

**Институт "Международный томографический центр" СО РАН
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

В. Н. Икорский

МАГНЕТОХИМИЯ

(учебно-методическое пособие)

**Новосибирск
2012**

ВВЕДЕНИЕ

Термин «магнетохимия» возник сравнительно недавно, примерно с 20÷30 годов XX века, и используется как аналог выражения «исследования химических соединений магнитными методами», в первую очередь, методами статической магнитной восприимчивости. Магнетохимия - развивающаяся область физической химии изучает магнитные свойства молекулярных систем, включающих органические, неорганические, полиядерные, координационные соединения, жидкости, растворы, газы и т.д.

Развитие магнетохимии тесно связано с именами Ланжевена, Кюри, Вейсса, Паскаля, Полинга и др. Большой вклад в развитие магнетохимии в её современном виде внес Ван-Флек, опубликовавший в 1932 г. работу «The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities», в которой используются представления квантовой теории.

Существующие в настоящее время разделы «физика магнетизма» и «магнетохимия» тесно взаимосвязаны. К физике магнетизма, в первую очередь, относятся явления макроскопического магнитного упорядочения, исследования технических кривых намагничивания, магнитные фазовые переходы, явления анизотропии, гальваномагнитные явления, исследование сверхпроводимости и др. К проблемам, решаемых магнетохимией, условно можно отнести следующие:

- установление связи эффективного магнитного момента со строением комплекса и симметрией ближайшего окружения (магнитно-структурные корреляции);
- выделение факторов, определяющих температурную зависимость эффективного магнитного момента моноядерных соединений;
- исследование магнитных свойств координационных соединений с парамагнитными лигандами;
- изучение диамагнитных соединений и комплексов, характеризующихся температурно-независимым парамагнетизмом;
- магнетохимия кластерных и полиядерных соединений;
- магнетохимия катализаторов;

- экспериментальное и теоретическое исследования магнитных, фазовых и спиновых переходов, спиновой изомерии;
- магнетохимия растворов;
- теоретическое исследование механизмов обменных взаимодействий и др..

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ МАГНЕТОХИМИИ

Магнитные свойства определяются свойствами электронов и частиц ядер атомов, составляющих вещество. Магнитные эффекты, возникающие за счет составляющих частиц ядра, более чем в 1000 раз слабее эффектов обусловленных электронами. Поэтому они обычно не сказываются заметным образом на статических магнитных свойствах, существенных с химической точки зрения.

Магнитные свойства, обусловленные электронами, имеют двойное происхождение. Во-первых, каждый электрон имеет *спиновый магнитный момент* μ_S , модуль которого связан с собственным механическим моментом количества движения - спином S выражением:

$$\mu_S = g_S \sqrt{S(S+1)} \mu_B \quad (1)$$

где $\mu_B = \beta = \frac{e\hbar}{2mc}$ - магнетон Бора (квант магнитного момента), $S = \sum_i s_i$ - полный спиновый угловой момент набора электронов в атоме, g_S - называется *g-фактором* или *множителем Ланде*, который равен 2,0023 для свободного электрона. Во-вторых, при движении электрона как заряженной частицы вокруг ядра возникает *орбитальный магнитный момент* μ_L , связанный с моментом количества движения L соотношением:

$$\mu_L = g_L \sqrt{L(L+1)} \beta, \quad (2)$$

где $L = \sum_i l_i$ - полный орбитальный угловой момент, g_L -фактор $g_L=1$.

Полный момент количества движения J оболочки многоэлектронного атома является векторной суммой орбитального L и спинового S угловых моментов:

$$J = L + S.$$

Соответствующий магнитный момент выражается формулой:

$$\mu_J = g_J \sqrt{J(J+1)} \beta, \quad (3)$$

где $g_J = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}$

Атомы или молекулы, имеющие спиновые и орбитальные магнитные моменты, обуславливают явление *парамагнетизма*. Отметим, что такие ионы как Mn(II), Fe(III), Gd(III) и некоторые другие, для которых основным состоянием является *S*-состояние ($L=0$), их магнитный момент целиком является чисто спиновым.

ВЕЩЕСТВО ВО ВНЕШНЕМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Микроскопические магнитные моменты вещества, соответствующие орбитальным и спиновым угловым моментам:

$$\vec{\mu} = (\vec{L} + 2\vec{S})\beta$$

при помещении их во внешнее магнитное \vec{H} ориентируются в направлении поля и создают, таким образом, дополнительно магнитные поля внутри образца. В результате магнитное поле внутри образца определяется выражением:

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{I},$$

где \vec{B} - вектор индукции поля внутри вещества, \vec{H} - вектор напряженности внешнего магнитного поля, \vec{I} - намагниченность единицы объема вещества (или магнитный момент). Наряду с объемной намагниченностью I , намагниченность единицы массы $\sigma_g = I/\rho$ (ρ - удельный вес) называется *удельной намагниченностью*, а молярной массы $\sigma_m = \sigma_g \cdot M$ - *молярной намагниченностью*. Для подавляющего большинства веществ при обычных экспериментальных условиях и небольших полях ($<10^4$ Э) имеет место линейная зависимость:

$$I = \chi H.$$

Коэффициент пропорциональности χ называется магнитной восприимчивостью, являющейся количественной «магнитной» характеристикой вещества. Магнитная восприимчивость χ не зависит от размеров тела, а определяется фундаментальными свойствами веществ и, в некоторых случаях, напряженностью магнитного поля и температурой. По аналогии с намагниченностью различают

объемную χ_V , удельную χ_g и молярную χ_M магнитные восприимчивости. В таблице 1 приведены основные «магнитные» величины и их размерности в системе СГСМ, которая в настоящее время имеет наибольшее распространение в современной научной литературе при описании магнитных характеристик.

Таблица 1. Основные величины, используемые для характеристики магнитных свойств веществ.

