

**Е. Ф. Кустов**  
**В. М. Новоторцев**

# **МАГНЕТОХИМИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР**



URSS

ББК 22.336 24.5 30.3



*Настоящее издание осуществлено при финансовой поддержке  
Российского фонда фундаментальных исследований  
(проект № 13-03-07014)*

**Кустов Евгений Федорович,  
Новоторцев Владимир Михайлович**

**Магнетохимия молекулярных структур.** — М.: КРАСАНД, 2013. — 400 с.

Исследование магнетохимических взаимодействий молекулярных структур позволяет определять их химическое строение и исследовать влияние магнитных полей на реакционную способность химических соединений. По величине эффективного магнитного момента, магнитной восприимчивости и их температурной зависимости можно судить о степени окисления металла, природе внутримолекулярных и межмолекулярных взаимодействий, пространственной структуре, симметрии и координационной структуре полиядерных комплексов. В книге приводятся новые данные по теории магнетизма комплексных ионов переходных групп, разработаны прямые методы матричного расчета магнитных моментов и магнитной восприимчивости без применения приближения Ван-Флека, приводится большое количество современной экспериментальной информации по магнитным моментам и магнитной восприимчивости ионов переходных групп вместе с их теоретическими интерпретациями.

Книга предназначена для научных работников, аспирантов и студентов, специализирующихся в области физики магнитных явлений, магнитных материалов и в науках о материалах.

### **ИЗДАНИЕ РФФИ НЕ ПОДЛЕЖИТ ПРОДАЖЕ**

Издательство «КРАСАНД». 117335, Москва, Нахимовский пр-т, 56.  
Формат 60×90/16. Печ. л. 25. Зак. № К-526.

Отпечатано в ОАО «ИПК «Чувашия».  
428019, Чувашская Республика, Чебоксары, пр-т Ивана Яковлева, д. 13.

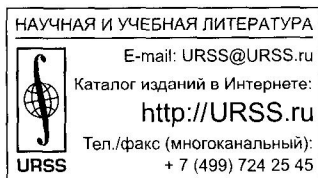
**ISBN 978-5-396-00544-0**

© КРАСАНД, 2013

13779 ID 176004



9 785396 005440



# Оглавление

Введение .....	9
----------------	---

## Часть I

<b>Глава 1. Орбитальная система молекулярных структур.....</b>	<b>11</b>
1.1. Орбитальная система и уравнение составов молекулярных структур .....	11
1.2. Уравнение составов оболочек молекулярных структур кубической симметрии.....	16
1.3. Типы орбит координационных многогранников молекулярных структур .....	20
1.3.1. Платоновы и Архимедовы тела .....	20
1.3.2. Орбитальная структура многогранников.....	21
1.4. Электронные орбитали орбит лигандов.....	23
1.4.1. Атомные функции состояний $nd$ электронной оболочки.....	29
1.4.2. Принцип сохранения энергии расщепления $d$ состояний центрального атома.....	31
1.4.3. Положительно и отрицательно координированные орбиты молекулярных структур.....	34
1.5. Орбиты комплексных ионов.....	35
<b>Глава 2. Магнетизм ионов переходных элементов.....</b>	<b>41</b>
2.1. Электронно-дырочный дуализм магнитных систем.....	41
2.2. Магнитные моменты и магнитная восприимчивость молекулярных структур.....	42
<b>Глава 3. Теория и методы расчета энергетической структуры парамагнитных комплексов .....</b>	<b>44</b>
3.1. Феноменологический метод расчета энергии состояний $d^n$ элементов в комплексах .....	44
3.1.1. Электростатическое взаимодействие .....	44
3.1.2. Спин-орбитальное взаимодействие.....	45
3.1.3. Взаимодействие с внутренним полем молекулярной структуры.....	45
3.1.4. Точечная модель взаимодействия с внутримолекулярным полем.....	46
3.1.5. Параметр $Dq$ в различных молекулярных структурах .....	53
3.1.6. Длина и углы химической связи орбиты .....	54
3.1.7. Матричные элементы магнитного момента .....	55
3.1.8. Спиновый и орбитальный магнетизм свободных атомов.....	56
3.1.9. Замораживание орбитальных моментов .....	60
3.1.10. Конфигурация $d^1$ ( $d^9$ ) свободных атомов и ионов.....	61

