维普资讯 http://www.cqvip.com

第5期
2002年5月

无 机 化 学 学 报
CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY

Vol. 18, No. 5
May, 2002

研究简报

三核自旋偶合体系的磁化率公式

任小明 孟庆金*
(南京大学配位化学研究所国家重点实验室,南京 210093)

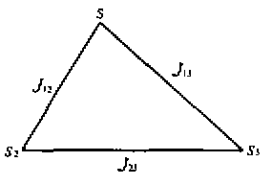
关键词: 不可约张量法 自旋偶合 磁化率公式
分类号: O646.8

对多核自旋偶合体系的研究是设计分子基铁磁体的基础[1]。在多核自旋偶合体系中,磁交换参数 J_{ij} 值的评估对研究多核间的磁交换机理和研究多核自旋偶合体系的磁-构相关性是至关重要的。多核间的磁交换参数 J_{ij} 值不能从实验直接得到,理论计算又有很大的困难和不准确性。目前,J_{ij} 值主要是通过多核自旋偶合体系的变温磁化率公式拟合实验数据来评估。因此,磁化率公式在磁化学研究中具有重要的理论和实际意义。通常,磁化率公式是通过求解多核自旋偶合体系的自旋交换 Hamiltonian 算符的本征方程,求出体系的能量本征值,然后用 Boltzmann 分布定律推导出相应的磁化率公式。对具有各向同性磁交换的多核体系,将能量本征值直接代入 Heisenberg-Dirac-van Vleck(HDvV)方程就能得出体系的磁化率公式。体系的能量本征值可由全矩阵对角化(FMD)的方法或不可约张量(ITO)法求解矩阵方程得到。不可约张量法由于考虑了算符的对称性,使得全矩阵部分对角化,从而大大地简化了求解矩阵方程的计算过程[2-4]。此外,应用不可约张量方法所得结果也易于推广到具有相同偶合方案,不同自旋值的其它自旋偶合体系。与全矩阵对角化方法相比,不可约张量法在处理核数多、对称性低的多核自旋偶合体系时,具有一定的优越性。我们用不可约张量法推导出了 $s_1=s_2=s_3=1/2$ 的三核自旋偶合体系的磁化率公式,其结果经简化后即得到等边三角形、等腰三角形以及线形等三核自旋偶合体系的磁化率公式。

收稿日期:2001-09-18。收修改稿日期:2001-11-22。
国家自然科学基金资助项目(No. 29771017, 29831010)。
*通讯联系人。E-mail: mengqi@netra.nju.edu.cn
第一作者:任小明,男,38岁,博士;研究方向:功能性配合物。

1 公式推导

对于 Heisenberg 各向同性磁交换模型,假设磁交换作用的电子定域在相应的原子核上,而且电子的轨道角动量完全淬灭。那么,任意三核自旋偶合体系(Scheme 1)的自旋交换 Hamiltonian 算符具有如下形式:



Scheme 1

$$\hat{H}=-2\hat{J}_{12}\hat{s}_1\hat{s}_2-2\hat{J}_{13}\hat{s}_1\hat{s}_3-2\hat{J}_{23}\hat{s}_2\hat{s}_3$$

应用偶合方案:$\vec{s}_1+\vec{s}_2=\vec{S}_{12}$, $\vec{S}_{12}+\vec{s}_3=\vec{S}$。相应的偶合波函数标记为:$|(s_1, s_2)S_{12}s_3SM_S>$,偶合态的自旋量子数为:$S_{12}=1, 0$; $S=3/2, 1/2, 1/2$。以上述偶合波函数为基函数,应用不可约张量的方法[5],就能推导出 $s_1=s_2=s_3=1/2$ 三核自旋偶合体系的自旋 Hamiltonian 算符矩阵元 $<(s_1's_2')S_{12}'s_3'S'|\hat{H}|(s_1s_2)S_{12}s_3S>$。由于

$$\begin{aligned}
&<(s_1's_2')S_{12}'s_3'S'|\hat{s}_1\hat{s}_2|(s_1s_2)S_{12}s_3S> \\
&=\delta_{SS'}\delta_{M_SM_S'}\delta_{s_3s_3'}<(s_1's_2')S_{12}'\|\hat{s}_1\hat{s}_2\|(s_1s_2)S_{12}> \\
&=\delta_{SS'}\delta_{M_SM_S'}\delta_{s_3s_3'}(-1)^{s_1'+s_2+S_{12}}\begin{Bmatrix} s_1' & 1 & s_1 \\ s_2 & S_{12} & s_2' \end{Bmatrix} \\
&\quad <s_1'\|\hat{s}_1\|s_1><s_2'\|\hat{s}_2\|s_2> \\
&=\delta_{SS'}\delta_{M_SM_S'}\delta_{s_3s_3'}(-1)^{s_1'+s_2+S_1}\begin{Bmatrix} s_1' & 1 & s_3 \\ s_2 & S_{12} & s_2' \end{Bmatrix}
\end{aligned}$$