ВЕЛИЧИНА	ОБОЗНАЧЕНИЕ	РАЗМЕРНОСТЬ
Напряженность магнитного поля	H	Эрстед (Э), Ое
Магнитная индукция	B	Гаусс (Гс), G
Магнетон Бора	$\mu_B, \beta, \text{М.Б.}, \text{М.В.}$	$9,27 \cdot 10^{-21}$ эрг/Э
Объемная восприимчивость	χ_V	-
Удельная восприимчивость	$\chi_g = \chi_V / \rho$	см ³ /г, emu/g
Молярная восприимчивость	$\chi_M = \chi_g \cdot M$	см ³ /моль, emu/mol
Намагниченность единицы объема	I	Гс, G
Удельная намагниченность	σ	Гс см ³ /г, emu/g
Молярная намагниченность	σ_M	Гс см ³ /моль, emu/mol

ТИПЫ МАГНЕТИЗМА

Диамагнетизм

По реакции на внешнее магнитное поле все вещества делятся на две группы. К первой группе относятся вещества, содержащие элементы с внутренними полностью заполненными электронными оболочками, не обладающие собственными магнитными моментами типа (1), (2), (3). Они характеризуются отрицательной (диамагнитной) восприимчивостью χ_d . Намагниченность таких веществ направлена против внешнего магнитного поля, в результате чего вещество выталкивается из магнитного поля. Значения диамагнитной восприимчивости малы и составляют $(-1 \div 100) \cdot 10^{-6}$ см³/моль. Диамагнитный эффект во внешнем магнитном поле присущ всем без исключения

веществам вне зависимости от того имеют они собственные магнитные моменты или нет. Физическая природа диамагнетизма может быть понята на основе классических представлений об атоме как системе электронов, движущихся вокруг ядра по определенным замкнутым траекториям - орбитам. Согласно теореме Лармора, во внешнем магнитном поле происходит изменение на одну и ту же величину угловых скоростей всех электронов, вызывающее появление дополнительного тока, магнитный момент которого направлен против внешнего магнитного поля. Диамагнитный эффект не существует вне магнитного поля. Возникающие в магнитном поле микроскопические диамагнитные моменты отдельных атомов складываются, образуя макроскопическую намагниченность. Магнитная восприимчивость диамагнетика отрицательна и не зависит от температуры. Намагниченность с увеличением магнитного поля изменяется линейно (рис. 1).



Рис. 1.

В некоторых случаях диамагнетизм может быть пренебрежимо малым (особенно при низких температурах) по сравнению с другими видами магнетизма и часто используется как небольшая поправка при определении значений парамагнитной восприимчивости.

Впервые Ланжевенем (1905 г.) в рамках классических представлений о замкнутых молекулярных токах (орбитах электронов) было получено выражение для диамагнитной восприимчивости атомов. Затем Паскаль (1910 г.) создал аддитивную эмпирическую систему для анализа диамагнитных восприимчивостей, главным образом, органических соединений с учетом поправок на различные типы химических связей. Позже Ван Флек (1932 г.) на основе квантовомеханических представлений дал обоснование теории Паскаля, получив для температурно-независимой части магнитной восприимчивости выражение:

$$\chi = -\frac{Ne^2}{6mc^2} \sum_i^n \overline{r_i^2} + \frac{2}{3} N \sum \frac{|(k|M_z|l)|^2}{E_l^{(0)} - E_k^{(0)}}. \quad (4)$$

Первый, отрицательный член этого выражения пропорциональный числу электронов атома n и сумме средних квадратов радиусов орбит электронов r_i определяет чистый ланжевеновский диамагнетизм, второй, положительный, температурно-независимый - ван-флековский парамагнетизм. Формула (4) показывает, что величина наведенного диамагнитного момента определяется числом, формой и ориентацией электронных орбит. Атомы с большим числом электронов и большего размера орбит электронов обладают и бóльшим диамагнитным эффектом. Диамагнетизм имеет максимальную величину для замкнутых оболочек с шаровой симметрией.

Второй, так называемый ван-флековский парамагнитный член выражения (4), связан с примешиванием низколежащих возбужденных состояний к основному под влиянием внешнего магнитного поля. Можно видеть, что магнитная восприимчивость диамагнетика уменьшается за счет положительного вклада ван-флековского члена. Анализ различных вариантов симметрии и типов химических связей, их влияние на величину ван-флековского вклада подробно исследованы в монографии Дорфмана (1961 г.). В общем, величина ван-флековского парамагнитного вклада меньше, чем диамагнитного ланжевеновского. Упомянутая теория вместе с ранней классической теорией Паскаля, основанной на введении поправок на различные типы химических связей, используется главным образом для анализа магнитных восприимчивостей органических соединений. В случае парамагнитных соединений таблицы диамагнитных инкрементов, составленные Паскалем, служат для оценки диамагнитного вклада при вычислении температурно-зависимых парамагнитных восприимчивостей. Наиболее существенным этот вклад может быть при высоких температурах и достигать величины до $5 \div 20\%$ от парамагнитной восприимчивости.

Парамагнетизм свободных ионов

Ко второй группе относятся вещества, которые содержат в своем составе атомы или ионы с незаполненными электронными оболочками. В Периодической таблице имеется пять групп, в которых атомы имеют не полностью заполненные электронные оболочки: группа железа (3d-оболочка), группа палладия (4d-оболочка), группа лантанидов (4f-оболочка), группа платины (5d-оболочка), группа актинидов (5d-оболочка). Кроме этого - некоторые соединения с четным числом электронов (например, молекула O_2 , окись азота NO и др.), стабильные органические радикалы и пр. Ниже будут рассмотрены магнитные свойства этих частиц в условиях, при которых имеет место слабые взаимодействия между ними.