3.1.1.1. Конфигурация $d^2(d^8)$ свободного атома .....	65
3.1.1.2. Конфигурация $d^3(d^7)$ свободного атома .....	66
3.1.1.3. Конфигурация $d^4(d^6)$ свободного атома .....	68
3.1.1.4. Конфигурация $d^5$ свободного атома .....	69
3.1.1.5. Конфигурации $d^n$ свободного атома .....	69
3.1.1.6. Орбитальное сокращение магнитного момента .....	70
3.2. Параметры электростатического взаимодействия различных ионов с конфигурациями $d^n$ .....	71
<b>Глава 4. Магнетизм парамагнитных комплексов .....</b>	<b>78</b>
4.1. Энергетические состояния и магнитные свойства элементов с электронной конфигурацией $d^2$ .....	78
4.1.1. Атомный парамагнетизм .....	80
4.1.2. Парамагнетизм молекулярных структур .....	81
4.2. Энергетические состояния и магнитные свойства элементов с электронной конфигурацией $d^3$ .....	82
4.2.1. Магнитный момент .....	86
4.2.2. Атомный парамагнетизм .....	87
4.2.3. Парамагнетизм молекулярных структур .....	87
4.2.4. Расщепление $^4A_{2g}$ состояния .....	88
4.3. Энергетические состояния и магнитные свойства элементов с электронной конфигурацией $d^4$ .....	91
4.3.1. Энергетическая структура электронной конфигурации $d^4$ .....	91
4.3.2. Энергетическая структура электронной конфигурации $d^4$ свободных ионов .....	93
4.3.3. Энергетическая структура электронной конфигурации $d^4$ в молекулярных системах с кубической симметрией .....	94
4.3.4. Магнитные моменты молекулярных структур с ионами $d^4$ конфигурацией .....	97
4.4. Энергетические состояния и магнитные свойства элементов с электронной конфигурацией $d^5$ .....	99
4.4.1. Энергетические уровни молекулярных структур с ионом $Fe^{3+}$ .....	102
4.4.2. Энергии и магнитные моменты состояний иона железа в октаэдрических молекулярных структурах .....	106
4.4.3. Энергии и магнитные моменты состояний иона железа в тетраэдрических комплексах .....	113
4.4.4. Магнитные моменты $d^5$ состояний иона марганца $Mn^{2+}$ .....	114
4.5. Энергетические состояния и магнитные свойства элементов с электронной конфигурацией $d^6$ .....	115
4.5.1. Магнитные моменты ионов с конфигурацией $d^6$ .....	119
4.5.2. Парамагнитные свойства молекулярных структур с ионами $d^6$ конфигураций .....	121
4.6. Энергетические состояния и магнитные свойства элементов с электронной конфигурацией (ЭК) $d^7$ .....	122
4.6.1. Матрицы и энергия состояний конфигурации $d^7$ .....	122
4.6.2. Магнитный момент ионов с конфигурацией $d^7$ .....	125
4.6.3. Парамагнитные свойства молекулярных структур с ионами $d^7$ конфигураций .....	127
4.6.4. Спин-орбитальный магнетизм состояния $^4F_1$ .....	128

