

链型四核配合物中的磁交换作用

曾成* 臧焰 王国雄 戴安邦

(南京大学配位化学研究所, 南京)

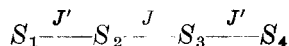
本文用不可约张量法导出了链型 BAAB 四核体系的自旋 Hamilton 算符 \hat{H} 的矩阵元的一般表达式. 用此式系统处理了 $M \cdot Cu \cdot Cu \cdot M$ (其中 M 是氧化数为 2 的 Zn, Cu, Ni, Co, Fe, Mn) 即 $S_2 = S_3 = 1/2$, $S_1 = S_4 = 0, 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2$ 的六个体系, 分别得出它们的能级和磁化率公式. 我们又合成了七个链型 BAAB 四核配合物 $(CuLMX_4)_2$, 其中 L 为双(N -氧化吡啶-2-甲醛)缩乙二醇胺(L')或双(N -氧化吡啶-2-甲醛)缩-1, 2-丙二醇胺(L''). 用 CF-1 型提拉样品磁强计测定了它们在 4.2—300 K 范围内的变温磁化率, 然后用理论得出的公式对实验数据进行最小二乘法拟合, 得出磁交换常数 J 值和 J' 值以及分裂因子 g 值, 所得 J 值说明了本文中的七个 $(CuLMX_4)_2$ 型分子中, 中间两个 Cu 原子之间有弱的铁磁性交换作用, 而所得的 J' 值则表明链端的 M 与相邻的 Cu 之间有弱的反铁磁性相互作用. 最后用 AGK 理论对交换途径作了说明.

双核和多核配合物的磁性研究, 从 Bleaney^[1]等关于醋酸铜的工作以来, 已有很大发展. 主要原因是磁交换作用的研究对于开发磁性材料, 弄清金属酶中心结构与生物功能的关系, 以及生物体内电子传递的途径等都有重大的意义^[2].

双核、三核和对称性高的正四面体(T_d), 有心三角形(D_{3h}), 平面正方形(D_{4h})和菱形(D_{2h})等四核分子的磁性都已有研究^[3]. 对称性较低的链型四核, 曾见报道的只有 Willett 等关于 $[(CH_3)_3NH]_2Cu_4Br_{10}$ 的工作^[4]. 我们对链型 BAAB 体系作了系统的理论处理, 合成了七个链型四核配合物, 测定了它们的变温磁化率, 用本文推出的公式对变温磁化率数据进行拟合, 得出 J 值和 J' 值, 讨论了这些配合物中的磁交换作用和交换途径.

理论处理

链型 BAAB 四核配合物中四个核的自旋依次为 S_1, S_2, S_3, S_4 .



其中 $S_1 = S_4, S_2 = S_3$, 磁交换常数 $J_{23} = J, J_{12} = J_{34} = J'$, 可略去 J_{13}, J_{24}, J_{14} , 即令 $J_{13} = J_{24} = J_{14} = 0$.

应用耦合方案 $S_1 + S_2 = S_{12}, S_3 + S_4 = S_{34}$, 和 $S_{12} + S_{34} = S$, 耦合态的波函数为 $|(S_1, S_2)S_{12}(S_3, S_4)S_{34}SM\rangle$, 或简写为 $|S_{12}S_{34}SM\rangle$, 其中 S 为总自旋量子数, M 为总自旋磁量子数. Heisenberg-Dirac-van Vleck (HDVV) 型自旋耦合 Hamilton 算符

$$\hat{H} = -2J\hat{S}_2 \cdot \hat{S}_3 - 2J'(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 + \hat{S}_3 \cdot \hat{S}_4).$$

我们用不可约张量方法^[5]导出以 $|S_{12}S_{34}SM\rangle$ 为基的 \hat{H} 的矩阵元的一般表达式:

$$\langle S_{12}S_{34}SM | \hat{H} | S'_{12}S'_{34}S'M' \rangle = \delta(SS')\delta(MM')\langle S_{12}S_{34}S | \hat{H} | S'_{12}S'_{34}S \rangle$$

即 $S \neq S'$ 或/和 $M \neq M'$ 的矩阵元都为零, 矩阵元的值不依赖于 M .