При наложении внешнего магнитного поля на такую систему в ней появляется намагниченность (магнитный момент), ориентированная в направлении поля:

$$\sigma = \chi_p \cdot H.$$

Если внешнее поле неоднородно, то парамагнетик будет втягиваться в область сильного поля. Парамагнитная восприимчивость χ_p всегда положительна. Экспериментально измеряемая магнитная восприимчивость такой парамагнитной системы всегда является суммой:

$$\chi_{\text{эксп}} = \chi_p + \chi_d,$$

где χ_p и χ_d есть соответственно парамагнитный и наведенный диамагнитный вклады в магнитную восприимчивость. В отсутствие магнитного поля в результате теплового разупорядочения магнитные моменты всех частиц ориентируются в пространстве хаотически. Макроскопическая намагниченность парамагнетика при этом отсутствует.

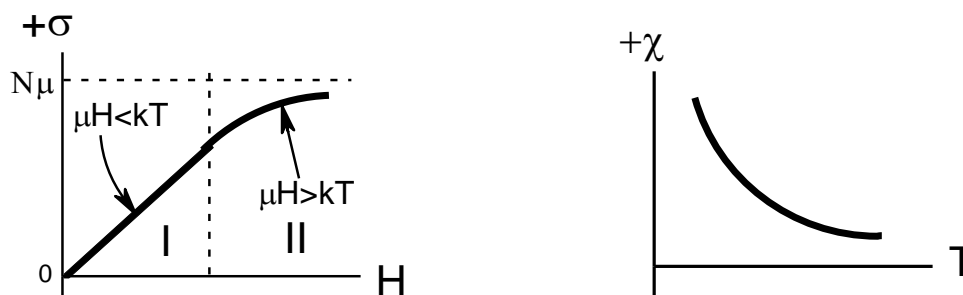


Рис. 2.

Характерные зависимости намагниченности от напряженности внешнего магнитного поля и магнитной восприимчивости от температуры T для парамагнитных веществ показаны на рис.2. Кривая изменения намагниченности парамагнетика $\sigma(H)$ имеет две области. Первая (I), линейная область изменения, характеризуется бóльшей тепловой энергией разупорядочения kT по сравнению с энергией взаимодействия магнитных моментов с внешним магнитным полем μH . При этом магнитная восприимчивость χ не зависит от напряженности внешнего магнитного поля. Вторая область (II) – область насыщения, в которой тепловая энергия разупорядочения меньше магнитной энергии. Все магнитные моменты в этой области начинают выстраиваться вдоль направления магнитного поля. Магнитная восприимчивость в этой области уменьшается и зависит от напряженности магнитного поля. При достижении очень больших полей ($\mu H \gg kT$) вещество полностью намагничивается и стремится к ферромагнитному пределу $\sigma = N\mu$. Поскольку при обычных экспериментальных условиях ($\mu \sim 1\mu_B$ и $H \sim 10^4$ Э) величина μH составляет менее 1 К, эффекты насыщения, как правило, проявляются лишь при низких температурах и высоких магнитных полях для ионов с большими магнитными моментами.

Величина парамагнитной восприимчивости χ_p определяется двумя независимыми факторами: природой магнитных моментов и температурой. Влияние температуры качественно можно представить из следующего рассуждения: с понижением температуры уменьшается степень влияния теплового разупорядочения, что должно приводит к возрастанию магнитной восприимчивости и, соответственно, намагниченности σ . Явление температурно-зависимого парамагнетизма присуще всем веществам, имеющим в своем составе атомы, молекулы, у которых число электронов нечетное и полный спин системы не равен нулю. К ним относятся химические соединения, содержащие в своем составе переходные элементы с незаполненные d- или f-оболочками, ионы изоэлектронные с переходными элементами, актиниды, некоторые соединения с четным числом электронов, такие как молекула O_2 , окись азота NO, органические радикалы и др.

Рассмотрим два случая парамагнитных ионов двух переходных групп с незаполненными внутренними оболочками $3d$ и $4f$, которые входят в состав многих химических соединений. Известно, что для $3d$ -элементов хорошо работает схема Рассела-Саундерса, при которой орбитальные и спиновые моменты количества движения взаимодействуют слабо (спин-орбитальная связь $s_i \cdot l_i$ мала) и их можно считать суммирующимися независимо ($S = \sum_i s_i$ и $L = \sum_i l_i$). Соответственно спиновые и орбитальные магнитные моменты оболочек выражаются формулами (1) и (2). В практике, для оценки чисто спиновых значений магнитных моментов через число неспаренных электронов n пользуются формулой:

$$\mu_s = 2\sqrt{S(S+1)}\beta = \sqrt{2S(2S+2)}\beta = \sqrt{n(n+2)}\beta \quad (5)$$

Так, например, для $n(=2S)=1, 2, 3$ и т.д. имеем соответственно $\mu_s=1,73\beta$ (Cu(II)), $2,83\beta$ (Ni(II)), $3,87\beta$ (Co(II)) и т.п. При учете орбитальных составляющих магнитных моментов, расчет результирующего магнитного момента оболочки в целом для свободных ионов выражается формулой:

$$\mu_{L+S} = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)}\beta \quad (6)$$

В случае $4f$ -ионов (элементы РЗМ) наличие сильной спин-орбитальной связи приводит к тому, что «хорошим» квантовым числом является полный момент количества движения $J = L + S$ и соответствующий магнитный момент иона будет определяться формулой (3).