4.7. Энергетические состояния и магнитные свойства элементов с электронной конфигурацией $d^8$ .....	131
<b>Глава 5. Парамагнетизм спин-орбитальных комплексов .....</b>	<b>133</b>
5.1. Матричная теория магнитных свойств комплексных ионов .....	133
5.2. Магнитные моменты комплексных ионов конфигурации $d^1, d^9$ , полученные прямым матричным расчетом .....	135
5.2.1. Полная матрица энергии состояний конфигурации $d^1, d^9$ .....	135
5.2.2. Матрица магнитного момента $M_{L+2S}$ .....	138
5.2.3. Магнитные моменты ионов с электронной конфигурацией $d^9$ ( $\text{Cu}^{2+}, \text{Ag}^{2+}, \text{Au}^{2+}$ ) .....	139
5.3. Магнетизм комплексных ионов с конфигурацией $d^2, d^8$ .....	143
5.3.1. Энергетические уровни комплексных ионов с конфигурацией $d^2, d^8$ .....	144
5.3.2. Магнитные моменты комплексных ионов с конфигурацией $d^2$ .....	146
5.3.3. Расчет магнитных моментов комплексных ионов с ЭК $d^8$ .....	149
5.3.4. Магнитные моменты комплексных ионов $\text{Ni}^{2+}$ .....	151
5.4. Матричный метод расчета магнитных свойств комплексных ионов с конфигурациями $d^3, d^7$ .....	155
5.4.1. Спин-орбитальные энергетические уровни ионов с конфигурациями $d^3, d^7$ .....	155
5.4.2. Магнитный момент ионов с конфигурацией $d^3, d^7$ в свободном состоянии .....	156
5.4.3. Матрица взаимодействий всех типов комплексных ионов с конфигурациями $d^3$ и $d^7$ .....	160
5.4.4. Параметризация матриц энергетических взаимодействий комплексных ионов с конфигурациями $d^3$ и $d^7$ .....	162
5.4.5. Энергетические уровни комплексных ионов с конфигурациями $d^3, d^7$ .....	163
5.4.6. Энергетические уровни комплексных ионов с конфигурациями $d^3$ .....	165
5.4.7. Энергетические уровни комплексных ионов с конфигурациями $d^7$ .....	166
5.4.8. Магнитные моменты комплексных ионов с конфигурацией $d^7$ .....	168
5.4.9. Влияние взаимодействия состояний на магнитные моменты комплексных ионов с конфигурацией $d^7$ .....	171
5.5. Матричный метод расчета магнитных свойств комплексных ионов $\text{Co}^{2+}$ с конфигурациями $d^7$ .....	175
5.5.1. Расчет магнетизма комплексов кобальта матричным методом .....	181

## Часть II

<b>Глава 6. Магнитные свойства полиатомных комплексов переходных металлов.....</b>	<b>185</b>
<b>Глава 7. Классификация и энергия состояний спиновых кластеров .....</b>	<b>189</b>
7.1. Природа обменного взаимодействия.....	189
7.2. Типы магнитных взаимодействий спиновых систем.....	192
7.3. Классификация и энергия состояний спиновых кластеров.....	193

7.4. Взаимодействие спиновых состояний второго порядка и аксиальные взаимодействия .....	197
7.5. Унитарная классификация состояний спиновых кластеров .....	198
7.6. Взаимодействие с магнитным полем, g-фактор спиновых состояний .....	199
7.7. Унитарная классификация компонент изотропного взаимодействия спиновых кластеров и их матричные элементы .....	200
7.8. Классификация состояний спиновых кластеров с чередующимися спинами .....	202
7.9. Группы симметрии спиновых кластеров с чередующимися спинами $[s_i \div S_i]_n$ .....	204
7.10. Квантовое число валентности спиновых систем .....	207
7.11. Классификация и кратности вырождения состояний спиновых кластеров $[\frac{1}{2} \div \frac{1}{2}]_n$ .....	208
7.12. Кратности вырождения спиновых систем с $s = \frac{1}{2}, 1, 3/2, 2, 5/2$ .....	211
7.12.1. Размерности представлений $f_{\{\lambda\}}$ и $\delta_{\{\lambda\}}$ для двухстрочных схем спиновых состояний с $s = \frac{1}{2}$ .....	211
7.12.2. Размерности представлений $f_{\{\lambda\}}$ и $\delta_{\{\lambda\}}$ для трехстрочных схем спиновых состояний с $s = 1$ .....	212
7.12.3. Размерности представлений $f_{\{\lambda\}}$ и $\delta_{\{\lambda\}}$ для четырехстрочных схем спиновых состояний с $s = 3/2$ .....	213
7.12.4. Размерности представлений $f_{\{\lambda\}}$ и $\delta_{\{\lambda\}}$ для пятистрочных схем спиновых состояний с $s = 2$ .....	214
7.12.5. Размерности представлений $f_{\{\lambda\}}$ и $\delta_{\{\lambda\}}$ для шестистрочных схем спиновых состояний с $s = 5/2$ .....	215
7.13. Магнитная восприимчивость спиновых систем .....	216
7.14. Зависимость магнитной восприимчивости спиновых систем $s = \frac{1}{2}$ с $n = 2 \dots \infty$ от температуры .....	221
7.15. Магнитная восприимчивость спиновых кластеров $s = \frac{1}{2}$ с $n = 2 \dots \infty$ при высоких температурах .....	224
7.16. Внутренняя энергия спиновых кластеров $s = \frac{1}{2}$ с $n = 2 \dots \infty$ .....	225
7.17. Сумма состояний и энтропия спиновых систем $s = \frac{1}{2}$ с $n = 2 \dots \infty$ .....	228
7.18. Теплоемкость спиновых систем $s = \frac{1}{2}$ с $n = 2 \dots \infty$ .....	232
7.19. Плотность состояний спиновых кластеров со спинами $[\frac{1}{2} - \frac{1}{2}]_n$ ( $n = 2 \dots \infty$ ) .....	235
7.20. Принципы классификации спиновых систем с $s = \frac{1}{2}$ .....	240
7.21. Спиновые системы с $s = \frac{1}{2}$ при изотропном обмене второго порядка .....	245
7.22. Применение системы унитарно-перестановочной классификации для спиновых систем с $s = 1$ ( $n = 2 - 8$ ) .....	252
7.22.1. Энергетические уровни спиновых систем с $s = 1$ ( $n = 2 - 8$ ) .....	258
7.22.2. Энергетические уровни спиновых систем с $s = 1$ ( $n = 2 - 8$ ) при изотропном обмене второго порядка .....	259