1988 年 8 月 11 日收到. 国家自然科学基金资助的课题. 七个配合物的 χ_M 实测值和拟合值存档于《化学学报》编辑部.

$$\begin{aligned}
& \langle S_{12} S_{34} S | \hat{H} | S'_{12} S'_{34} S \rangle \\
&= \delta(S_{12}, S'_{12}) \delta(S_{34}, S'_{34}) \left[(-1)^{S_{12}+S_1+S_2+1} (2J') \right. \\
& \quad \times [S_1(S_1+1)(2S_1+1)S_2(S_2+1)(2S_2+1)]^{1/2} \begin{Bmatrix} S_1 & S_2 & S_{12} \\ S_2 & S_1 & 1 \end{Bmatrix} \\
& \quad + (-1)^{S_{34}+S_3+S_4+1} (2J') [S_3(S_3+1)(2S_3+1)S_4(S_4+1)(2S_4+1)]^{1/2} \begin{Bmatrix} S_3 & S_4 & S_{34} \\ S_4 & S_3 & 1 \end{Bmatrix} \\
& \quad + (-1)^{S_{12}+S'_{12}+S_{34}+S'_{34}+S_1+S_2+S_3+S_4+S_1+S_2+S_3+S_4+1} (2J) [S_2(S_2+1)(2S_2+1)S_8(S_8+1)(2S_8+1)]^{1/2} \\
& \quad \times [(2S_{12}+1)(2S'_{12}+1)(2S_{34}+1)(2S'_{34}+1)]^{1/2} \\
& \quad \times \left\{ \begin{Bmatrix} S_{12} & S'_{12} & 1 \\ S'_{34} & S_{34} & S \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} S_{12} & S'_{12} & 1 \\ S_2 & S_2 & S_1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} S_{34} & S'_{34} & 1 \\ S_3 & S_3 & S_4 \end{Bmatrix} \right\} \quad (1)
\end{aligned}$$

式(1)中的 S_{12} , S_{34} 和 S 的取值限于 $|S_1-S_2| \leq S_{12} \leq (S_1+S_2)$, $|S_3-S_4| \leq S_{34} \leq (S_3+S_4)$, $|S_{12}-S_{34}| \leq S \leq (S_{12}+S_{34})$. $\left\{ \begin{matrix} \end{matrix} \right\}$ 代表 6- J 符号, 其值可由文献^[6]查得, 或用计算机程序^[7]算出.

对于双核铜*体系, 只要令 $S_2=S_3=1/2$, $S_1=S_4=0$, 此时 $S_{12}=1/2$, $S_{34}=1/2$, $S=1$ 或 0. 从式(1)就可以得到著名的 Bleaney-Bowers 公式.

对于四核铜体系, 只要令 $S_1=S_2=S_3=S_4=1/2$, 由此求出的能级和磁化率与 Willett 的结果^[4]也完全一致.

对于 Ni·Cu·Cu·Ni 体系, 即自旋依次为 1, 1/2, 1/2, 1, 从式(1)计算出的能量本征值列于表 1. 用表 1 的数据, 得 Ni·Cu·Cu·Ni 四核体系的磁化率公式为:

$$\begin{aligned}
\chi_M &= (N_0 g^2 \beta^2 / kT) Y / Z \\
Y &= 2[14 \exp(-E_1/kT) + 6 \exp(-E_2/kT) + 5 \exp(-E_3/kT) \\
& \quad + 5 \exp(-E_4/kT) + \exp(-E_6/kT) + \exp(-E_7/kT) + \exp(-E_8/kT)] \\
Z &= 7 \exp(-E_1/kT) + 8 \exp(-E_2/kT) + 5 \exp(-E_3/kT) \\
& \quad + 5 \exp(-E_4/kT) + 3 \exp(-E_6/kT) + 3 \exp(-E_7/kT) \\
& \quad + 3 \exp(-E_8/kT) + \exp(-E_9/kT) + \exp(-E_{10}/kT) \quad (2)
\end{aligned}$$