维普资讯 http://www.cqvip.com

$$[(2s_1+1)(s_1+1)s_1(2s_2+1)(s_2+1)s_2]^{1/2}$$

$$<(s_1's_2')S_{12}'s_3'S'|\hat{s}_1\hat{s}_3|(s_1s_2)S_{12}s_3S>$$

$$=\delta_{SS'}\delta_{M_SM_S'}(-1)^{S_{12}'+s_3+S}\begin{Bmatrix}S_{12}' & 1 & S_{12}\\ s_3 & S & s_3'\end{Bmatrix}$$

$$<S_{12}'\|\hat{s}_1\|S_{12}><s_3'\|\hat{s}_3\|s_3>$$

$$=\delta_{SS'}\delta_{M_SM_S'}(-1)^{S_{12}'+s_3+S}\begin{Bmatrix}S_{12}' & 1 & S_{12}\\ s_3 & S & s_3'\end{Bmatrix}$$

$$(-1)^{s_1+s_2+S_{12}'+1}[(2S_{12}'+1)(2S_{12}+1)]^{1/2}$$

$$\begin{Bmatrix}s_1' & 1 & s_1\\ S_{12} & s_2 & S_{12}'\end{Bmatrix}<s_1'\|\hat{s}_1\|s_1><s_3'\|\hat{s}_3\|s_3>$$

$$=\delta_{SS'}\delta_{M_SM_S'}\delta_{s_2s_2'}(-1)^{s_1+s_2+S_{12}'+S_{12}'+s_3+S+1}[(2S_{12}'+1)$$

$$(2S_{12}+1)(2s_1+1)(s_1+1)s_1(2s_3+1)$$

$$(s_3+1)s_3]^{1/2}\begin{Bmatrix}S_{12}' & 1 & S_{12}\\ s_3 & S & s_3'\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix}s_1' & 1 & s_1\\ S_{12} & s_2 & S_{12}'\end{Bmatrix}$$

$$<(s_1's_2')S_{12}'s_3'S'|\hat{s}_2\hat{s}_3|(s_1s_2)S_{12}s_3S>$$

$$=\delta_{SS'}\delta_{M_SM_S'}(-1)^{S_{12}'+s_3+S}\begin{Bmatrix}S_{12}' & 1 & S_{12}\\ s_3 & S & s_3'\end{Bmatrix}$$

$$<S_{12}'\|\hat{s}_2\|S_{12}><s_3'\|\hat{s}_3\|s_3>$$

$$=\delta_{SS'}\delta_{M_SM_S'}(-1)^{s_{12}'+s_3+S}\begin{Bmatrix}S_{12}' & 1 & S_{12}\\ s_3 & S & s_3'\end{Bmatrix}$$

$$\delta_{S_1S_1'}(-1)^{s+s'+S_{12}+1}[(2S_{12}'+1)(2S_{12}+1)]^{1/2}$$

$$\begin{Bmatrix}s_2' & 1 & s_2\\ S_{12} & s_1 & S_{12}'\end{Bmatrix}<s_2'\|\hat{s}_2\|s_2><s_3'\|\hat{s}_3\|s_3>$$

$$=\delta_{SS'}\delta_{M_SM_S'}\delta_{S_1S_1'}(-1)^{s_1+s_1+S_{12}'+S_{12}+s_3+S+1}[(2S_{12}'+1)$$

$$(2S_{12}+1)(2s_2+1)(s_2+1)s_2(2s_3+1)(s_3+1)$$

$$s_3]^{1/2}\begin{Bmatrix}S_{12}' & 1 & S_{12}\\ s_3 & S & s_3'\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix}s_2' & 1 & s_2\\ S_{12} & s_1 & S_{12}'\end{Bmatrix}$$

