

SIMETRIA REVERSĂRII TIMPULUI ȘI ROLUL EI ÎN SINTEZA CONTROLATĂ A COMPUȘILOR COORDINATIVI BINUCLEARI

Membbru corespondent al AȘM Ion GERU
Institutul de Chimie al AȘM

TIME-REVERSAL SYMMETRY AND ITS ROLE IN CONTROLLED SYNTHESIS OF COORDINATION BINUCLEAR COMPOUNDS

Summary. The article discusses the properties of time reversing antiunitary operator and the time reversal symmetry role in the controlled synthesis of binuclear coordination compounds. It is shown that the isomorphic substitution of one of ions with the spin $S \geq 1/2$ and the same electron configuration of a 3d-3d or 4f-4f binuclear cluster by a „time reversed” ion lead to the transformation of the antiferromagnetic exchange interaction between the cluster ions into a ferromagnetic exchange interaction. The proposed method for controlled synthesis of binuclear coordination compounds is confirmed by experimental data.

Keywords: time-reversal operator, binuclear cluster, exchange interaction, „time-reversed” ion, isomorphic substitution, chemical synthesis.

Rezumat. În articol se discută proprietățile operatorului antiunitar de reversare a timpului și rolul simetriei reversării timpului în sinteza controlată a compușilor coordinativi binucleari. Se demonstrează că substituția izomorfă a unuia dintre ioni având spinul $S \geq 1/2$ și aceeași configurație electronică dintr-un cluster binuclear de tip 3d-3d sau 4f-4f cu un ion „reversat în timp” conduce la transformarea interacțiunii de schimb de tip antiferomagnetic între ionii clusterului în interacțiune de schimb de tip feromagnetic. Metoda propusă de sinteză controlată a compușilor coordinativi binucleari este confirmată prin date experimentale.

Cuvinte-cheie: operator de reversare a timpului, cluster binuclear, interacțiune de schimb, ion „reversat în timp”, substituție izomorfă, sinteză chimică.

1. INTRODUCERE

Simetria în raport cu reversarea timpului este una din concepțiile fundamentale ale fizicii, pe când sinteza chimică (în cazul dat, sinteza compușilor coordinativi binucleari) constituie un proces dinamic de creștere a poli- și monocristalelor în anumite condiții. Este cunoscut faptul că în unele cazuri, în special atunci când sistemul studiat conține un număr impar de particule cu spinul $1/2$, această simetrie cauzează degenerarea suplimentară a nivelelor energetice (degenerare Kramers), fapt confirmat prin multe date experimentale. Însă presupunerea, conform căreia simetria în raport cu reversarea timpului ar putea influența într-un mod sau altul procesul de creștere a cristalelor, pare a fi departe de adevăr. Dacă, în plus, am afirma că sinteza compușilor coordinativi, care conțin dimeri magnetici, poate fi controlată prin violarea simetriei reversării timpului cu restabilirea ei ulterioară, această afirmație ar părea a fi și mai departe de adevăr. Cu toate acestea, anume violarea simetriei reversării timpului, în combinație cu restabilirea acesteia, prin schimbarea semnului constantei

interacțiunii de schimb în dimeri magnetici, permite sinteza controlată a compușilor coordinativi ce conțin dimerii dați, cu prezicerea înainte de sinteză a tipului interacțiunii intradimerice de schimb (interacțiune de schimb de tip ferro- sau antiferromagnetic).

Problema realizării experimentale a sintezei controlate a compușilor coordinativi cu dimeri magnetici prin violarea simetriei reversării timpului se complică și din alt punct de vedere. Într-adevăr, reversarea timpului se descrie cu ajutorul unui operator antiunitar (antilinear și unitar), spre deosebire de toate celelalte transformări de simetrie care se descriu cu ajutorul operatorilor liniari. În paragraful 2 vor fi discutate proprietățile operatorilor antiliniari și va fi descris operatorul reversării timpului, introdus în mecanica cuantică pentru prima dată de către E. Wigner [1,2]. Va fi formulată și demonstrată teorema lui Kramers. În paragraful 3 se demonstrează teoretic că în urma violării simetriei reversării timpului cu restabilirea ulterioară a acesteia are loc inversarea nivelurilor energetice ce corespund valorilor spinului total $S = 0$ și $S = 1$ ale dimerului $3d^1-3d^1$ (și, respectiv, $3d^9-3d^9$) cu trecerea acestora în nivelurile de spin ale dimerului

$3d^1-3d^0$ (și, respectiv, $3d^0-3d^1$) ($S = 1$ și $S = 0$). Astfel, se va demonstra că în cazul dimerilor menționați violarea simetriei reversării timpului este echivalentă cu substituția unui 3d-ion în dimer prin un 3d-ion „reversat în timp”. Această substituție are loc simultan cu inversarea semnului constantei interacțiunii de schimb, ceea ce permite realizarea sintezei controlate a compușilor coordinativi care conțin dimeri magnetici. În paragraful 3 metoda propusă va fi generalizată pentru dimeri care conțin ioni cu spin $S > 1/2$. De asemenea se va face clasificarea dimerilor $3d-3d$ și $4f-4f$ după tipul interacțiunii de schimb. În paragraful 4, redus ca volum, dar important după conținut, va fi prezentată prima confirmare experimentală a posibilității de transformare a interacțiunii de schimb de tip antiferromagnetic în interacțiunea de tip ferromagnetic și viceversa în procesul de sinteză a compușilor coordinativi binucleari. Paragraful 5 cuprinde unele concluzii.

