

MAGNETOCHEMISTRY

[美] 理查德 L. 卡林 著

磁 — 化 — 学

南京大学出版社

内 容 提 要

本书详细地讨论了过渡金属配位化合物的磁性质及其与分子几何形状、化学键等化学结构的关系。作者在书中引用了大量文献和数据,从理论和实验的角度对上述内容作了定性的和定量的研究。特别是第十章,以一些已被透彻研究过的、也是最重要的一些磁性化合物作为特例,来综合应用前面各章所讲过的原理,以帮助读者牢固掌握磁化学的最基本内容。

这是一本教科书类型的书,对化学家、物理学家、生物学家以及从事这方面工作的教师、研究生、本科生、技术人员都有很大参考价值。

Richard L. Carlin

Magnetochemistry

by Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1986

磁 化 学

〔美〕理查德 L. 卡林 著

万纯娣 臧 焰 胡永珠 万春华 译

王国雄 校

南京大学出版社出版

(南京大学校内)

江苏省新华书店发行 江苏练湖印刷厂印刷

1990年9月第1版 1990年9月第1次印刷

开本: 850×1168 1/32 印张: 13.25 字数: 342千

印数 1—1000

ISBN 7-305-00672-6/O·39 定价: 7.50 元

前 言

《磁化学》一书由美国著名化学家、芝加哥伊利诺斯大学化学系教授理查德 L. 卡林所著。万纯娣翻译其中第 1、2、3、11 章及人名索引；臧焰翻译第 4、8、9、10 章；胡永珠翻译第 5 章及第 7 章的 7.9—7.11 节；万春华翻译第 6 章及第 7 章的 7.1—7.8 节。由南京大学王国雄副教授校稿、沙振舜副教授审校。他们对我们的译稿提出了许多宝贵的修改意见。《磁化学》一书的出版还得到了南京大学出版社领导及其他同志的热情关怀、支持和帮助，在此我们一并表示衷心的感谢。

由于译者水平有限，错误和不妥之处恳请读者指正。

译 者

1990 年 6 月于南京

序 言

这是一本论述磁学方面我感兴趣的问题的书。我认为这些问题是重要的，其他一些化学家也会感兴趣。限于我感兴趣的问题，是因为写好作者不大熟悉的那些问题是困难的。概括地说，配位化合物的化学和物理性质是本书的内容。

磁化学研究的是金属离子的基态。当离子不发生相互作用时，对单个离子现象的研究称为顺磁性。当金属离子发生相互作用时，我们就要涉及到集体现象，例如长程有序中发生的现象。几年前，Hans Van Duynveldt和我出版了一本详细研讨这些问题的书。从那时起，这个领域进展迅速，因此需要使那本书能反映最新的成就。此外，我感到将更多的辅助材料包括进来使之成为像教科书那样可能更有用处。本书就是这些感受的结果。

磁学是最古老的学科之一，至少从上世纪末以来物理学家和化学家已经关心原子与分子的磁性了。荣获诺贝尔奖的范弗列克(J.H. Van Vleck)写了一篇简短的磁学综合评论^[1]，并认为量子力学是理解磁学的关键。我则更进一步认为磁学是理解量子力学的关键，至少从教学法的意义上来讲是如此，因为在这门学科中可以定量地理解那么多物理现象。我希望本书表达了这种意思。

在这里单位是个麻烦事，因为在磁化学领域中工作的人们迄今还未采用国际单位制(SI)。我已将外加磁场的文献值从奥斯特(Os)变换到特斯拉(T)，只要在那里是适宜的，并尝试全都用焦耳作为能量的单位。为了避免混淆，一般我引用从所给文献

[1] Van Vleck J.H., Rev. Mod. Phys. 50, 181(1978)

中摘录的参量，然后转换成 SI 单位，写在括号中。

我想再一次将本书献给我的妻子 Dorothy，因为她从未回答我不停地提出的问题：我究竟为什么写这本书？我也想感谢 Hans Van Duyneveldt 阅读了手稿，并提出了有见解的批评。他还总是耐心地向我解释许多问题。Jos de Jongh 也教过我许多有关磁学的知识。我还想感谢我的世界各地的同事们，他们足够慷慨地将论文预印件和抽印本寄给我，使我能引用他们的著作，并同意我从他们的出版物中翻印图表。我对过渡金属配合物磁性的研究，由国家自然科学基金会材料研究部的固态化学计划中的连续拨款资助。打字大部分是由我的好友 Wally Berkowicz、Pat Campbell 和 Regina Gierlowski 完成的。