于是

$$<(s_1's_2')S_{12}'s_3'S'|\hat{H}|(s_1s_2)S_{12}s_3S>$$

$$=\delta_{SS'}\delta_{M_SM_S'}\{(-2J_{12})(-1)^{s_1'+s_2-S_{12}}[(2s_1+1)$$

$$(s_1+1)s_1(2s_2+1)(s_2+1)s_2]^{1/2}\begin{Bmatrix}s_1' & 1 & s_1\\ s_2 & S_{12} & s_2'\end{Bmatrix}$$

$$+(-2J_{13})\delta_{s_2s_2'}(-1)^{s_1+s_1+S_{12}+S_{12}'+s_3+S+1}[(2S_{12}'+1)$$

$$(2S_{12}+1)(2s_1+1)(s_1+1)s_1(2s_3+1)$$

$$(s_3+1)s_3]^{1/2}\begin{Bmatrix}S_{12}' & 1 & S_{12}\\ s_3 & S & s_3'\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix}s_1' & 1 & s_1\\ S_{12} & s_2 & S_{12}'\end{Bmatrix}$$

$$+(2J_{23})\delta_{s_1s_1'}(-1)^{s_1+s_2+S_{12}+S_{12}'+s_3+S+1}[(2S_{12}'+1)$$

$$(2S_{12}+1)(2s_2+1)(s_2+1)s_2(2s_3+1)(s_3+1)$$

$$s_3]^{1/2}\begin{Bmatrix}S_{12}' & 1 & S_{12}\\ s_3 & S & s_3'\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix}s_2' & 1 & s_2\\ S_{12} & s_1 & S_{12}'\end{Bmatrix} \quad (1)$$

按公式(1)计算出的能量矩阵元如下:

$$<\frac{3}{2}\ \frac{1}{2}1|\hat{H}|\frac{3}{2}\ \frac{1}{2}1>=-\frac{1}{2}(J_{12}+J_{13}+J_{23})$$

	$11\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}>$	$10\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}>$
$<1\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}1$	$-\frac{1}{2}J_{12}+J_{13}+J_{23}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}(J_{13}-J_{23})$
$<0\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}1$	$\frac{\sqrt{3}}{2}(J_{13}-J_{23})$	$\frac{3}{2}J_{12}$

从上述能量矩阵元求得三核自旋体系的能量本征值:

$$E_1=-\frac{1}{2}(J_{12}+J_{13}+J_{23})$$

$$E_{2,3}=\frac{1}{2}(J_{12}+J_{13}+J_{23})$$

$$\pm\frac{\sqrt{2}}{2}[(J_{12}-J_{13})^2+(J_{13}-J_{23})^2+(J_{23}-J_{12})^2]^{1/2} \quad (2)$$

将 E_1、E_2 和 E_3 代入 HDvV 方程, 得 $s_1=s_2=s_3=1/2$ 三核自旋体系的磁化率的理论表达式[6]:

$$\chi_m=\frac{N\beta^2}{3kT}\cdot\frac{\sum_{S,S_{12}}g_{SS_{12}}^2S(S+1)(2S+1)\exp[-E(S,S_{12})/kT]}{\sum_{S,S_{12}}(2S+1)\exp[-E(S,S_{12})/kT]} \quad (3)$$

上式中, N 是 Avogadro 常数, β 是 Bohr 磁子, k 是 Bolzmann 常数, T 是绝对温度。假定三个核的 g 因子是各向同性的, 其相应的 g 主值分别标为 g_1、g_2 和 g_3, 且 $g_1=g_2=g_3=g_{SS_{12}}=g$, 将结果代入(3)式, 整理后得:

$$\chi_m=\frac{Ng^2\beta^2}{3kT}\cdot\frac{X}{Y}, \text{其中}$$

$$X=15\exp(-E_1/kT)+\frac{3}{2}\exp(-E_2/kT)+\frac{3}{2}\exp(-E_3/kT),$$

$$Y=4\exp(-E_1/kT)+2\exp(-E_2/kT)+2\exp(-E_3/kT) \quad (4)$$

2 结果与讨论

2.1 等腰三角形和等边三角形自旋偶合体系的磁化率公式

当 $J_{12}=J$, $J_{13}=J_{23}=J'$时, 任意三角形三核自旋偶合体系就简化为等腰三角形三核自旋偶合体系。相应的能量本征值为: $E_1=-\frac{3}{2}J$, $E_2=-\frac{1}{2}J+2J'$和 $E_3=\frac{3}{2}J$。于是就得到等腰三角形三核体系的