2. SIMETRIA REVERSĂRII TIMPULUI

Sub acțiunea operatorului reversării timpului T superpoziția liniară a vectorilor de stare $|\Psi_1\rangle$ și $|\Psi_2\rangle$ se transformă, după cum urmează [2]:

$$T(c_1 |\Psi_1\rangle + c_2 |\Psi_2\rangle) = c_1^* T |\Psi_1\rangle + c_2^* T |\Psi_2\rangle. \quad (1)$$

Relația (1) are loc pentru orice $|\Psi_1\rangle$ și $|\Psi_2\rangle$, precum și pentru orice numere complexe c_1 și c_2 , fiind astfel definiția operatorului antiunitar. Operatorul T , pe lângă faptul că este un operator antiliniar, satisface, de asemenea, relațiile:

$$|\langle T\Psi_1 | T\Psi_2 \rangle| = |\langle UK\Psi_1 | UK\Psi_2 \rangle| = |\langle \Psi_1^* | U^+ U | \Psi_2^* \rangle| = |\langle \Psi_1^* | \Psi_2^* \rangle| = |\langle \Psi_2 | \Psi_1 \rangle|, \quad (2)$$

unde U este un operator unitar ($U^+U=1$), iar K este operatorul de conjugare complexă. Astfel, operatorul reversării timpului T poate fi prezentat sub formă de produs dintre operatorul unitar U , care urmează a fi determinat, și operatorul K :

$$T = UK. \quad (3)$$

Produsul (3) a doi operatori, dintre care unul este unitar, iar altul antiliniar, se numește operator antiunitar. Deci, T este un operator antiunitar.

În continuare, vom analiza cazul unei particule cu spin. Fie $|\Psi_1\rangle$ și $|\Psi_2\rangle$ doi spinori arbitrari de rangul întâi, asociați unei particule cu spinul $S = 1/2$:

$$|\Psi_1\rangle = \begin{pmatrix} \psi_{+\frac{1}{2}}^{(1)}(r) \\ \psi_{-\frac{1}{2}}^{(1)}(r) \end{pmatrix}, \quad |\Psi_2\rangle = \begin{pmatrix} \psi_{+\frac{1}{2}}^{(2)}(r) \\ \psi_{-\frac{1}{2}}^{(2)}(r) \end{pmatrix}, \quad (4)$$

unde $+1/2$ și $-1/2$ sunt valorile proprii (în sistemul de unități, în care $\hbar = 1$) ale operatorului S_z . Operatorul

U din (3) pentru o particulă cu spinul $1/2$ are forma [2]:

$$U = i\sigma_y, \quad (5)$$

unde σ_y este matricea Pauli imaginară. În acest caz au loc următoarele transformări ale spinorilor $|\Psi_1\rangle$ și $|\Psi_2\rangle$ sub acțiunea operatorului T :

$$T|\Psi_1\rangle = i\sigma_y K \begin{pmatrix} \psi_{+\frac{1}{2}}^{(1)}(r) \\ \psi_{-\frac{1}{2}}^{(1)}(r) \end{pmatrix} = i\sigma_y \begin{pmatrix} \psi_{+\frac{1}{2}}^{(1)*}(r) \\ \psi_{-\frac{1}{2}}^{(1)*}(r) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_{-\frac{1}{2}}^{(1)*}(r) \\ -\psi_{+\frac{1}{2}}^{(1)*}(r) \end{pmatrix},$$

$$T|\Psi_2\rangle = i\sigma_y K \begin{pmatrix} \psi_{+\frac{1}{2}}^{(2)}(r) \\ \psi_{-\frac{1}{2}}^{(2)}(r) \end{pmatrix} = i\sigma_y \begin{pmatrix} \psi_{+\frac{1}{2}}^{(2)*}(r) \\ \psi_{-\frac{1}{2}}^{(2)*}(r) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_{-\frac{1}{2}}^{(2)*}(r) \\ -\psi_{+\frac{1}{2}}^{(2)*}(r) \end{pmatrix} \quad (6)$$

Luând în considerare formulele (6), pentru produsul scalar $\langle T|\Psi_1 | T\Psi_2 \rangle$ se obține:

$$\langle T\Psi_1 | T\Psi_2 \rangle = \int [\psi_{-\frac{1}{2}}^{(1)*}(r) \psi_{-\frac{1}{2}}^{(2)*}(r) + \psi_{+\frac{1}{2}}^{(1)*}(r) \psi_{+\frac{1}{2}}^{(2)*}(r)] d^3r,$$

adică

$$\langle T\Psi_1 | T\Psi_2 \rangle = \langle \Psi_2 | \Psi_1 \rangle. \quad (7)$$

Formulele (6) și (7) pot fi ușor generalizate pentru sisteme cu spin $S > 1/2$. Fie acum $|\Psi_1\rangle$ și $|\Psi_2\rangle$ doi spinori de rangul $2S$:

$$|\Psi_1\rangle = \begin{pmatrix} \psi_s^{(1)}(r) \\ \psi_{s-1}^{(1)}(r) \\ \vdots \\ \psi_{1-s}^{(1)}(r) \\ \psi_{-s}^{(1)}(r) \end{pmatrix}, \quad |\Psi_2\rangle = \begin{pmatrix} \psi_s^{(2)}(r) \\ \psi_{s-1}^{(2)}(r) \\ \vdots \\ \psi_{1-s}^{(2)}(r) \\ \psi_{-s}^{(2)}(r) \end{pmatrix}. \quad (8)$$

Atunci, în loc de (7) vom obține

$$\langle T\Psi_1 | T\Psi_2 \rangle = \sum_{m_s=-s}^s \int \psi_{m_s}^{(1)}(r) \psi_{m_s}^{(2)*}(r) d^3r = \langle \Psi_2 | \Psi_1 \rangle. \quad (9)$$