Richard L. Carlin

1985 年 10 月于芝加哥

符 号 表

M = 磁化强度

H = 磁场强度

κ = 磁化率

v = 摩尔体积

n = 主量子数

l = 轨道量子数

m = 磁量子数

m_s = 磁量子数

s = 总自旋

l = 总角动量

M_L = 总角动量量子数

M_s = 总自旋量子数

C = 居里常数

T = 绝对温度

μ = 磁矩

k = 玻耳兹曼常数

g = 朗德常数

N = 阿伏伽德罗常数

μ_B = 玻尔磁子

h = 普朗克常数

c = 光速

m = 电子质量

e = 电子电荷

P = 压强

V = 体积

R = 摩尔气体常数

Z = 配分函数

D, δ = 零场分裂参数
 H = 哈密顿量
 S = 自旋算符
 $10Dq$ = 立方晶场分裂
 ν = 频率
 Q = 热量
 U = 内能
 S = 熵
 E = 焓
 F = 亥姆霍兹自由能
 G = 吉布斯自由能
 c = 比热
 $B_s(\eta)$ = 布里渊函数
 τ = 弛豫时间
 ω = 角频率
 E = 能量
 g_s = 分裂因子
 S = 总自旋磁矩
 L = 总轨道磁矩
 H = 磁场
 λ = 自旋-轨道耦合常数
 J = 交换常数
 d = 畸变矢量
 T_c = 临界温度
 λ = 外斯场常数
 z = 磁性配位数
 N = 退磁因子
 P_c = 临界浓度
 ε = 电压
 n = 摩尔数
 I = 电流

目 录

符号表

第一章 抗磁性和顺磁性

1.1 引言	1
1.2 抗磁性	2
1.3 原子谱项符号	5
1.4 顺磁性	7
1.5 遵守居里定律的某些磁体	12
1.6 居里-外斯定律	14
1.7 与温度无关的顺磁性	15
1.8 参考文献	16
1.9 一般的参考文献	16
1.10 附录	16
1.10.1 物理常数和单位	16
1.10.2 双曲函数	16
1.10.3 磁性离子系统的磁矩	18
1.10.4 参考文献	22

第二章 顺磁性：零场分裂

2.1 引言	23
2.2 范弗列克方程	24
2.3 顺磁的各向异性	26
2.4 自旋-轨道耦合	33
2.5 有效自旋	35
2.6 D的直接测量	37
2.7 电子顺磁共振(EPR)	39
2.8 参考文献	42

第三章 热力学

3.1 引言	44
3.2 热力学关系式	44
3.3 热效应	47
3.4 绝热去磁作用	51
3.5 肖脱基反常	53
3.6 自旋晶格弛豫	59
3.7 参考文献	61

第四章 顺磁性和晶场：铁系离子

4.1 引言	62
4.2 自由离子的磁性	62
4.3 轨道角动量的猝灭	63
4.4 配位化合物	65
4.5 扬-特勒效应	67
4.6 铁系离子	69
4.6.1 钛(Ⅲ)	66
4.6.2 钒(Ⅲ)	74
4.6.3 钒酰	75
4.6.4 铬(Ⅲ)	75
4.6.5 锰(Ⅱ)	77
4.6.6 铁(Ⅲ)	78
4.6.7 铬(Ⅱ)、锰(Ⅲ)和铁(Ⅱ)	78
4.6.8 钴(Ⅱ)	79
4.6.9 镍(Ⅱ)	82
4.6.10 铜(Ⅱ)	83
4.7 参考文献	83

第五章 磁交换引论：双聚物和簇

5.1 引言	85
5.2 能级和比热	87
5.3 磁化率	91

5.4 醋酸铜和有关的化合物	95
5.5 某些其他双聚物	102
5.6 电子顺磁共振测量	121
5.7 簇	122
5.8 伊辛模型	133
5.9 参考文献	136