上式中, χ_M 为摩尔磁化率, N_0 为 Avogadro 常数, g 为分裂因子, β 为 Bohr 磁子, k 为

表 1 链型 Ni·Cu·Cu·Ni 四核体系的能级

自 旋	能 量
$S=3$	$E_1 = -J/2 - 2J'$
$S=2$	$E_2 = -J/2 + J'$ $E_{3,4} = J/2 - J'/2 \pm \frac{1}{2}(4J^2 + 4JJ' + 9J'^2)^{1/2}$
$S=1$	$E_5 = -J/2 + J'$ $E_{6,7,8} = J/6 + J' + \frac{2a}{3} \cos \frac{\theta + 2k\pi}{3}$
$S=0$	$E_{9,10} = J/2 + J' \pm (J^2 - 2JJ' + 9J'^2)^{1/2}$

注: $k=0, 1, 2$ $a=(4J^2-6JJ'+27J'^2)^{1/2}$

$\theta = \cos^{-1} \frac{b}{a^3}$ $b=J(8J^2-18JJ'+27J'^2)$

* 本文中 Zn, Cu, Ni, Co, Fe, Mn 的氧化数都是 2, S 依次为 0, 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2.

Boltzmann 常数, T 为绝对温度.

对于 $\text{Co}\cdot\text{Cu}\cdot\text{Cu}\cdot\text{Co}$ 体系, 即 $S_2=S_3=1/2$, $S_1=S_4=3/2$, 从式(1)计算出的能量本征值列于表 2, 用表 2 得出的磁化率公式为:

$$\chi_M = (N_0 g^2 \beta^2 / kT) Y / Z$$

$$Y = 2[30 \exp(-E_1/kT) + 20 \exp(-E_2/kT) + 14 \exp(-E_3/kT) + 14 \exp(-E_4/kT) + 5 \exp(-E_6/kT) + 5 \exp(-E_7/kT) + 5 \exp(-E_8/kT) + \exp(-E_{10}/kT) + \exp(-E_{11}/kT) + \exp(-E_{12}/kT)]$$

$$Z = 9 \exp(-E_1/kT) + 15 \exp(-E_2/kT) + 7 \exp(-E_3/kT) + 7 \exp(-E_4/kT) + 5 \exp(-E_6/kT) + 5 \exp(-E_7/kT) + 5 \exp(-E_8/kT) + 3 \exp(-E_{10}/kT) + 3 \exp(-E_{11}/kT) + 3 \exp(-E_{12}/kT) + \exp(-E_{13}/kT) + \exp(-E_{14}/kT) \quad (3)$$

表 2 链型 $\text{Co}\cdot\text{Cu}\cdot\text{Cu}\cdot\text{Co}$ 四核体系的能级

自 旋	能 量
$S=4$	$E_1 = -J/2 - 3J'$
$S=3$	$E_2 = -J/2 + J'$ $E_{3,4} = J/2 - J' \pm (J^2 + 2JJ' + 4J'^2)^{1/2}$
$S=2$	$E_5 = -J/2 + J'$ $E_{6,7,8} = J/6 + J' + \frac{2a}{3} \cos \frac{\theta + 2k\pi}{3}$
$S=1$	$E_9 = -J/2 + J'$ $E_{10,11,12} = J/6 + J' + \frac{2a}{3} \cos \frac{\phi + 2k\pi}{3}$
$S=0$	$E_{13,14} = J/2 + J' \pm (J^2 - 2JJ' + 16J'^2)^{1/2}$

注: $k=0, 1, 2$ $a = (4J^2 - 6JJ' + 48J'^2)^{1/2}$
 $\theta = \cos^{-1} \frac{b_2}{a^3}$ $b_2 = 2J(4J^2 - 9JJ' - 9J'^2)$
 $\phi = \cos^{-1} \frac{b_1}{a^3}$ $b_1 = 2J(4J^2 - 9JJ' + 45J'^2)$

对于 $\text{Fe}\cdot\text{Cu}\cdot\text{Cu}\cdot\text{Fe}$ 体系, 即 $S_2=S_3=1/2$, $S_1=S_4=2$, 从式(1)计算出的能量列于表 3, 得出的磁化率公式为:

$$\chi_M = (N_0 g^2 \beta^2 / kT) Y / Z$$

$$Y = 2[55 \exp(-E_1/kT) + 50 \exp(-E_2/kT) + 30 \exp(-E_3/kT) + 30 \exp(-E_4/kT) + 14 \exp(-E_6/kT) + 14 \exp(-E_7/kT) + 14 \exp(-E_8/kT) + 5 \exp(-E_{10}/kT) + 5 \exp(-E_{11}/kT) + 5 \exp(-E_{12}/kT) + \exp(-E_{14}/kT) + \exp(-E_{15}/kT) + \exp(-E_{16}/kT)]$$