维普资讯 http://www.cqvip.com

磁化率公式:

$$\chi_m = \frac{Ng^2\beta^2}{4kT} \cdot \frac{10\exp[(J+2J')/kT] + \exp[(-2J+2J')/kT] + 1}{2\exp[(J+2J')/kT] + \exp[(-2J+2J')/kT] + 1} \quad (5)$$

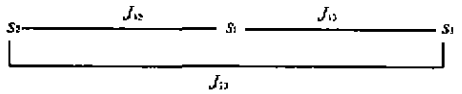
进一步假定 $J_{12} = J_{13} = J_{23} = J$. 等腰三角形三核自旋偶合体系就简化为等边三角形三核自旋偶合体系, 能量本征值为: $E_1 = -\frac{3}{2}J$, $E_2 = E_3 = \frac{3}{2}J$。磁化率公式由(5)式演变成(6)式:

$$\chi m = \frac{Ng^2\beta^2}{4kT} \cdot \frac{5\exp(3J/kT) + 1}{\exp(3J/kT) + 1} \quad (6)$$

上述结果和文献[7,8]一致。

2.2 线形三核体系的磁化率公式

对于线性三核自旋偶合体系(Scheme 2), 如果 $J_{23} \neq 0$, 那么其磁化率公式和(4)式相同。若忽略 s_2 和 s_3 之间的磁交换相互作用, 即 $J_{23} = 0$, 此时设 $J_{12} = J$, $J_{13} = J'$, 则任意三角形三核自旋偶合体系就演变为线形三核自旋偶合体系。此时, 线形三核自旋偶合体系的相应能量本征值 为: $E_1 = -\frac{1}{2}(J + J')$, $E_{2,3} = \frac{1}{2}(J + J') \pm (J^2 - JJ' + J'^2)^{1/2}$; 磁化率公式(4)就演变成为公式(7)。



Scheme 2

$$\chi_m = \frac{Ng^2\beta^2}{4kT} \cdot \frac{X}{Y}, \text{其中}$$

$$X = 10 + \exp[(-J - J' + (J^2 - JJ' + J'^2))^{1/2}/kT] + \exp[(-J - J' + (J^2 - JJ' + J'^2))^{1/2}/kT]$$

$$Y = 2 + \exp[(-J - J' + (J^2 - JJ' + J'^2))^{1/2}/kT] + \exp[(-J - J' + (J^2 - JJ' + J'^2))^{1/2}/kT] \quad (7)$$

结果和文献[8]一致。

参 考 文 献

[1] YOU Xiao-Zeng(游效曾), MENG Qing-Jin(孟庆金), HAN Wang-Shu(韩万书) *Progress in Coordination Chemistry*, Beijing: Higher Edication Publishing House, **2000**, p182.

[2] ZANG Yan(臧 焰) *Doctoral Disseratton*, *Nanjing University*(南京大学博士学位论文), Nanjing, **1987**, p6.

[3] Gatteschi D., Pardi L. *Gazzetata Chima Italiana*, **1993**, **123**, 231.

[4] Borrás-Almenar J. J., Clemente-Juan J. M., Coronado E., Tsukerblat B. S. *Inorg. Chem.*, **1999**, **38**, 6081.

[5] ZHANG Qin-Er(张乾二), WANG Ying-Gui(王银桂) *The Theory of Angle Moment and Atomic Structure*(角动量理论和原子结构), Xiamen: Xiamen University Publishing House, **1990**, p346.

[6] Kahn O. *Molecular Magnetism*, VCH: New York, **1993**, p211.

[7] Figgis B. N., Martin D. J. *J. Chem. Soc., Dolton Trans.*, **1972**, 2174.

[8] Kwiatkowski M., Kwiatkowski E., Olechnowicz A, *Inorg. Chim. Acta*, **1988**, (150), 65.

The Magnetic Susceptibility Formula for Trinuclear Spin-coupling System

REN Xiao-Ming MENG Qing-Jin*

(*Coordination Chemistry Institute, Nanjing University, Nanjing* 210093)

The irreducible tensor method was used to calculate the matrix elements of spin-exchanging Hamiltonian for $s_1 = s_2 = s_3 = 1/2$ trinuclear spin system, and the corresponding energy eigenvalues were obtained. A magnetic susceptibility formula for this trinuclear spin-coupling system was deduced from Heisenberg-Dirac-van Vleck equation, and extended to special cases, such as equilateral, isosceles triangle or linear trinuclear spin-coupling systems.

Keywords: **irreducible tensor operator method** **spin-coupling** **magnetic susceptibility formula**