第六章 长程有序、铁磁性和反铁磁性

6.1 引言	140
6.2 铁磁性的分子场理论	141
6.3 热效应	144
6.4 反铁磁性的分子场理论	145
6.5 伊辛模型、XY模型和海森伯模型	154
6.6 偶极-偶极相互作用	163
6.7 交换作用对顺磁磁化率的影响	164
6.8 超交换作用	165
6.9 与场有关的现象	166
6.9.1 自旋翻转	166
6.9.2 场致有序	169
6.10 铁磁体	177
6.11 亚铁磁性	184
6.12 磁性倾斜和弱铁磁性	184
6.13 3d 离子的特征行为	192
6.14 参考文献	200

第七章 低维磁学

7.1 引言	203
7.2 一维或直链系统	204
7.2.1 伊辛模型	207
7.2.2 海森伯系统	209
7.2.3 XY 系统	216
7.2.4 某些其他情况	221

7.3 长程有序	227
7.4 交变的直链	230
7.5 自旋-派厄斯系统	233
7.6 二维或平面系统	234
7.7 $\text{CaCu}(\text{OAc})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	251
7.8 变磁性	253
7.9 倾斜作用和弱铁磁性	258
7.10 某些铁磁性的直链	266
7.11 孤子	277
7.12 参考文献	278

第八章 重过渡金属

8.1 引言	285
8.2 钼(Ⅱ)	286
8.3 钨(Ⅲ)	287
8.4 铼(Ⅳ)	292
8.5 钨(Ⅲ)	293
8.6 铼(Ⅳ)	294
8.7 参考文献	298

第九章 稀土或镧系元素

9.1 引言	300
9.2 铈	303
9.3 镨	309
9.4 钕	310
9.5 钐	312
9.6 铕	313
9.7 钆	314
9.8 铽	319
9.9 镱	320
9.10 铥	322
9.11 镱	323

9.12 铊.....	325
9.13 镱.....	326
9.14 若干其他系统.....	326
9.15 参考文献.....	329

第十章 若干实例

10.1 引言.....	332
10.2 水合卤化镍.....	332
10.3 三(胺基二硫代甲酸根)合铁(Ⅲ).....	340
10.4 $s = \frac{3}{2}$ 铁(Ⅲ).....	344
10.5 四水合醋酸锰.....	348
10.6 多聚体的 NiX_2L_2	353
10.7 水合硝酸镍.....	356
10.8 N-氧化吡啶系列.....	359
10.9 $A_2[FeX_5(H_2O)]$ 系列的反铁磁质.....	368
10.10 若干稀释实验.....	376
10.11 钴(Ⅱ)的生物磁化学.....	384
10.12 参考文献.....	388

第十一章 某些实验技术

11.1 引言.....	393
11.2 比热的测量.....	393
11.3 古依天平和法拉第天平.....	396
11.4 交变场中的磁化率.....	397
11.5 各向异性磁化率.....	403
11.6 参考文献.....	405

人名索引

第一章 抗磁性和顺磁性

1.1 引言

这是一本叙述过渡金属配合物磁性的书。对本课题已作了长期的研究，早在 19 世纪 30 年代泡令 (Pauling) 就了解到在磁性和配合物中金属离子成键之间有一个判断准则。确实，好几年来，磁性质继续被用在这个方面。随着时间的推移和在这个领域工作中物理学家的影响，重点已转移，致使化学家对磁现象本身变得更感兴趣。本课题不再是次要的课题。这个新重点的一个结果是：化学家已继续降低了他们的实验温度，延伸到液氮温度进行测量在目前是常见的。

这些可用来作为如 Huheey^[1] 所著的无机化学最新课本的补充资料。我们撇开从磁测量计算化合物中不成对电子数的想法，转而研究与温度有关的重要特性。我们强调与结构相关的磁性质，它是由磁有序化现象发展而来的。这领域中某些方面比较量化的处理能在卡林 (Carlin) 和杜伊尼夫特 (Dyaneveldt)^[2] 所著的书中找到，元素叙述性化学的详情能在科顿 (Cotton) 和威尔金森 (Wilkinson)^[3] 所著的教科书中找到。

磁化率不过是材料对外加 (即外部) 的磁场响应的定量量度。某些称为抗磁体的物质要被外部磁场轻微排斥。另外，称作顺磁体的某些物质要被外加磁场吸引。因此，它们在磁场中变得更重了，由此提供了测量磁化率的一种经典方法，即古依 (Gouy) 法。抗磁磁化率是与温度无关的，而顺磁磁化率则与样品的温度有关，其与温度的关系常常呈现出颇为复杂的形式。另外，许多顺磁性材料有相互作用，由此使它们的形成反铁磁体或铁磁体，它们