$$Z = 11 \exp(-E_1/kT) + 24 \exp(-E_2/kT) + 9 \exp(-E_3/kT) + 9 \exp(-E_4/kT) + 7 \exp(-E_6/kT) + 7 \exp(-E_7/kT) + 7 \exp(-E_8/kT) + 5 \exp(-E_{10}/kT) + 5 \exp(-E_{11}/kT) + 5 \exp(-E_{12}/kT) + 3 \exp(-E_{14}/kT) + 3 \exp(-E_{15}/kT) + 3 \exp(-E_{16}/kT) + \exp(-E_{17}/kT) + \exp(-E_{18}/kT) \quad (4)$$

表 3 链型 Fe·Cu·Cu·Fe 四核体系的能级

自 旋	能 量
$S=5$	$E_1 = -J/2 - 4J'$
$S=4$	$E_2 = -J/2 + J'$ $E_{3,4} = J/2 - 3J'/2 \pm \frac{1}{2}(4J^2 + 12JJ' + 25J'^2)^{1/2}$
$S=3$	$E_5 = -J/2 + J'$ $E_{6,7,8} = J/6 + J' + \frac{2a}{3} \cos \frac{\theta + 2k\pi}{3}$
$S=2$	$E_9 = -J/2 + J'$ $E_{10,11,12} = J/6 + J' + \frac{2a}{3} \cos \frac{\phi + 2k\pi}{3}$
$S=1$	$E_{13} = -J/2 + J'$ $E_{14,15,16} = J/6 + J' + \frac{2a}{3} \cos \frac{\psi + 2k\pi}{3}$
$S=0$	$E_{17,18} = J/2 + J' \pm (J^2 - 2JJ' + 25J'^2)^{1/2}$

注: $k=0, 1, 2$ $a = (4J^2 - 6JJ' + 75J'^2)^{1/2}$

$$\theta = \cos^{-1} \frac{b_3}{a^3} \quad b_3 = J(8J^2 - 18JJ' - 99J'^2)$$

$$\phi = \cos^{-1} \frac{b_2}{a^3} \quad b_2 = J(8J^2 - 18JJ' + 63J'^2)$$

$$\psi = \cos^{-1} \frac{b_1}{a^3} \quad b_1 = J(8J^2 - 18JJ' + 171J'^2)$$

对于 Mn·Cu·Cu·Mn 体系, 即 $S_2=S_3=1/2$, $S_1=S_4=5/2$, 从式(1)计算出的能量列于表 4, 磁化率公式为:

$$\chi_M = (N_0 g^2 \beta^2 / kT) Y / Z$$

$$Y = 2[91 \exp(-E_1/kT) + 105 \exp(-E_2/kT) + 55 \exp(-E_3/kT) + 55 \exp(-E_4/kT) + 30 \exp(-E_5/kT) + 30 \exp(-E_7/kT) + 30 \exp(-E_8/kT) + 14 \exp(-E_{10}/kT) + 14 \exp(-E_{11}/kT) + 14 \exp(-E_{12}/kT) + 5 \exp(-E_{14}/kT) + 5 \exp(-E_{15}/kT) + 5 \exp(-E_{16}/kT) + \exp(-E_{18}/kT) + \exp(-E_{19}/kT) + \exp(-E_{20}/kT)]$$

$$Z = 13 \exp(-E_1/kT) + 35 \exp(-E_2/kT) + 11 \exp(-E_3/kT) + 11 \exp(-E_4/kT) + 9 \exp(-E_5/kT) + 9 \exp(-E_7/kT) + 9 \exp(-E_8/kT) + 7 \exp(-E_{10}/kT) + 7 \exp(-E_{11}/kT) + 7 \exp(-E_{12}/kT) + 5 \exp(-E_{14}/kT) + 5 \exp(-E_{15}/kT) + 5 \exp(-E_{16}/kT) + 3 \exp(-E_{18}/kT) + 3 \exp(-E_{19}/kT) + 3 \exp(-E_{20}/kT) + \exp(-E_{21}/kT) + \exp(-E_{22}/kT). \quad (5)$$