Влияние кристаллического поля

Парамагнитный ион в твердом теле находится в кружении других атомов (лигандов), создающих вокруг него электрические поля определенной симметрии. Эти электростатические поля снимают вырождение набора d -орбит. Поле октаэдрической симметрии расщепляет d -орбиты на нижний триплетный набор орбит t_{2g} , ориентированных между лигандами, и верхний дважды вырожденный набор орбит e_g , направленных к лигандам. Энергия этого расщепления составляет порядка $20\ 000\text{ см}^{-1}$. При тетраэдрическом расположении лигандов порядок расщепления изменяется на противоположный с меньшей энергией расщепления

между наборами. Дополнительные искажения симметрии окружения парамагнитного иона приводят к дальнейшему расщеплению d -орбит. В зависимости от энергетических характеристик силы поля лигандов и спин-орбитального взаимодействия $s_i \cdot l_i$ магнитные свойства парамагнитных ионов могут в значительной степени изменяться по сравнению с ионами в свободном состоянии. Если на спин иона электростатическое окружение не влияет, то орбитальное движение электронов как заряженной частицы сильно подвержено влиянию электростатического окружения. В частности, в соединениях $3d$ -элементов наблюдается эффект замораживания орбитальной составляющей магнитного момента кристаллическим полем и экспериментально наблюдаемые значения магнитных моментов $3d$ -ионов имеют небольшой вклад орбитальной составляющей. Для редкоземельных ионов ситуация иная: из-за сильной спин-орбитальной связи и значительной степени экранирования f -оболочки внешними электронами от влияния поля лигандов сохраняется полный магнитный момент J (3), что подтверждается многочисленными экспериментами.

В таблице 2 представлены экспериментальные и рассчитанные по формулам (5),(6) и (3) значения магнитных моментов ионов для $3d$ - и $4f$ -элементов. Под параметром $\mu_{эфф}$, приведенным в таблице, понимается эффективный магнитный момент иона, который может содержать наряду с чисто спиновым также частично орбитальный вклад. Для эффективного магнитного момента чисто спиновая формула (1) записывается как

$$\mu_{эфф} = g_{эфф} \sqrt{S(S+1)} \beta \quad (7)$$

где $g_{эфф}$ - эффективный g -фактор.

Таблица.2. Основные состояния ионов переходных $3d$ - $4f$ -элементов и значения экспериментальных и рассчитанных магнитных моментов в магнетонах Бора.

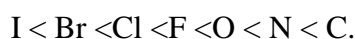
Ион	Квантовые числа основного состояния			$\mu_S =$ $2\sqrt{S(S+1)}$	$\mu_{S+L} =$ $\sqrt{4S(S+1)+L(L+1)}$	$\mu_J =$ $g_J \sqrt{J(J+1)}$	$\mu_{эфф}$ (экспер.)
	S	L	J				
Ti^{3+}, V^{4+}	1/2	2	3/2	1,73	3.00	1.55	1,68-1,78
V^{3+}	1	3	2	2,83	4.47	2.83	2,75-2,85

V^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{4+}	3/2	3	3/2	3,88	5.20	0.77	3,7-4,0
Cr^{2+}, Mn^{3+}	2	2	4	4,9	5.48	6.7	4,75-5,0
Mn^{2+}, Fe^{3+}	5/2	0	5/2	5,92	5.92	5.92	5,65-6,1
Fe^{2+}, Co^{3+}	2	2	4	4,9	5.48	6.7	5,1-5,7
Co^{2+}, Ni^{3+}	3/2	3	9/2	3,88	5.20	0.77	4,3-5,2
Ni^{2+}	1	3	4	2,83	4.47	6.63	2,8-3,5
Cu^{2+}	1/2	2	5/2	1,73	3.00	3.55	1,7-2,2
La^{3+}, Ce^{4+}							0
Ce^{3+}, Pr^{4+}	1/2	3	5/2	1.73	3.87	2.54	2.5
Pr^{3+}	1	5	4	2.83	6.16	3.58	3.6
Nd^{3+}	3/2	6	9/2	3.87	7.55	3.62	3.6
Pm^{3+}	2	6	4	4.90	8.12	2.68	2.8
Sm^{3+}	5/2	5	5/2	5.92	8.66	0.84	1.5
Eu^{3+}, Sm^{2+}	3	3	0	6.92	7.75	0	3.4
Gd^{3+}, Eu^{2+}	7/2	0	7/2	7.94	7.94	7.94	7.9
Tb^{3+}	3	3	6	6.92	7.94	9.72	9.7
Dy^{3+}	5/2	5	15/2	5.92	8.66	10.63	10.5
Ho^{3+}	2	6	8	4.90	8.12	10.60	10.5
Er^{3+}	3/2	6	15/2	3.87	7.55	9.59	9.5
Tm^{3+}	1	5	6	2.83	6.16	7.57	7.3
Yb^{3+}	1/2	3	7/2	1.73	3.87	4.54	4.5
Lu^{3+}, Yb^{2+}	0	0	0				0

Анализ таблицы 2 показывает, что экспериментальные магнитные моменты соединений $3d$ -элементов ближе к чисто спиновым значениям с небольшим орбитальным вкладом, часть которого «замораживается» кристаллическим полем. Напротив, для ионов РЗМ магнитные моменты хорошо описываются формулой (3) для свободных ионов с полным моментом J . Известно, энергетические уровни для соединений этих элементов представляют собой далеко стоящие друг от друга мультиплеты слабо расщепленные кристаллическим полем. Исключение из этого

правила составляют только два элемента $\text{Sm}^{3+}(4f^5)$ и $\text{Eu}^{3+}(4f^6)$, для которых расщепление между соседними основным и возбужденным мультиплетами невелико, так что влияние последнего заметно сказывается на их магнитных свойствах.