Să admitem că asupra sistemului, Hamiltonianul căreia este H , nu acționează forțe exterioare. În acest caz vectorul stării $|\Psi\rangle$ satisface ecuația lui Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial |\Psi\rangle}{\partial t} = H |\Psi\rangle. \quad (10)$$

Datorită existenței simetriei de reversare a timpului, vectorul stării $|\Psi'\rangle = T|\Psi\rangle$ trebuie să satisfacă aceeași ecuație (10), în care diferențierea vectorului stării are loc în raport cu variabila $t' = -t$:

$$i\hbar \frac{\partial |\Psi'\rangle}{\partial t'} = H |\Psi'\rangle. \quad (11)$$

Pe de altă parte, acționând cu operatorul T asupra ambilor membri ai ecuației (10), obținem

$$-i\hbar \frac{\partial (T|\Psi\rangle)}{\partial t} = THT^{-1}(T|\Psi\rangle), \quad (12)$$

sau

$$i\hbar \frac{\partial |\Psi'\rangle}{\partial t'} = THT^{-1}|\Psi'\rangle. \quad (13)$$

Formula (13) este compatibilă cu (11), dacă

$$\mathbf{THT}^{-1} = \mathbf{H}, \quad (14)$$

adică dacă Hamiltonianul sistemului este invariant în raport cu operatorul reversării timpului \mathbf{T} . Ținând cont de relația $\mathbf{T} = \mathbf{UK}$ (3), condiția de invarianță a Hamiltonianului în raport cu reversarea timpului este

$$\mathbf{UH}^*\mathbf{U}^+ = \mathbf{H}, \text{ sau } \mathbf{U}^+ \mathbf{HU} = \mathbf{H}^*. \quad (15)$$

În cazul unei particule cu spinul $S = 1/2$ (când $\mathbf{U} = i\sigma_y$) obținem

$$\sigma_y \mathbf{H}^* \sigma_y^+ = \mathbf{H}, \text{ sau } \sigma_y^+ \mathbf{H} \sigma_y = \mathbf{H}^*. \quad (16)$$

Operatorul \mathbf{T} aparține la clasa de operatori care, fiind aplicați a doua oară, restabilesc starea inițială. Asemenea operatori se numesc operatori involuționali [2]. Deoarece înmulțirea vectorului de stare $\mathbf{T}|\Psi\rangle$ cu un factor fazic arbitrar $\varepsilon = \exp(i\phi)$ (unde ϕ este un unghi arbitrar) nu schimbă starea fizică, operatorul involuțional \mathbf{T} satisface relația

$$\mathbf{T}^2 = \varepsilon \mathbf{1}, \quad (17)$$

unde $\mathbf{1}$ este un operator de identitate. Vom demonstra că $\varepsilon = \pm 1$. Într-adevăr,

$$\mathbf{T}^2 = \mathbf{UKUK} = \mathbf{UU}^*. \quad (18)$$

Deoarece \mathbf{U} este un operator unitar,

$$\mathbf{U}^{-1} = \mathbf{U}^+ = \tilde{\mathbf{U}}^*,$$

sau

$$\mathbf{U}^* = \tilde{\mathbf{U}}^{-1}. \quad (19)$$

De aceea, în baza formulelor (18), (19) și (17) obținem

$$\mathbf{T}^2 = \mathbf{U} \tilde{\mathbf{U}}^{-1} = \varepsilon \mathbf{1} \quad (20)$$

și, ca urmare,

$$\mathbf{U} \tilde{\mathbf{U}}^{-1} \tilde{\mathbf{U}} = \varepsilon \tilde{\mathbf{U}}, \quad \mathbf{U} = \varepsilon \tilde{\mathbf{U}}. \quad (21)$$

Ecuția transpusă în raport cu (21) este

$$\tilde{\mathbf{U}} = \varepsilon \mathbf{U}. \quad (22)$$

Substituind în (21) $\tilde{\mathbf{U}}$ prin $\varepsilon \mathbf{U}$ din (22), obținem

$$\mathbf{U} = \varepsilon^2 \mathbf{U}, \quad (23)$$

de unde rezultă $\varepsilon = \pm 1$. Ținând cont de aceste valori ale lui ε și de formula (17), operatorul \mathbf{T}^2 satisface relația

$$\mathbf{T}^2 = \pm \mathbf{1}. \quad (24)$$

Astfel, în mecanica cuantică există două clase de mărimi fizice – clasa de mărimi fizice „pare” și clasa de mărimi fizice „impare”. Coordonatele, energia totală și energia cinetică aparțin primei clase. Aceste mărimi fie nu depind de timp, fie au variabila temporală cu putere pară. Viteza, impulsul și momentul unghiular (momentul cinetic orbital, spinul și momentul cinetic total) aparțin clasei a doua de mărimi fizice.