以上我们系统地求出了 BAAB 体系 M·Cu·Cu·M 型(M=Ni, Co, Fe 和 Mn)四核配合物的磁化率公式。

表 4 链型 Mn·Cu·Cu·Mn 四核体系的能级

自 旋	能 量
$S=6$	$E_1 = -J/2 - 5J'$
$S=5$	$E_2 = -J/2 + J'$ $E_{3,4} = J/2 - 2J' \pm (J^2 + 4JJ' + 9J'^2)^{1/2}$
$S=4$	$E_5 = -J/2 + J'$ $E_{6,7,8} = J/6 + J' + \frac{2a}{3} \cos \frac{\theta + 2k\pi}{3}$
$S=3$	$E_9 = -J/2 + J'$ $E_{10,11,12} = J/6 + J' + \frac{2a}{3} \cos \frac{\phi + 2k\pi}{3}$
$S=2$	$E_{13} = -J/2 + J'$ $E_{14,15,16} = J/6 + J' + \frac{2a}{3} \cos \frac{\psi + 2k\pi}{3}$
$S=1$	$E_{17} = -J/2 + J'$ $E_{18,19,20} = J/6 + J' + \frac{2a}{3} \cos \frac{\omega + 2k\pi}{3}$
$S=0$	$E_{21,22} = J/2 + J' \pm (J^2 - 2JJ' + 36J'^2)^{1/2}$

$$\text{注: } k=0, 1, 2 \quad a = (4J^2 - 6JJ' + 108J'^2)^{1/2}$$

$$\theta = \cos^{-1} \frac{b_4}{a^2} \quad b_4 = 2J(4J^2 - 9JJ' - 108J'^2)$$

$$\phi = \cos^{-1} \frac{b_3}{a^2} \quad b_3 = 2J(4J^2 - 9JJ')$$

$$\psi = \cos^{-1} \frac{b_2}{a^2} \quad b_2 = 2J(4J^2 - 9JJ' + 31J'^2)$$

$$\omega = \cos^{-1} \frac{b_1}{a^2} \quad b_1 = 2J(4J^2 - 9JJ' + 135J'^2)$$

结 果 与 讨 论

我们用双(*N*-氧化吡啶-2-甲醛)缩乙二醇(简称为 L')或双(*N*-氧化吡啶-2-甲醛)缩-1,2-丙二胺(简称为 L'')在乙醇溶液中和 Cu(ClO₄)₂·6H₂O 反应,生成相应的单核铜配合物 [CuL(H₂O)](ClO₄)₂^[8], L=L' 或 L''. 这两种单核铜配合物在乙腈-乙醇混合溶剂中与 MX₂ (X=Cl, Br; M=Zn, Cu, Co, Mn) 反应,得到七个链型四核配合物,分别是: (CuL'ZnCl₄)₂(**1**), (CuL'CuCl₄)₂(**2**), (CuL'CuBr₄)₂(**3**), (CuL'CoCl₄)₂(**4**), (CuL''CoCl₄)₂(**5**), (CuL'MnCl₄)₂(**6**), (CuL''MnCl₄)₂(**7**). 关于这七个四核配合物的合成和表征,我们将另文报道.

配合物 **1** 在 R3M/E 四圆衍射仪上测定了单晶结构. 分子结构示于图 1. 中间两个 Cu 通过吡啶氮上的氧相桥连, 链端的 Zn 通过 Cl 与 Cu 相桥连. Cu 是六配位变形四方双锥构型, 四个短键分别为 Cu—O(1), 1.934; Cu—O(2), 1.913; Cu—N(2), 1.941; Cu—N(3), 1.917 Å. Cu 和 O(1), O(2), N(2), N(3) 处在一近似平面上. 桥连键长 Cu—O(1'), 2.819; Cu—Cl(1), 2.727 Å. Zn 是四配位的四面体构型, 桥连键长 Zn—Cl(1) 为 2.297 Å, 其他三个 Zn—Cl 键长平均为 2.254 Å. 桥连夹角 Cu—O(1)—Cu' 为 96.4°, Cu—Cl(1)—Zn 为 110.1°. 因而我们确定所合成的七个四核配合物都是链型 BAAB, 即 M·Cu·Cu·M 结构.