Наличие определенной симметрии в расположении лигандов вокруг центрального d -иона отражается на структуре расщепления d -орбиталей. Кроме того, на магнитные свойства может также влиять сила кристаллического поля или, точнее, соотношение между энергиями межэлектронного отталкивания, лежащего в основе правила Хунда, и кристаллического поля $10Dq$. Сильное или слабое кристаллическое поле принято определять на основании «магнитного» критерия. Так, в зависимости от силы кристаллического поля может нарушаться последовательность заполнения электронами орбит, определяемых правилом Хунда, и соответственно изменяться магнитный момент иона. В частности, например, для Mn^{3+} (конфигурация d^4) в слабом октаэдрическом кристаллическом поле образуются спин-свободные комплексы с $S=2$ ($t_{2g}^3 e_g$). В сильном кристаллическом поле – спин-спаренные комплексы с конфигурацией t_{2g}^4 и спином иона Mn^{3+} $S=1$. Эмпирически найден ряд уменьшающихся по размерам донорных атомов лигандов, вдоль которого возрастает $10Dq$:



Для тетраэдрических комплексов параметр $10Dq$ гораздо меньше. Поэтому эти комплексы описываются схемой слабого поля. В таблице 3 показаны спин-свободные и спин-спаренные комплексы для $3d$ -ионов.

Таблица 3. Влияние силы кристаллического поля на значения магнитных моментов $3d$ -ионов.

Ион	Конфигурация (d^n)	Спин-свободные КС			Спинспаренные КС	
		Число неспаренных d -электронов	$2\sqrt{s(s+1)}$	$\mu_{эфф}(\text{эксп.})$	Число неспаренных d -электронов	$\mu_{эфф}(\text{эксп.})$
$\text{Ti}^{3+}, \text{V}^{4+}$	1	1	1,73	1,68-1,78		

V^{3+}	2	2	2,83	2,75-2,85		
V^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{4+}	3	3	3,88	3,7-4,0		
Cr^{2+}, Mn^{3+}	4	4	4,9	4,75-5,0	2	3,2-3,3
Mn^{2+}, Fe^{3+}	5	5	5,92	5,65-6,1	1	1,8-2,5
Fe^{2+}, Co^{3+}	6	4	4,9	5,1-5,7	0	
Co^{2+}, Ni^{3+}	7	3	3,88	4,3-5,2	1	1,8-2,0
Ni^{2+}	8	2	2,83	2,8-3,5	0	
Cu^{2+}	9	1	1,73	1,7-2,2		

Влияние температуры.

Как отмечалось ранее, с понижением температуры возрастает магнитная восприимчивость парамагнетика. Закон изменения магнитной восприимчивости от температуры парамагнетика можно качественно получить из следующего элементарного классического рассмотрения. Пусть вещество содержит атомы, которые обладают собственными магнитными моментами μ (ионы переходных элементов) и которые не взаимодействуют между собой (идеальный парамагнетик). В отсутствие магнитного поля направления магнитных моментов хаотически направлены в трех пространственных направлениях за счет теплового разупорядочения. При включении магнитного поля H относительное число ориентированных вдоль поля магнитных моментов в первом приближении пропорционально отношению энергии взаимодействия магнитных моментов с магнитным полем μH (в расчете на 1 атом) к тепловой энергии kT : $\frac{\mu H}{kT}$. Умножая это отношение на магнитный момент атома μ и на число магнитноактивных атомов N , получим величину намагниченности с учетом распределения моментов в объеме равную

$$I = \frac{1}{3} \cdot N\mu \cdot \frac{\mu H}{kT} = \frac{N\mu^2}{3kT} H.$$

Из этого соотношения для парамагнитной восприимчивости получаем выражение известное как закон Кюри:

$$\chi(T) = \frac{I}{H} = \frac{N\mu^2}{3kT} = \frac{C}{T},$$

где $C = \frac{N\mu_{эфф}^2\beta^2}{3k}$ [см³·К/моль] - константа Кюри. Поскольку значение дроби $\frac{N\beta^2}{3k}$

близко к $\frac{1}{8}$, то эффективный магнитный момент легко вычисляется по формуле

$\mu_{эфф}^2 = 8C$. В эксперименте достаточно измерить значение χ образца при одной температуре, затем вычислить его эффективный магнитный момент и число неспаренных электронов n , приходящихся на магнитно-активный центр по формуле: $\mu_{эфф}^2 = n(n+2)$. К сожалению, этот простой случай идеального парамагнетика встречается крайне редко – в основном в сильно разбавленных соединениях со слабыми взаимодействиями между парамагнитными центрами. Как правило, температурная зависимость магнитной восприимчивости следует модифицированному закону Кюри-Вейсса:

$$\chi(T) = \frac{C}{T - \theta},$$

где θ - константа Вейсса или парамагнитная температура Кюри (схема 3).

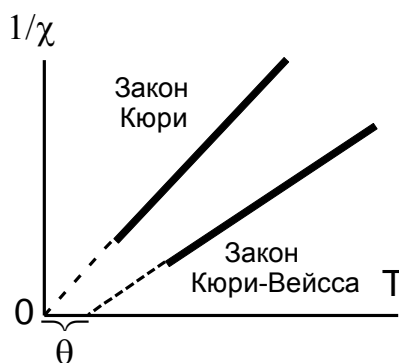


Рис. 3.

Появлению постоянной Вейсса θ способствуют несколько причин, к которым, в первую очередь, относятся обменные взаимодействия между магнитными моментами магнитоактивных центров, влияние кристаллического поля, спин-орбитальное взаимодействие и др.

Уравнение Ван Флека

Для получения достоверной объективной информации о магнитных свойствах важное значение имеют измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости. В начальный период развития магнетохимии

измеряли магнитную восприимчивость главным образом при одной температуре и затем превращали найденное значение с помощью формулы Кюри в число магнетонов Бора. Такой «магнитный» анализ может быть только в случае если известно, что магнитная восприимчивость следует закону Кюри, что бывает крайне редко. Поэтому в современных условиях проводят измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости в широком интервале температур. Полученные кривые анализируют с привлечением различных теоретических методов, основанных на использовании квантовой теории. По существу, современный этап в анализе магнетохимических данных в получении информации об электронных основных состояниях комплексов базируется на созданной Ван-Флеком теории кристаллического поля. Им были получены основополагающие формулы для описания температурных зависимостей магнитной восприимчивости с использованием энергетического спектра парамагнитных ионов.