7.22.3. Магнитные и термодинамические параметры спиновых систем с $s=1$ ( $n=2-8$ ).....	262
<b>7.23. Применение системы унитарно-перестановочной классификации для спиновых систем с <math>s=3/2</math> (<math>n=2-8</math>).....</b>	<b>266</b>
7.23.1. Двухатомные спиновые состояния с $s=3/2$ , $n=2$ .....	270
7.23.2. Трехатомные спиновые состояния с $s=3/2$ , $n=3$ .....	272
7.23.3. Четырехатомные спиновые состояния с $s=3/2$ , $n=4$ .....	273
7.23.4. Пятиатомные спиновые состояния с $s=3/2$ , $n=5$ .....	274
7.23.5. Шестиатомные спиновые состояния с $s=3/2$ , $n=6$ .....	276
7.23.6. Семиатомные спиновые состояния с $s=3/2$ , $n=7$ .....	279
7.23.7. Восьмиатомные спиновые состояния с $s=3/2$ , $n=8$ .....	282
7.23.8. Магнитные и термодинамические параметры спиновых систем с $s=3/2$ ( $n=2-8$ ).....	287
7.23.9. Энергетические уровни спиновых систем с $s=3/2$ ( $n=2-8$ ).....	291
7.23.10. Энергетические уровни спиновых систем с $s=3/2$ ( $n=2-8$ ) при изотропном обмене второго порядка.....	292
<b>7.24. Применение системы унитарно-перестановочной классификации для спиновых систем с <math>s=2</math> (<math>n=2-6</math>).....</b>	<b>295</b>
7.24.1. Магнитные и термодинамические параметры спиновых систем с $s=2$ ( $n=2-6$ ).....	300
7.24.2. Энергетические уровни спиновых систем с $s=2$ ( $n=2-6$ ).....	304
7.24.3. Энергетические уровни спиновых систем с $s=2$ ( $n=2-8$ ) при изотропном обмене второго порядка.....	305
<b>7.25. Применение системы унитарно-перестановочной классификации для спиновых систем с <math>s=5/2</math> (<math>n=2-6</math>).....</b>	<b>305</b>
7.25.1. Двухатомные спиновые состояния с $s=5/2$ , $n=2$ .....	308
7.25.2. Трехатомные спиновые состояния с $s=5/2$ , $n=3$ .....	309
7.25.3. Четырехатомные спиновые состояния с $s=5/2$ , $n=4$ .....	310
7.25.4. Пятиатомные спиновые состояния с $s=5/2$ , $n=5$ .....	312
7.25.5. Шестиатомные спиновые состояния с $s=5/2$ , $n=6$ .....	315
7.25.6. Энергетические уровни спиновых систем с $s=5/2$ ( $n=2-6$ ).....	321
7.25.7. Магнитные и термодинамические параметры спиновых систем с $s=5/2$ ( $n=2-6$ ).....	322
<b>7.26. Расчет матричных элементов редукции представлений группы перестановок на точечную группу.....</b>	<b>326</b>