Operatorii care corespund mărimilor fizice din prima clasă comutează cu operatorul \mathbf{T} , în timp ce operatorii care corespund mărimilor fizice din clasa a doua anticomutează cu \mathbf{T} [2]. Pentru sistemele ce conțin un număr par de particule cu spinul $S = 1/2$, $\mathbf{T}^2 = + \mathbf{1}$, iar pentru sistemele ce conțin un număr im-

par de particule cu spinul $S = 1/2$, $\mathbf{T}^2 = - \mathbf{1}$

Revenind la formula (7) pentru cazul unei particule cu spinul $1/2$ și la formula (9) pentru cazul unui sistem cu un număr impar de particule cu spinul $1/2$, pentru care $\mathbf{T}^2 = - \mathbf{1}$, și substituind vectorul stării $|\Psi_2\rangle$ prin $\mathbf{T}|\Psi_1\rangle$ ($|\Psi_2\rangle = \mathbf{T}|\Psi_1\rangle$) obținem

$$\langle \mathbf{T}\Psi_1 | \Psi_1 \rangle = \langle \mathbf{T}\Psi_1 | \mathbf{T}^2 \Psi_1 \rangle = -\langle \mathbf{T}\Psi_1 | \Psi_1 \rangle, \quad (25)$$

de unde rezultă

$$\langle \mathbf{T}\Psi_1 | \Psi_1 \rangle = 0. \quad (26)$$

Astfel, pentru orice sistem cuantic care conține un număr impar de particule cu spinul $1/2$ vectorul arbitrar al stării $|\Psi\rangle$ este ortogonal în raport cu vectorul aceleiași stări reversate în timp $\mathbf{T}|\Psi\rangle$, ceea ce cauzează degenerarea suplimentară a nivelurilor energetice datorită existenței simetriei în raport cu reversarea timpului (teorema lui Kramers [3]).

3. VIOLAREA ȘI RESTABILIREA SIMETRIEI REVERSĂRII TIMPULUI ÎN DIMERI MAGNETICI. INVERSAREA SEMNULUI CONSTANTEI INTERACȚIUNII DE SCHIMB

Interacțiunea de schimb izotropică în dimeri care conțin ioni paramagnetici cu spinii S_1 și S_2 este descrisă de spin-Hamiltonianul

$$\mathbf{H}_{\text{ex}} = -J \mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2, \quad (27)$$

unde J este constanta interacțiunii de schimb.

În conformitate cu (14) și (15), spin-Hamiltonianul (27) rămâne invariant sub acțiunea operatorului de reversare a timpului $\mathbf{T} = \mathbf{T}_1 \mathbf{T}_2$:

$$\mathbf{T}_1 \mathbf{T}_2 \mathbf{H}_{\text{ex}} \mathbf{T}_2^{-1} \mathbf{T}_1^{-1} = \mathbf{H}_{\text{ex}}, \quad (28)$$

unde

$$\mathbf{T}_n = i\sigma_{ny} \mathbf{K}, \quad n = 1, 2. \quad (29)$$

Simetria în raport cu reversarea timpului este violată dacă asupra spin-Hamiltonianului \mathbf{H}_{ex} nu se acționează cu operatorul $\mathbf{T} = \mathbf{T}_1 \mathbf{T}_2$, ci numai cu operatorul \mathbf{T}_1 sau numai cu operatorul \mathbf{T}_2 :

$$i\sigma_{1y} \mathbf{K} \mathbf{H}_{\text{ex}} \mathbf{K}^{-1} (i\sigma_{1y})^{-1} = -\mathbf{H}_{\text{ex}}, \quad (30)$$

$$i\sigma_{2y} \mathbf{K} \mathbf{H}_{\text{ex}} \mathbf{K}^{-1} (i\sigma_{2y})^{-1} = -\mathbf{H}_{\text{ex}}. \quad (31)$$

Restabilirea simetriei reversării timpului va avea loc dacă asupra spin-Hamiltonianului \mathbf{H}_{ex} simultan cu operatorul \mathbf{T}_1 sau \mathbf{T}_2 va acționa operatorul \mathbf{I}_j care inversează semnul constantei J , fiind definit, după cum urmează:

$$\mathbf{I}_j = -J, \quad \mathbf{I}_j^2 = 1. \quad (32)$$

Astfel, operatorii reversării combinate a timpului $\mathbf{T}_1 \mathbf{I}_j = i\sigma_{1y} \mathbf{K} \mathbf{I}_j$ și $\mathbf{T}_2 \mathbf{I}_j = i\sigma_{2y} \mathbf{K} \mathbf{I}_j$ sunt operatori de simetrie, sub acțiunea cărora spin-Hamiltonianul \mathbf{H}_{ex} rămâne invariant. Aici este important de menționat că acțiunea operatorului \mathbf{T}_1 sau \mathbf{T}_2 asupra \mathbf{H}_{ex} are drept consecință inversarea proiecțiilor vectorului spinului respectiv (\mathbf{S}_1 sau \mathbf{S}_2), ceea ce este echivalent cu inver-

sarea semnului constantei J . Într-adevăr, calculele teoretice demonstrează că trecerea de la matricea spin-Hamiltonianului \mathbf{H}_{ex} determinată în baza spinorică $\{|0,0\rangle, |1,1\rangle, |1,0\rangle, |1,-1\rangle\}$, la matricea operatorului \mathbf{H}_{ex} , determinată în baza spinorică $\{\mathbf{T}_1|0,0\rangle, \mathbf{T}_1|1,1\rangle, \mathbf{T}_1|1,0\rangle, \mathbf{T}_1|1,-1\rangle\}$ sau $\{\mathbf{T}_2|0,0\rangle, \mathbf{T}_2|1,1\rangle, \mathbf{T}_2|1,0\rangle, \mathbf{T}_2|1,-1\rangle\}$, duce la transformarea operatorilor S_{1x}, S_{1y}, S_{1z} în $-S_{1x}, -S_{1y}, -S_{1z}$ și respectiv a operatorilor S_{2x}, S_{2y}, S_{2z} , în $-S_{2x}, -S_{2y}, -S_{2z}$. În ambele cazuri, această transformare este echivalentă cu schimbarea semnului constantei J . De aceea violarea simetriei reversării timpului este însoțită de inversarea semnului constantei J , care restabilește această simetrie. Astfel, spin-Hamiltonianul \mathbf{H}_{ex} devine din nou invariant, de data aceasta, în raport cu operatorii reversării combinate a timpului $i\sigma_{1y}\mathbf{K}_1$ și $i\sigma_{2y}\mathbf{K}_1$. Pe de altă parte, sub acțiunea operatorului \mathbf{T}_1 (sau \mathbf{T}_2) funcția de undă a primului ion din componența dimerului (sau a ionului al doilea) se transformă în funcția de undă a golului din primul ion (sau, respectiv, a golului din al doilea ion). Această transformare este echivalentă cu substituția izomorfă în dimer a ionului având configurația electronică $3d^1$ cu un ion având configurația electronică $3d^9$. Deoarece substituția izomorfă este însoțită de schimbarea semnului constantei J , ceea ce asigură restabilirea invarianței operatorului \mathbf{H}_{ex} în raport cu reversarea combinată a timpului, transformarea constantei interacțiunii de schimb de la $J < 0$ la $J > 0$ în urma substituției izomorfe menționate este un proces fizic admisibil.