Основная идея Ван-Флека состояла в том, что он разложил уровни молекулы в ряд по степеням приложенного поля H :

$$E_n = E_n^0 + HE_n^{(1)} + H^2 E_n^{(2)} + \dots$$

где E_n^0 - энергия в нулевом поле. Второй и третий члены являются энергиями Зеемана первого и второго порядка. В результате решения волнового уравнения методом теории возмущений и определения необходимых значений энергий E_s им было получено общее выражение для магнитной восприимчивости следующего вида:

$$\chi = \frac{Ng^2\beta^2}{3kT} \frac{\sum_s S(S+1)(2S+1) \exp(-E_s/kT)}{\sum_s (2S+1) \exp(-E_s/kT)} \quad (8)$$

Спин-спиновые взаимодействия

Наряду с упомянутыми выше внутриионными спин-орбитальными взаимодействиями типа $s_i \cdot l_i$ существуют так называемые спин-спиновые взаимодействия – взаимодействия между спиновыми магнитными моментами неспаренных электронов различных ионов $s_i \cdot s_j$. Эти взаимодействия в реальных

системах складываются из магнитных *дипольных* и *обменных* взаимодействий и играют важнейшую роль в становлении магнитных свойств. Магнитные *дипольные* взаимодействия, ответственные за взаимодействие между магнитными моментами на расстояниях порядка 5\AA и более малы, чтобы объяснить величины достаточно высоких температур различных магнитных превращений. С возникновением квантовой механики было показано (Гайтлер и Лондон, Гейзенберг и др.), что наиболее значимыми являются так называемые *обменные* взаимодействия, которые появляются вследствие ограничений, накладываемых на волновые функции принципом Паули: волновые функции должны быть антисимметричны относительно перестановки пространственных и спиновых координат электронов. Это электростатическое по своей природе взаимодействие ориентирует спиновые магнитные моменты взаимодействующих атомов. Следуя классической работе Гайтлера и Лондона (1927), кратко рассмотрим пример проявления обменных взаимодействий при квантово-механическом рассмотрении молекулы водорода, состоящей из двух атомов с одним электроном на атом.

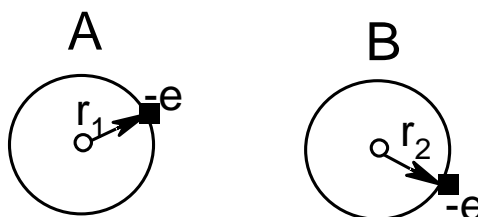


Рис. 4.

Пусть имеются система из двух независимых атомов водорода А и В, каждый из которых имеет по одному электрону на s-оболочке на расстояниях r_1 и r_2 от каждого из ядер. Состояние системы описывается волновыми функциями $\varphi_A(r_1)$ для первого электрона и $\varphi_B(r_2)$ - для второго электрона. Энергетические уровни каждого из электронов определяются решением волнового уравнения:

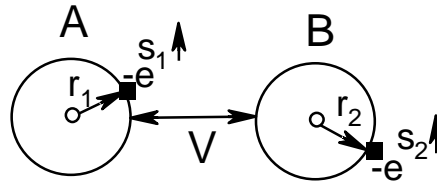
$$\hat{H}_A \varphi_A(r_1) = E_A \varphi_A(r_1)$$

$$\hat{H}_B \varphi_B(r_2) = E_B \varphi_B(r_2),$$

где гамильтонианы \hat{H}_A и \hat{H}_B относятся к изолированным атомам. Общая волновая функция в такой независимой системе представляет собой произведение волновых функций $\psi_1 = \varphi_A(r_1)\varphi_B(r_2)$. Соответствующая энергия системы получается из

решения волнового уравнения $(\hat{H}_A + \hat{H}_B)\psi_1 = (E_A + E_B)\psi_1 = E_0\psi_1$. Исходя из принципа неразличимости частиц, в квантовой механике существует и другая волновая функция $\psi_2 = \varphi_A(r_2)\varphi_B(r_1)$, для которой решение волнового уравнения будет тем же самым $(\hat{H}_A + \hat{H}_B)\psi_2 = (E_A + E_B)\psi_2 = E_0\psi_2$. Следовательно, состояние системы, состоящей из двух независимых атомов водорода, будет вырожденным. Это вырождение связано с квантово-механическим эффектом неразличимости частиц. Теперь сблизим атомы таким образом, что между ними возможно кулоновское взаимодействие:

$$V = \frac{e^2}{r_{AB}} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{A2}} - \frac{e^2}{r_{B1}}$$



Тогда с учетом спинов электронов для описания системы мы должны ввести две волновые функции симметричную и антисимметричную, содержащие спиновые переменные. Первая из них симметричная по отношению к перестановке электронов имеет антисимметричную функцию по взаимному расположению спинов таким образом, что полный спин системы $S = s_1 - s_2 = 0$, вторая антисимметричная по отношению перестановки координат имеет симметричную по отношению к спиновым переменным $S = s_1 + s_2 = 1$. Уравнение Шредингера для такой системы имеет два решения (схема 1):

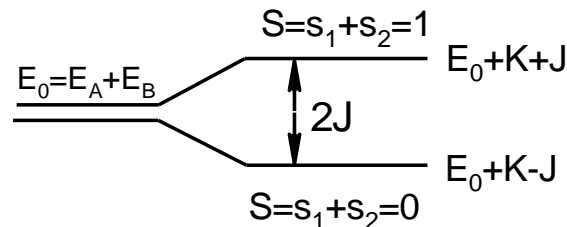


Схема 1.