与温度有关的性质变得更加复杂，这些摘录将详细地概述这些不同的特性，并把磁特性与材料的化学性质联系起来。

由于磁化率的单位问题常常是混乱的，所以让我们强调这一点。对于磁化率 χ ，定义是 $M = \chi H$ ，式中 M 是磁化强度(单位体积的磁矩)， H 是磁场强度。这个 χ 是无量纲的，但能表示为 emu/cm^3 (电磁单位/厘米³)。因此，电磁单位的量纲是厘米³。(注：emu 是电磁单位的缩写——译注)摩尔磁化率 χ_N 由 χ 和摩尔体积 v (以 cm^3/mol 表示) 相乘而获得。于是，由摩尔磁化率得出 $M = H\chi_N/v$ ，或 $Mv = \chi_N H$ ，式中 Mv 此刻是磁矩/摩尔。因此，摩尔磁化率的量纲是 emu/mol 或 cm^3/mol 。我们在下文将省去 χ 的下标。

对于理解磁系统来说，另一个重要物理量是比热。的确，如果没有比热的测量，磁学的研究是不完全的，至少在低温是这样。这点在本书里是强调的。

最后，不管分子有没有相互作用，它们的磁性取决于局部的几何形状和它们之间的化学键。这意味着要对磁系统真正理解就需要确定分子的几何形状，分子几何形状的确定通常利用 X 射线晶体结构测定来完成。在此之后化学家必须关心磁性与结构的关联，本书始终强调这一点。

1.2 抗磁性

让我们首先来研究抗磁性，虽然抗磁性本身对于过渡金属化学来说并不十分重要，但是由于抗磁性是所有物质的一个根本属性，所以是不能忽略的。

当考虑具有完全填满的电子壳层的材料(即不包括任何不成对电子的系统)时，抗磁性是特别重要的。这并不能作为抗磁体的可用定义。后文将看到，某些顺磁材料在一定条件下能变成抗磁性的。因此，我们将采用下述定义^[4, 5]：

把一个样品放置在磁场 H 中，通常材料内部的磁场与自由

空间的值不同。因而，该物体被磁化，并且如果样品内磁力线密度减小，那么就可把这种物质说成是**抗磁性的**。因为这等于说抗磁体就是这样的物质，它会产生一个磁通，与引起该磁通的外磁场相对抗。可见，该物质将力图向场强较低的区域移动，或从场中移出来。

抗磁材料的摩尔磁化率是负的，而且相当小，量级为 $-1 \times 10^{-6} \sim -100 \times 10^{-6} \text{emu/mol}$ 。抗磁磁化率和场强与温度均无关。我们的目的是，仅仅把它们用作磁化率测量的校正，以便获得顺磁磁化率。

抗磁性是所有物质的一种属性，并且起源于成对电子与磁场的相互作用。由于具有不成对电子的过渡金属物质同样有许多填满的壳层，过渡金属的磁化率也有填满的壳层抗磁的成分。抗磁磁化率比顺磁磁化率小得多，通常能够通过测量磁化率与温度的关系将它们区分。事实上，顺磁磁化率在低温时常常变得如此之大，以致于几乎不用对它们进行校正。

分子中原子的抗磁磁化率大都是可相加的，对于过渡金属配合物中的配位原子和中心离子，这就提供了一种估算它们的抗磁磁化率的方法，帕斯卡 (Pascal) 常数(表 1.1)给出了这种处理的一种经验方法。还附加了每个原子的原子磁化率以及结构的校正，以便计及像配体中的 π 键这样的因素。例如 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的磁化率中，抗磁贡献的计算如下：

$$\begin{aligned} \text{K}^+ \quad 3(-14.9 \times 10^{-6}) &= -44.7 \times 10^{-6} \\ \text{CN}^- \quad 6(-13.0 \times 10^{-6}) &= -78.0 \times 10^{-6} \\ \hline &= -122.7 \times 10^{-6} (\text{emu/mol}) \end{aligned}$$