În urma diagonalizării Hamiltonianului (27) în baza spinorică $\{|0,0\rangle, |1,1\rangle, |1,0\rangle, |1,-1\rangle\}$ și în baza spinorică $\{\mathbf{T}_1\mathbf{T}_2|0,0\rangle, \mathbf{T}_1\mathbf{T}_2|1,1\rangle, \mathbf{T}_1\mathbf{T}_2|1,0\rangle, \mathbf{T}_1\mathbf{T}_2|1,-1\rangle\}$ se obțin următoarele valori pentru energia nivelului singlet de spin $E^{(s)}$ și a nivelului triplet de spin $E^{(t)}$:

$$\begin{aligned} E^{(s)}(3d^1-3d^1) &= E^{(s)}(3d^9-3d^9) = 3/4 J, \\ E^{(t)}(3d^1-3d^1) &= E^{(t)}(3d^9-3d^9) = -1/4 J. \end{aligned} \quad (33)$$

Formulele (33) demonstrează că nivelurile energetice ale dimerilor $3d^1-3d^1$ și $3d^9-3d^9$ coincid. În mod analogic, prin diagonalizarea operatorului \mathbf{H}_{ex} în baza spinorică $\{\mathbf{T}_1|0,0\rangle, \mathbf{T}_1|1,1\rangle, \mathbf{T}_1|1,0\rangle, \mathbf{T}_1|1,-1\rangle\}$ și în baza spinorică $\{\mathbf{T}_2|0,0\rangle, \mathbf{T}_2|1,1\rangle, \mathbf{T}_2|1,0\rangle, \mathbf{T}_2|1,-1\rangle\}$ se obține:

$$\begin{aligned} E^{(s)}(3d^9-3d^1) &= E^{(s)}(3d^1-3d^9) = -1/4 J, \\ E^{(t)}(3d^9-3d^1) &= E^{(t)}(3d^1-3d^9) = 3/4 J, \end{aligned} \quad (34)$$

ceea ce demonstrează că în urma violării simetriei reversării timpului are loc inversarea nivelurilor de spin:

$$\begin{aligned} E^{(s)}(3d^1-3d^1) &= E^{(s)}(3d^9-3d^9) = E^{(t)}(3d^1-3d^1) \\ &= E^{(t)}(3d^1-3d^9), \\ E^{(t)}(3d^1-3d^1) &= E^{(t)}(3d^9-3d^9) = E^{(s)}(3d^1-3d^9) \\ &= E^{(s)}(3d^9-3d^1). \end{aligned} \quad (35)$$

Datele experimentale demonstrează că în majoritatea covârșitoare a dimerilor formați din $3d$ -ioni [4-27] sau $4f$ -ioni [28-43] predomină interacțiunea de schimb de tip antiferomagnetic, ceea ce conform

(33) înseamnă că în cazul dimerilor $3d^1-3d^1$ și $3d^9-3d^9$ starea fundamentală este singletă ($S = 0$), iar primul nivel excitat este triplet ($S = 1$) și $J < 0$. Deoarece violarea simetriei reversării timpului sub acțiunea operatorului \mathbf{T}_1 , sau a operatorului \mathbf{T}_2 asupra spin-Hamiltonianului \mathbf{H}_{ex} , este însoțită de schimbarea semnului constantei J , în dimerul $3d^9-3d^1$ (și în dimerul $3d^1-3d^9$, echivalent cu acesta) constanta J este pozitivă ($J > 0$). Deoarece violarea simetriei reversării timpului sub acțiunea operatorului \mathbf{T}_1 , sau a operatorului \mathbf{T}_2 asupra spin-Hamiltonianului \mathbf{H}_{ex} , este însoțită de schimbarea semnului constantei J , în dimerul $3d^9-3d^1$ (și în dimerul $3d^1-3d^9$, echivalent cu acesta) constanta J este pozitivă ($J > 0$). Astfel, transformarea interacțiunii de schimb de tip antiferomagnetic în interacțiune de schimb de tip feromagnetic are loc atunci, când se efectuează substituția izomorfă a unuia dintre $3d$ -ioni ai dimerului cu un ion „reversat în timp”. Este evident că aceste rezultate se extind fără nicio modificare și asupra dimerilor $4f^1-4f^1$, $4f^3-4f^3$, $4f^3-4f^1$, și $4f^1-4f^3$.