我们在 OF-1 型提拉样品磁强计上测得了这七个四核配合物在 4.2—300 K 范围内的变温磁化率.

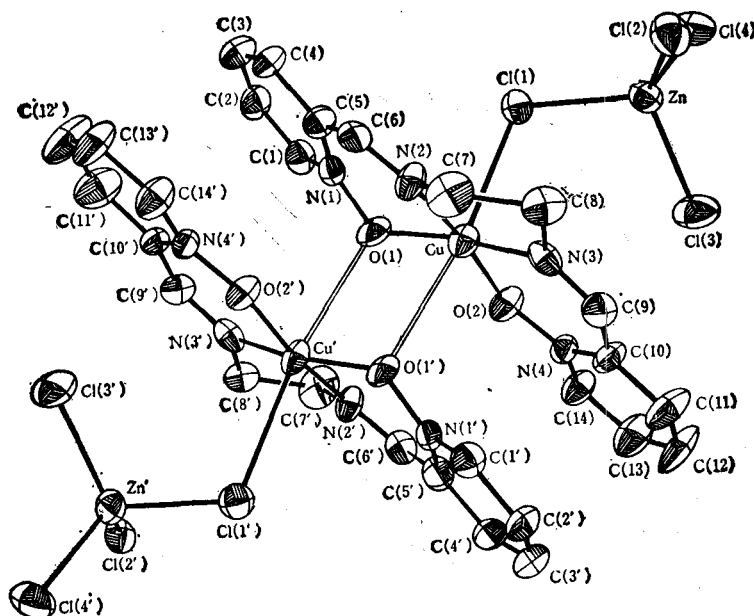


图1 配合物1的分子结构

配合物1虽有 $\text{Zn} \cdot \text{Cu} \cdot \text{Cu} \cdot \text{Zn}$ 四个核,但由于 Zn(II) 是 d^{10} 组态,没有未成对电子,因而可当作双核铜而用 Bleaney-Bowers 公式处理,用最小二乘法拟合实验数据得出 $J = 4.6 \text{ cm}^{-1} = 6.6 \text{ K}$. 关于这个配合物的晶体结构和磁性的详细分析,我们也在另文中报道.

其他六个配合物中,四核铜配合物2,3用 Willett 等的公式处理, $\text{M} = \text{Co}$ 的4,5用式(3)处理, $\text{M} = \text{Mn}$ 的6,7用式(5)处理. 实验测定的变温磁化率经 Pascal 校正^[9]后,用最小二乘法拟合,得出的 J 和 J' 以及 g 值见表5. 这些结果说明中间两个 Cu 原子之间有弱的铁磁性相互作用(J 是不大的正值),而链端的 M 与相邻的 Cu 之间有弱的反铁磁性相互作用(J' 是绝对值不大的负值).

表5 四核配合物的磁交换常数 J 值, J' 值和分裂因子 g 值

配合物	J/K	J'/K	g	$F \times 10^3$
1	6.6	—	2.09	0.761
2	10.8	-1.3	2.21	0.443
3	10.6	-1.7	2.21	0.749
4	10.1	-1.52	2.23	0.424
5	12.6	-1.22	2.26	0.114
6	4.1	-1.28	2.05	0.631
7	4.8	-2.06	2.10	0.431

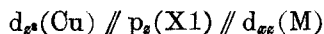
* $F = \sum (\chi_{\text{obs}} - \chi_{\text{cal}})^2 / \sum \chi_{\text{obs}}^2$, 式中 χ_{obs} 和 χ_{cal} 为 χ_{M} 的实测值和拟合值.

对于这类链型四核配合物的磁交换机理可用 AGK (Anderson-Goodenough-Kanamori) 理论^[10,11]加以解释. 中间两个 Cu 原子是变形四方双锥构型,两个 Cu 原子之间通过桥连氧原子之间的轨道关系如下:

$$d_{x^2-y^2}(\text{Cu}') \perp p_z(\text{O1}) \perp p_x(\text{O1}) \parallel d_{x^2-y^2}(\text{Cu})$$

其中 \perp 表示正交, \parallel 表示重叠积分不为零,因而 Cu—Cu 之间是铁磁性耦合.