где

$$J = \langle \psi_1 | V | \psi_2 \rangle = \langle \psi_2 | V | \psi_1 \rangle = \langle \varphi_A(r_1)\varphi_B(r_2) | V | \varphi_A(r_2)\varphi_B(r_1) \rangle$$

является обменным интегралом, а

$$K = \langle \varphi_A(r_1)\varphi_B(r_2)|V|\varphi_A(r_1)\varphi_B(r_2) \rangle = \langle \varphi_A(r_2)\varphi_B(r_1)|V|\varphi_A(r_2)\varphi_B(r_1) \rangle$$

кулоновским интегралом. Параметр J называют параметром (энергией) обменного взаимодействия, физическая природа которого является электростатической. Формально электростатическое взаимодействие между атомами не зависит от электронных спинов, тем не менее, энергия системы зависит от полного спина системы. Первое слагаемое в энергии всегда положительно и связано с ортогональностью орбиталей. Второе слагаемое в энергии отрицательно и связано с ковалентностью, то есть со степенью перекрывания магнитных орбиталей.

Таким образом, обменные взаимодействия это квантовомеханический эффект, не имеющий аналога в классической физике, связан с определенными свойствами симметрии волновых функций системы частиц относительно перестановки их координат. Величина обменных взаимодействий определяется в основном степенью перекрытия волновых функций частиц, т.е. долей времени, проводимого ими в общей части пространства.

Гамильтониан Гейзенберга-Дирака-Ван Флека (ГДВФ)

Магнитные димеры

Величина расщепления энергетических уровней в молекуле водорода в зависимости от величины полного спина молекулы также может быть получена введением в гамильтониан взаимодействия члена пропорционального скалярному произведению спинов взаимодействующих электронов. Впервые такой член для учета парных взаимодействий был предложен эмпирически Гейзенбергом в следующем виде:

$$\hat{H} = -2J_{ij}\hat{S}_i\hat{S}_j \quad (9)$$

В дальнейшем Дирак обосновал введение его теоретически, а Ван Флек использовал практически для описания магнитных свойств комплексов переходных металлов. В литературе вид этого гамильтониана получил название изотропного гамильтониана Гейзенберга-Дирака-Ван Флека (ГДВФ). Гамильтониан ГДВФ есть оператор, учитывающий взаимодействия между неспаренными электронами. Форма гамильтониана предполагает взаимодействие операторов угловых моментов. Величина взаимодействия определяется

параметром J_{ij} , так называемым обменным параметром, который является функцией расстояний между парамагнитными центрами. Собственные значения этого оператора отрицательны если взаимодействия антиферромагнитные (направления спинов взаимодействующих центров направлены друг против друга), либо положительны - взаимодействия ферромагнитные (направлены параллельно).

В принципе, такой простой вид гамильтониана относится не только к молекуле водорода, но и для любых других димерных систем, в которых имеются взаимодействия между парамагнитными центрами. Можно показать, что результат, полученный выше для двух взаимодействующих спинов, воспроизводится при решении данного гамильтониана:

$$\hat{H} = -2J\hat{s}_1\hat{s}_2 \quad (10)$$

Собственные значения оператора углового момента в гамильтониане (7) могут быть выражены через компонент общего спина:

$$\hat{S}^2 = (\hat{s}_1 + \hat{s}_2)^2 = s_1^2 + s_2^2 + 2\hat{s}_1\hat{s}_2$$

$$\hat{s}_1\hat{s}_2 = \frac{1}{2}(\hat{S}^2 - s_1^2 - s_2^2)$$

Поскольку собственные значения оператора \hat{S}^2 равны $S(S+1)$, то энергия взаимодействия двух спинов есть

$$E = -J[S(S+1) - s_1(s_1+1) - s_2(s_2+1)] \quad (11)$$

В случае антиферромагнитного взаимодействия энергия синглетного состояния будет:

$$E_s = -J\left[0(0+1) - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\right] = -J\left[0 - \frac{3}{4} - \frac{3}{4}\right] = \frac{3J}{2}$$

Энергия триплетного состояний будет:

$$E_t = -J\left[1(1+1) - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\right] = -J\left[2 - \frac{3}{4} - \frac{3}{4}\right] = -\frac{J}{2}$$

Общая энергия расщепления равна

$$\Delta E_{st} = E_s - E_t = \frac{3J}{2} - \left(-\frac{J}{2}\right) = 2J$$

в точности совпадает с полученной выше для молекулы водорода. Диаграммы энергетических уровней для двух состояний будут

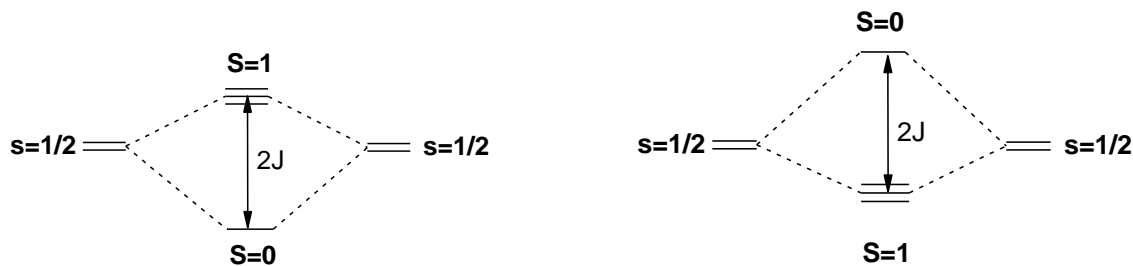


Схема 2.