Calculele teoretice demonstrează că atât în cazul dimerilor formați din $3d$ -ioni, cât și în cazul celor formați din $4f$ -ioni, substituția izomorfă a unuia dintre ionii dimerului cu un ion „reversat în timp” duce nu numai la inversarea semnului constantei interacțiunii de schimb J , ci și la deplasarea nivelurilor $E^{(s)}$ ($S = 0$) și $E^{(t)}$ ($S = 1$) cu $|J/2|$ spre valori mari ale energiei.

Generalizarea metodei propuse pentru cazul când $S_1 = S_2 > 1/2$ se efectuează luând în considerare rezultatul acțiunii operatorului reversării timpului asupra vectorului stării $|S, m\rangle$:

$$\mathbf{T}|S, m\rangle = (-1)^{S+m} |S, -m\rangle, \quad (36)$$

dacă matricele operatorilor S_x, S_y și S_z sunt determinate cu ajutorul spinorilor de bază $|S, S\rangle, |S, S-1\rangle, \dots, |S, 1-S\rangle$ și $|S, -S\rangle$. Calculele demonstrează că operatorii S_x, S_y și S_z , determinați în baza spinorică standard și în baza spinorică „reversată în timp” $\{(-1)^{2S}|(S, S), (-1)^{2S-1}|S, 1-S\rangle, \dots, -|S, S-1\rangle, |S, S\rangle\}$, au semne diferite ca și în cazul dimerilor formați din ioni cu spinul $1/2$. Schimbarea semnelor operatorilor S_x, S_y și S_z , la rândul său, este echivalentă, conform (27), cu schimbarea semnului constantei J , ca și în cazul $S_1 = S_2 = 1/2$.

În baza celor expuse s-a stabilit că interacțiunea de schimb de tip antiferomagnetic se realizează în clusterii binucleari

$\text{Ti}^{3+}-\text{Ti}^{3+}, \text{V}^{4+}-\text{V}^{4+}, (\text{VO})^{2+}-(\text{VO})^{2+}, \text{Ti}^{3+}-\text{V}^{4+}, \text{Ti}^{3+}-$
 $(\text{VO})^{2+}, (\text{VO})^{2+}-\text{V}^{4+}, \text{V}^{3+}-\text{V}^{3+}, \text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}, \text{V}^{2+}-\text{V}^{2+},$
 $\text{Cr}^{3+}-\text{V}^{2+}, \text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{3+}, \text{Cr}^{2+}-\text{Cr}^{2+}, \text{Mn}^{3+}-\text{Cr}^{2+}, \text{Fe}^{2+}-$
 $\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}-\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}-\text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}-\text{Cu}^{2+}, \text{Ce}^{3+}-\text{Ce}^{3+},$
 $\text{Pr}^{3+}-\text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}-\text{Nd}^{3+}, \text{Pm}^{3+}-\text{Pm}^{3+}, \text{Sm}^{3+}-\text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}-$
 $\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}-\text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}-\text{Dy}^{3+}, \text{Ho}^{3+}-\text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}-\text{Er}^{3+},$
 $\text{Tu}^{3+}-\text{Tu}^{3+}, \text{Yb}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$, iar interacțiunea de schimb de tip feromagnetic are loc în clusterii binucleari

$Ti^{3+}-Cu^{2+}, V^{4+}-Cu^{2+}, (VO)^{2+}-Cu^{2+}, V^{3+}-Ni^{2+}, Cr^{3+}-Co^{2+}, V^{2+}-Co^{2+}, Mn^{3+}-Fe^{2+}, Cr^{2+}-Fe^{2+}, Ce^{3+}-Yb^{3+}, Pr^{3+}-Tu^{3+}, Nd^{3+}-Er^{3+}, Pm^{3+}-Ho^{3+}, Sm^{3+}-Dy^{3+}$ și $Eu^{3+}-Tb^{3+}$.

În cazul dimerilor $Fe^{3+}-Fe^{3+}, Mn^{2+}-Mn^{2+}$, și $Fe^{3+}-Mn^{2+}$, este imposibil a prezice tipul interacțiunii de schimb în acești dimeri formați din ioni cu învelișul electronic $3d$ completat pe jumătate cu electroni. Aceeași situație este caracteristică și pentru dimerul $Gd^{3+}-Gd^{3+}$ care conține ioni cu configurația electronică $4f^7$. În ultimele patru cazuri probabilitatea realizării interacțiunii de schimb de tip fero- sau antiferomagnetic este egală cu $1/2$.

Trebuie menționat faptul că în câmp electric cristalin de simetrie joasă are loc despicarea nivelului triplet de spin al dimerilor formați din ioni cu spin $1/2$ ce conțin doi $3d$ - sau $4f$ - electroni (câte unul în fiecare ion), două goluri (câte unul în învelișurile electronice ale fiecărui ion) sau un electron și un gol. Cu atât mai mult, efectul despicerii nivelurilor energetice în câmp electric cristalin este important pentru dimerii formați din ioni cu spinul $S > 1/2$. În ambele cazuri, matricea spin-Hamiltonianului (27) se va diagonaliza cu ajutorul combinațiilor liniare ale spinorilor de bază care se transformă conform reprezentărilor ireductibile ale grupului punctiform de simetrie al clusterului binuclear. Matricea operatorului unitar U , care determină operatorul reversării timpului $T = UK$, este prezentată în [44] pentru toate cele 32 de grupuri punctiforme de simetrie.