这种处理方法只能达到中等精度，且所给的值随化合物的不同而改变。在某些情况下，找出所研究的顺磁化合物的一种抗磁性类似物，直接测量其磁化率，可以得到较高的精度。另一方面，因为室温时的顺磁磁化率在 $(10^2 \sim 10^4) \times 10^{-6} \text{emu/mol}$ 范围内，并随温度的降低而增加，所以抗磁贡献的精确计算往往是不重要的

表 1.1 帕 斯 卡 常 数*
(每克原子的磁化率 $\times 10^6 \text{emu}$)

正 离 子		负离子	
Li ⁺	- 1.0	F ⁻	- 9.1
Na ⁺	- 6.8	Cl ⁻	-23.4
K ⁺	-14.9	Br ⁻	-34.6
Rb ⁺	-22.5	I ⁻	-50.6
Cs ⁺	-35.0	NO ₃ ⁻	-18.9
Tl ⁺	-35.7	ClO ₃ ⁻	-30.2
NH ₄ ⁺	-13.3	ClO ₄ ⁻	-32.0
Hg ²⁺	-40.0	CN ⁻	-13.0
Mg ²⁺	- 5.0	NCS ⁻	-31.0
Zn ²⁺	-15.0	OH ⁻	-12.0
Pb ²⁺	-32.0	SO ₄ ²⁻	-40.1
Ca ²⁺	-10.4	O ²⁻	-12.0
中性原子			
H	-2.93	As(III)	-20.9
C	-6.00	Sb(III)	-74.0
N(环)	-4.61	F	- 6.3
N(开链)	-5.57	Cl	-20.1
N(酰亚胺)	-2.11	Br	-30.6
O(醚或醇)	-4.61	I	-44.6
O(醛或酮)	-1.73	S	-15.0
P	-26.3	Se	-23.0
As(V)	-43.0		
某些常见的分子			
H ₂ O	-13	C ₂ O ₄ ²⁻	- 25
NH ₃	-18	乙酰丙酮	- 52
C ₂ H ₄	-15	吡啶	- 49
CH ₃ COO ⁻	-30	联二吡啶	-105
H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂	-46	邻-菲咯啉	-128
结构的校正			
C=C	5.5	N=N	1.8
C=C-C=C	10.6	C=N-R	8.2
C≡C	0.8	C-Cl	3.1
C在苯环中	0.24	C-Br	4.1

* 从参考文献[5]获得

1.3 原子谱项符号

每个电子组态由其四个量子数 n 、 l 、 m 和 m_s 表征，它们被限定在下列值： $0 \leq l \leq n-1$ 和 $m_s = \pm \frac{1}{2}$ 。铁系离子有 $n=3$ 和 $l=2$ ，这意味着 m 只能取 2, 1, 0, -1 和 -2 值；并且这些态的每一个与 $m_s = \pm \frac{1}{2}$ 相结合，我们就看出在这个壳层内最多能有 10 个电子。这个结果和泡利 (Pauli) 原理一致。相应的元素 (Ti—Cu) 通常称为 3d 或铁系。其他壳层或状态命名如下表：

$l =$	0	1	2	3
壳层	s	p	d	f
轨道简并度	1	3	5	7
m	0	0, ± 1	0, $\pm 1, \pm 2$	0, $\pm 1, \pm 2, \pm 3$

为了描述一个原子或离子的状态，必须把电子的量子数组合成为称作拉塞尔-桑德斯 (Russell-Saunders, R-S) 谱项符号；当自旋-轨道耦合比较弱时，这样做是正确的。R-S 谱项符号的一般表达式是 ^{2S+1}L ，式中 $L = S, P, D, F \dots$ (当 $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ 时)。具有填满壳层的原子有 $s=0$ 和 $l=0$ ，因此被说成是处在 1S 态。

参照碳原子的 $(2p)^2$ 组态，不难描述谱项符号的推导。每个电子具有 $n=2$ 和 $l=1$ ，于是我们可把满足泡利原理的 m 和 m_s 值列成一个表 (表 1.2)。量子数 m 将取 0、+1 和 -1，而 m_s 是 $+\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$ ；不能给两个电子指派同一组量子数。如表 1.2 所示的那样，有 15 个允许的这种组合或微观态。 l 的值是 $(M_L)_{\max}$ ，并且求得第一个值是 2。5 个微观态属于这样的态 ($\mu_l = 2, 1, 0, -1, -2$)；并且可以发现这些微观态均有 $s = (M_s)_{\max} = 0$ 。这种五重简并态被称为 1D 。