链端的 M 有近似正四面体构型, Cu 和 M 之间通过如下 $\sigma-\pi$ 交换途径而产生超交换作用.



因而 Cu—M 之间呈反铁磁性耦合.

致谢: 本文中变温磁化率是中国科学院物理研究所樊世勇同志测定, 配合物 **1** 的晶体结构测定得到中国科学院成都分院分析测试中心周忠远副研究员的帮助, 特此一并致谢.

参 考 文 献

- [1] Bleaney, B.; Bowers, K. D., *Proc. Roy. Soc.*, **1952**, *A214*, 451.
- [2] Kahn, O., "Magneto-structural Correlations in Exchange Coupled Systems", ed. by Willett, R. D.; Gatteschi, D.; Kahn, O., D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, **1985**, p. 37.
- [3] 上野景平, "キレート化学(2)", 南江堂, 东京, **1976**, p. 462.
- [4] Rubenacker, G. V.; Drumheller, J. E.; Emerson, K.; Willett, R. D., *J. Mag. Mater.*, **1986**, *54*, 1483.
- [5] (a) Fano, U.; Racah, G., "Irreducible Tensorial Sets", Academic Press, New York, **1959**, p. 84;
(b) Griffith, J. S., *Struct. Bonding (Berlin)*, **1972**, *10*, 87;
(c) Silver, B. L., "Irreducible Tensor Methods", Academic Press, New York, **1976**, p. 113.
- [6] Rotenberg, M.; Bivens, R.; Metropolis, N.; Wooten, J. K., Jr., "The 3-j and 6-j Symbols", The Technology Press, MIT, Cambridge, Massachusetts, **1959**.
- [7] Gerloch, M., "Magnetism and Ligand-field Analysis", Cambridge University Press, London, **1983**, p. 578.
- [8] 臧 焰, 陆 勤, 尹湛峰, 曾 成, 戴安邦, 周忠远, 高等学校化学学报, **1989**, *10*, 1.
- [9] (a) Earnshaw, A., "Introduction to Magnetochemistry", Academic Press, London, **1968**, p. 5;
(b) "Theory and Applications of Molecular Paramagnetism", ed. by Boudreaux, E. A.; Mulay, L. N., J. Wiley, New York, **1976**, p. 491.
- [10] Hatfield, W. E., "Theory and Applications of Molecular Paramagnetism", ed. by Boudreaux, E. A.; Mulay, L. N., J. Wiley, New York, **1976**, p. 349.
- [11] 上野景平, "キレート化学(2)", 南江堂, 东京, **1976**, p. 437.

Magnetic Exchange Interaction in Linear Tetranuclear Complexes

Zeng, Cheng* Zang, Yan Wang, Guo-Xiong Dai, An-Bang

(Coordination Chemistry Institute, Nanjing University, Nanjing)

Abstract

Using irreducible tensor method, we have derived the general expression of the matrix element of the hamiltonian \hat{H} of linear tetranuclear BAAB complex. The systems of $M \cdot Cu \cdot Cu \cdot M$ (M is Ni, Co, Fe or Mn with oxidation number 2), that is, $S_2 = S_3 = 1/2$, $S_1 = S_4 = 1, 3/2, 2$ or $5/2$ have been systematically treated with the general expression to obtain their energy levels and magnetic susceptibility formulas. Seven linear tetranuclear BAAB complexes $(CuLMX_4)_2$ with $L=2$, 2'-[1, 2-ethanediylbis(nitrilomethylidyne)] bis-pyridine N -oxide (L') or 2, 2'-[1, 2-propanediylbis(nitrilomethylidyne)] bis-pyridine N -oxide (L''), $X=Cl$ or Br , have been synthesised and their temperature dependences of magnetic susceptibilities have been determined within temperature range 4.2–300 K by CF-1 extracting sample magnetometer. The experimental magnetic susceptibility data have been fitted with the theoretical formulas, and the magnetic exchange constants J and J' and splitting factor g values have been obtained. Small positive J values show that there is weak ferromagnetic interaction between two central Cu atoms and small negative J' values show that there is weak antiferromagnetic interaction between M and its vicinal Cu. The exchange pathway has been explained with the AGK (Anderson-Goodenough-Kanamori) theory.