## **Глава 8. Орбитальная структура полиатомных кластеров..... 328**

8.1. Структура пространства точечных групп.....	329
8.2. Упаковки атомами пространства точечных групп.....	330
8.3. Орбитальная система и полиатомные комплексы.....	330
8.3.1. Парные обменные взаимодействия.....	331
8.3.2. Обменный изоморфизм полиатомных комплексов.....	332
8.3.3. Обменная структура планарных и примитивных орбит.....	333
8.4. Обменная структура димерных комплексов.....	334
8.4.1. Обменное взаимодействие димеров.....	334
8.4.2. Теория матричных взаимодействий димеров.....	335
8.4.3. Матрица взаимодействий димеров с магнитным полем.....	336
8.4.4. Матрица обменного взаимодействий димеров.....	337
8.4.5. Аксиальные типы обменного взаимодействия.....	339

8.4.6. Матрица квадратичного обменного взаимодействий димеров .....	339
8.4.7. Теория магнитных моментов и магнитная восприимчивость димеров .....	343
8.4.8. Магнитные моменты димеров с ионами $3d^n$ группы .....	347
8.4.9. Магнитные моменты димеров $3d^n$ группы с учетом обмена второго порядка .....	351
8.4.10. Магнитные моменты димеров $Co^{2+}$ с учетом обмена второго порядка .....	352
<b>Глава 9. Энергетические и магнитные характеристики обменных тримеров, тетрамеров, октамеров и гексамеров.....</b>	<b>358</b>
9.1. Энергетические и магнитные характеристики обменных тримеров.....	358
9.1.1. Одно-орбитальная модель тримера .....	358
9.1.2. Двух-орбитальная модель тримера.....	358
9.2. Одно-орбитальная модель гомоспиновых тримеров.....	359
9.2.1. Магнитный момент гомоспиновых тримеров .....	360
9.3. Симметрия обменных взаимодействий и типы тримеров .....	362
9.3.1. Симметрия обменных взаимодействий тримеров .....	363
9.4. Симметрия и инварианты обменных взаимодействий полиатомных комплексов .....	363
9.4.1. Энергетические и магнитные параметры гетероспиновых тримеров.....	366
9.4.2. Теория гетероспиновых тримеров с инвариантными параметрами .....	369
9.4.3. Энергетические и магнитные параметры гомоспиновых тримеров с $s=1/2$ .....	370
9.5. Соотношение между параметрами обменного взаимодействия димеров и тримеров .....	372
9.5.1. Энергетические и магнитные параметры гомоспиновых тримеров с $s=1$ .....	373
9.5.2. Энергетические и магнитные параметры гомоспиновых тримеров с $s=3/2$ .....	374
9.5.3. Энергетические и магнитные параметры гомоспиновых тримеров с $s=2$ .....	376
9.5.4. Энергетические и магнитные параметры гомоспиновых тримеров с $s=5/2$ .....	378
9.5.5. Энергии спиновых уровней гомоспиновых тримеров с тригональной симметрией .....	380
9.6. Энергетические и магнитные характеристики обменных тетрамеров .....	382
9.6.1. Инвариантные параметры обменного взаимодействия тетрамеров .....	382
9.6.2. Одно-орбитальная модель тетрамера.....	386
9.6.3. Одно-орбитальная модель гомоспиновых тетрамеров.....	386
9.6.4. Магнитный момент гомоспиновых тетрамеров.....	388
9.7. Магнитные системы гексамера и октамера .....	391
9.7.1. Октаэдрические орбиты лигандов.....	393
9.7.2. Куб-октаэдрические орбиты лигандов.....	394
9.7.3. Структура гексамеров.....	395
9.7.4. Структура октамеров .....	396
<b>Литература.....</b>	<b>398</b>