4. CONFIRMAREA EXPERIMENTALĂ A METODEI DE SINTEZĂ CONTROLATĂ BAZATĂ PE VIOLAREA ȘI RESTABILIREA SIMETRIEI REVERSĂRII TIMPULUI

În baza formulelor (33), constatăm că starea fundamentală a dimerilor $3d^1-3d^1$ și $3d^9-3d^9$ este singletă, dacă constanta interacțiunii de schimb J este negativă ($J < 0$). Anume această situație se realizează în cazul compusului coordinativ binuclear $Cu_2(fsa)enCH_3COOH$ care conține dimeri $Cu^{2+}-Cu^{2+}$ [24].

Valoarea constantei interacțiunii de schimb determinată în [24] pe baza datelor experimentale este $J = -650 \text{ cm}^{-1}$. Pe de altă parte, în [25, 26] au fost întreprinse studii experimentale ale proprietăților magnetice ale compusului coordinativ binuclear $CuVO(fsa)_2enCH_3COOH$, care diferă de compusul coordinativ $Cu_2(fsa)_2enCH_3COOH$ numai prin aceea că unul din ionii Cu^{2+} al dimerului $Cu^{2+}-Cu^{2+}$ este substituit cu ionul $(VO)^{2+}$. Deoarece configurația electronică a ionului Cu^{2+} este $3d^9$, iar configurația electronică a ionului $(VO)^{2+}$ este $3d^1$, se realizează situația analizată teoretic în paragraful 4, și anume: substituția izomorfă ai unuia din $3d$ -ioni ai dimerului cu $3d$ -ionul „reversat în timp”. În urma unei asemenea substituții izomorfe,

funcția de undă a $3d$ - golului unuia dintre $3d$ -ioni trece, sub acțiunea operatorului T_1 sau T_2 , în funcția de undă a $3d$ -electronului al aceluiași ion cu inversarea semnului constantei J . În asemenea mod are loc violarea simetriei reversării timpului (schimbarea semnului Hamiltonianului H_{ex} sub acțiunea operatorului T_1 sau T_2) și restabilirea acesteia prin invarianța operatorului H_{ex} în raport cu operatorii reversării combinate a timpului T_1I_1 sau T_2I_1 . Constanta interacțiunii de schimb, determinată în [25, 26] pentru dimerul $Cu^{2+}-(VO)^{2+}$ pe baza datelor experimentale este $J = +118 \text{ cm}$, ceea ce demonstrează că în urma substituției izomorfe a ionului Cu^{2+} cu ionul $(VO)^{2+}$ are loc nu numai inversarea nivelurilor de spin, ci și reducerea valorii absolute a constantei J . Acest rezultat nu este surprinzător, având în vedere faptul că ionii $(VO)^{2+}$ și Cu^{2+} nu sunt echivalenți: ionul $(VO)^{2+}$ este polar, în timp ce Cu^{2+} este un ion nepolar.

Datele experimentale prezentate în acest paragraf au fost obținute cu mulți ani în urmă fără a fi interpretate din punct de vedere al simetriei reversării timpului, cu excepția lucrărilor anterioare ale autorului [45, 46], în care rezultatele de bază au fost obținute, având în vedere proprietățile de simetrie, fără calculul nivelurilor energetice, efectuat în prezenta lucrare.

Referința [26] este prima lucrare experimentală, în care s-a realizat transformarea interacțiunii de schimb de tip antiferomagnetic în interacțiune de schimb de tip feromagnetic prin intermediul substituției izomorfe a unui $3d$ -ion cu același $3d$ -ion „reversat în timp” în clusteri binucleari. Ea rămâne a fi o lucrare experimentală clasică ce confirmă posibilitatea efectuării sintezei controlate a compușilor coordinativi binucleari prin substituții izomorfe ale unuia dintre ioni în diferiți dimeri cu ioni „reversați în timp”. Utilizarea metodei propuse în procesele de sinteză va permite obținerea de noi compuși coordinativi binucleari cu interacțiune de schimb de tip feromagnetic.

5. CONCLUZII

1. Substituția izomorfă a unuia dintre ioni cu spinul $S \geq 1/2$ și aceeași configurație electronică într-un cluster binuclear de tip $3d-3d$ sau $4f-4f$ cu un ion „reversat în timp” este însoțită de inversarea semnului constantei interacțiunii de schimb J .

2. Ionul „reversat în timp” se obține sub acțiunea operatorului T_1 sau T_2 asupra vectorului de stare al electronilor sau golurilor din învelișul electronic al acestuia.

3. Substituția izomorfă a unuia dintre ionii clusterului binuclear de tip $3d-3d$ sau $4f-4f$ de aceeași configurație electronică cu un ion „reversat în timp” duce la violarea simetriei reversării timpului (inver-

sarea semnului spin-Hamiltonianului interacțiunii de schimb H_{ex} sub acțiunea operatorului T_1 sau T_2), care se restabilește datorită inversării semnului constantei J . Astfel, din punct de vedere chimic substituția izomorfă menționată reprezintă o metodă de sinteză controlată a compușilor coordinativi binucleari cu inversarea semnului constantei J în procesul de sinteză.

4. A fost efectuată clasificarea compușilor coordinativi care conțin clusteri binucleari de tip $3d-3d$ sau $4f-4f$ după tipul interacțiunii de schimb dintre ionii paramagnetici ai clusterilor.

5. Aplicarea pe scară largă în practică a metodei propuse de sinteză controlată a compușilor coordinativi binucleari va spori creșterea numărului de compuși coordinativi binucleari cu interacțiunea de schimb de tip feromagnetic, număr care în prezent este mult mai mic decât numărul compușilor cu interacțiune de schimb de tip antiferomagnetic.

6. Clasificarea clusterilor binucleari după tipul interacțiunii de schimb, prezentată în această lucrare, nu se referă la clustere mixte de tip $3d-4f$.

