугольная структура Cr_3 с атомом хрома в центре, в работе (12) обсуждается ромбическая симметрия этого кластера.

ниям, модель ГДВФ должна быть дополнена обменными взаимодействиями высших порядков, снимающими указанные вырождения; 5) если для вырожденного термина с $S \neq 0$ активно спин-орбитальное взаимодействие в первом порядке, вырождение может сниматься антисимметричным обменом (например, тригональный 2E -терм); 6) построение эффективного гамильтониана или матрицы возмущения для термина ${}^{2S+1}\Gamma$ и определение зеемановского расщепления.

Институт химии
Академии наук МССР
Кишинев

Поступило
10 V 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. Л. Мартин, в сборн. Физические методы исследования и свойства неорганических соединений, 1970. ² Б. С. Цукерблат, М. И. Белинский, А. В. Аблов, ДАН, **198**, 378 (1971); Б. С. Цукерблат, М. И. Белинский, А. В. Аблов, IV Всесоюзное совещание: Применение новейших физических методов к исследованию координационных соединений, Кишинев, 1971, Тез. стр. 25. ³ М. И. Белинский, Б. С. Цукерблат, А. В. Аблов, ФТТ (в печати); B. S. Tsukerblat, M. I. Belinskii, A. V. Ablov, Phys. Stat. Solidi, **51** (1972). ⁴ И. Г. Каплан, Симметрия многоэлектронных систем, «Наука», 1969. ⁵ В. И. Черепанов, А. А. Щетков, ЖЭТФ, **55**, 1805 (1968). ⁶ J. A. Bertrand, Inorg. Chem., **6**, 495 (1967). ⁷ G. F. Koster, H. Statz, Phys. Rev., **113**, 445 (1959); H. Statz, G. F. Koster, Phys. Rev., **115**, 1568 (1959). ⁸ Y. Tanabe, H. Kamimura, J. Phys. Soc. Japan, **13**, 394 (1958). ⁹ C. A. Bates, R. F. Jasper, J. Phys., Ser. C, **4**, 2330 (1971). ¹⁰ S. Washimiya, K. Shinagava, S. Sugano, Phys. Rev. B, **1**, 2976 (1970). ¹¹ H. Kobayashi, I. Tsujikawa, I. Kimura, J. Phys. Soc. Japan, **24**, 1169 (1968). ¹² E. Sinn, Coordin. Chem. Rev., **5**, 313 (1970). ¹³ M. E. Lines, A. P. Ginsberg, R. L. Martin, Phys. Rev. Letters, **28**, 684 (1972). ¹⁴ S. J. Gruber, C. M. Harris, E. Sinn, J. Chem. Phys., **49**, 2183 (1968). ¹⁵ R. Beckett, R. Colton et al., Austr. J. Chem., **22**, 2527 (1969). ¹⁶ A. Hasegawa, Y. Yamada, M. Miura, Bull. Chem. Soc. Japan, **42**, 846 (1969). ¹⁷ C. C. Parker, R. P. Reeder et al., J. Am. Chem. Soc., **92**, 5230 (1970). ¹⁸ A. A. Hoch, O. Mills, Advances in the Chemistry of the Coordination Compounds, N. Y., 1964, p. 640. ¹⁹ M. Sorai, A. Kosaki et al., Bull. Chem. Soc. Japan, **44**, 2364 (1971). ²⁰ E. Belorsky, S. C. Ng, T. G. Phillips, Phys. Lett., **27A**, 489 (1968). ²¹ D. Corradini, J. Chem. Phys., **31**, 1676 (1959).