BIBLIOGRAFIE

1. Wigner E.P., Göott. Nachr. Math – Phys. 1932, 546 p.
2. Wigner E. Group Theory and Its Applications to Quantum-Mechanics Theory of Atomic Spectra. Berlin: Springer, 1961, 443 p. [Russian translation].
3. Kramers H.A. Proc. Acad. Sci. Ams. 33, 1930, p. 959.
4. Bleaney B., Bowers K. D. Proc. Roy. Soc. 214A, 1952, p. 451-465.
5. Bleaney B., Bowers K. D. Phil. Mag. 43, 1952, p. 372.
6. Abe H., Shimada J. Phys. Soc. Japan 12, 1957, p. 1255.
7. Abraham A., Bleaney B. Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions. Oxford: Clarendon Press, 1970, 651 p. [Russian translation].
8. Yablokov Yu.V., Voronkova V.K., Mosina L.V. Paramagnetic Resonance of Exchange Clusters. Moscow: Nauka, 1988, 180 p.
9. Štarha P., Trávníček Z., Herchel R. et al. J. Inorg. Biochem. 103, 2009, p. 432-440.
10. Van Albada G.A., Mutikainen I., Turpeinen U. et al. Polyhedron 25, 2006, p. 3278-3284.
11. Meester P.De., Skapski A.C. J. Chem. Soc. A. 13, 1971, p. 2167-2169.
12. Sonnenfroh D., Kreilick R.W. Inorg. Chem. 19, 1980, p. 1259-1262.
13. Terzis A., Beauchamp A.L., Rivest R. Inorg. Chem. 12, 1973, p.1166-1170.
14. González-Pérez J.M., Alarcón-Payer C., Castiñeiras A. et al. Inorg. Chem. 45, 2006, p. 877-882.
15. Mealli C., Zanobini F. J. Chem. Soc. Chem. Commun. 2, 1982, p. 97-98.
16. Emerson K., Emad A., Brookes R.W. et al. Inorg. Chem. 12, 1973, p. 978-981.
17. Maloň M., Trávníček Z., Maryško M. et al. Inorg. Chim. Acta 323, 2001, p. 119-129.
18. Maloň M., Trávníček Z., Maryško M. et al. Trans. Met. Chem. 27, 2002, p. 580-586.
19. Trávníček Z., Maloň M., Šindelář Z. et al. J. Inorg. Biochem. 84, 2001, p. 23-32.
20. Julve M., Verdaguer M., Charlot M.F., Kahn O. Inorg. Chim. Acta 82, 1984, p. 5-12.
21. Kremer S. Inorg. Chem. 24, 1985, p. 887-890.
22. Julve M., Kahn O. Inorg. Chim. Acta 76, 1983, p. L39-L41.
23. Duggan D.M., Hendrickson D.N. Inorg. Chem. 14, 1975, p. 1944-1956.
24. Galy J., Jaud J., Kahn O., Tola P. Inorg. Chim. Acta 36, 1979, p. 229-236.
25. Kahn O., Tola P., Galy J., H. Coudanne. J. Am. Chem. Soc. 100, 1978, p. 3931-3933.
26. Kahn O., Charlot M.F., Nouv. J. Chim. 4, 1980, p. 567-576.
27. Kahn O., Galy J., Journau Y. Chem. et al. J. Am. Chem. Soc. 104, 1982, p. 2165-2176.
28. Hatscher S.T., Urland W. Angew. Chem. Int. Ed. 42, 2003, p. 2862-2864.
29. Lui S., Gelmini L., Retting S.J. J. Am. Chem. Soc. 114, 1992, p. 6081.
30. Plass W., Fries G., Z. Anorg. Allg. Chem. 623, 1997, p. 1205.
31. Guerriero P., Tamburini S., Vigato P.A. Inorg. Chim. Acta 189, 1991, p. 19.
32. Costes J.-P., Dahan F., Dupuis A. et al. Inorg. Chem. 27, 1998, p. 153.
33. AVECILLA F., PLATAS-IGLESIAS C., RODRIGUEZ-CORTIÑAS R. et al. J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2002, p. 4658-4665. DOI: 10.1039/b206615g.
34. Hou H., Li G., Li L., et al. Inorg. Chem. 42, 2003, p. 428.
35. Costes J.-P., Dupuis A., Laurent J.-P. Inorg. Chim. Acta 268, 1998, p. 125.
36. John D., Urland W. Eur. J. Inorg. Chem. 2005 (22), 2005, 4486-4489. DOI:1002/ejic.200500734.
37. John D., Urland W. Z. Anorg. Allg. Chem. 631 (2005) p. 2635.
38. Rohde A., Urland W. Z. Alloys Compds 408-412, 2005, p. 618-621.
39. Rohde A., Urland W. Z. Anorg. Allg. Chem. 631, 2005, p. 417.
40. Hatscher S.T., Urland W. Angew. Chem. 115, 2003, p. 2969.
41. Rohde A., Urland W. Z. Anorg. Allg. Chem. 630, 2004, p. 2434.
42. Rohde A., Urland W. Royal Soc. Chem., Dalton Trans. 2006, p. 2974-2978.
43. Niu S.Y., Jin J., Jin X.L. et al. Solid State Sci. 4, 2002, p. 1103.
44. Geru I., Suter D. Resonance Effects of Excitons and Electrons. Basics and Applications. Berlin, Heidelberg: (Springer-Verlag, 2013, 283 p.
45. Жеру И.И. Доклады Академии Наук СССР 276, 1984, p.1378-1380.
46. Geru I.I., Appl. Magn. Res. 19, 2000, 563-569.