Знание E_s и E_t позволяет легко получить формулу для температурной зависимости магнитной восприимчивости димера (уравнение Блинни-Бауэrsa), воспользовавшись общим выражением Ван-Флека (8):

$$\chi = \frac{Ng^2\beta^2}{3kT} \cdot \frac{0(0+1)(20+1)\exp(-\frac{3J}{2kT}) + 1(1+1)(2+1)\exp(\frac{J}{2kT})}{(20+1)\exp(-\frac{3J}{2kT}) + (2+1)\exp(\frac{J}{2kT})} =$$

$$\frac{Ng^2\beta^2}{3kT} \cdot \frac{6\exp(\frac{J}{2kT})}{\exp(-\frac{3J}{2kT}) + 3\exp(\frac{J}{2kT})} = \frac{2Ng^2\beta^2}{kT} \cdot \frac{1}{3 + \exp(-\frac{2J}{kT})}$$

Общее выражение для собственных значений гамильтониана (10) для произвольного спина $s_1, s_2 > 1/2$ имеет вид (9). Отметим важное свойство обменных взаимодействий: энергия обменных взаимодействий быстро падают с расстоянием между центрами, поэтому, как правило, гамильтониан (9) содержит члены, учитывающие взаимодействие только между ближайшими соседями.

Косвенные обменные взаимодействия

В большинстве соединений переходных металлов ситуация непосредственного (прямого) перекрытия орбиталей «магнитных» ионов, содержащих неспаренные электроны, друг с другом достаточно редка. Реально в соединениях эти ионы разделены на достаточно большие расстояния диамагнитными анионами. Впервые возможность взаимодействия через немагнитные анионы была рассмотрена Крамерсом и названа *косвенным обменом*. По его мнению, во взаимодействии участвуют возбужденные парамагнитные состояния аниона. В качестве простого примера рассмотрим один из путей

косвенного взаимодействия в кристалле KNiF_3 , в котором парамагнитные октаэдрические катионы Ni^{2+} разделены немагнитными анионами F^- , лежащими на одной прямой (180° косвенная обменная связь).

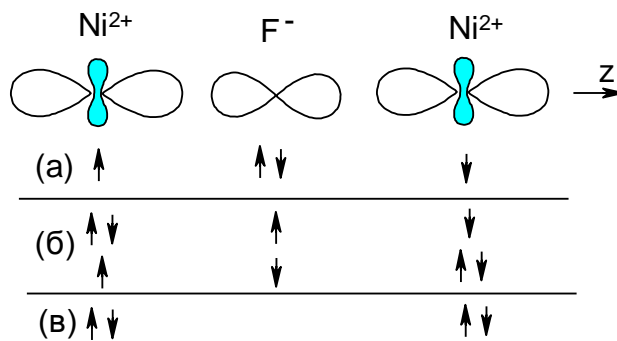


Схема 3.

В обменной связи участвуют четыре электрона и три орбитали: две полузаполненные орбитали d_{z^2} двух ионов Ni^{2+} , и одна орбиталь p_z , занятая двумя электронами. Основным орбитальным состоянием этой триады является синглет (а). Две примешиваемые возбужденные конфигурации $\text{Ni}^+\text{F}\text{Ni}^{2+}$ и $\text{Ni}^{2+}\text{F}\text{Ni}^+$ (б), связанные с частичным переносом электрона лиганда на металл стабилизируют это синглетное состояние. Возможен также двойной перенос электронов с образованием конфигурации типа $\text{Ni}^+\text{F}^+\text{Ni}^+$ (в), но он менее вероятен. Многочисленные экспериментальные данные исследования магнитных свойств различных комплексов показывают, что интеграл переноса, сопутствующий косвенному обменному взаимодействию, увеличивается с уменьшением электроотрицательности аниона в ряду:

$$J_{\text{F}^-} < J_{\text{O}^{2-}} < J_{\text{S}^{2-}} < J_{\text{Se}^{2-}}$$

В реальных соединениях, как правило, ситуация бывает более сложная из-за связи косвенного обмена с заселенностью, симметрией орбиталей катионов и анионов, а также из-за существования множества локальных путей косвенного обмена с углами катион-анион-катион отличными от 90° и 180° . Все эти локальные параметры обмена могут различаться как знаками, так и величинами.

Подробный анализ различных механизмов обменных взаимодействий был проведен Андерсоном (1959-1963). Из них наиболее существенными являются:

1. Если орбитали неспаренных электронов перекрываются непосредственно или через лиганды, то неспаренный электрон одного центра может

делокализовываться к другому и притягиваться к его положительному остову. Этот механизм близок к механизму образования химической связи - ему соответствует антиферромагнитное взаимодействие.

2. Другой вклад связан с кулоновским отталкиванием неспаренных электронов двух центров. Этот значительно меньший вклад по отношению к первому приводит к ферромагнитному взаимодействию и может стать преобладающим, если взаимодействующие орбитали ортогональны.

Обычно анализ экспериментальных данных магнитных измерений проводят следующим образом. Вначале выбирают модель, используя данные других физико-химических методов, устанавливают фрагменты структуры, где локализуются наиболее значимые пути обмена, для которых выписывается спиновый гамильтониан, в котором параметры обмена J_i являются феноменологическим. Если число взаимодействующих частиц в выделенном фрагменте таково, что позволяет решить данный гамильтониан и получить собственные значения гамильтониана – определить энергетические параметры, то после постановки их в уравнение Ван-Флека получают аналитическое выражение для магнитной восприимчивости данного соединения. Дальнейшее сопоставление теоретического выражения с экспериментальными данными позволяет определить численные значения параметра обмена и установить адекватность выбранной модели. Полученные таким образом значения обменных параметров служат в дальнейшем основой для теоретического исследования обменных взаимодействий. Во многих случаях, в отсутствие данных о структуре соединений может решаться обратная задача: на основании результатов изучения магнитных свойств можно сделать заключение о строении данного химического соединения.

Магнитное упорядочение

Магнитное состояние твердых тел, имеющих в своем составе парамагнитные центры, является результатом действия ряда конкурирующих факторов. Ориентации отдельного магнитного момента, с одной стороны, препятствует тепловое движение, с другой, - способствует упорядочивающее действие внутренних сил, связанных с обменными взаимодействиями. Можно

выделить два типа магнетизма: некооперативный, в котором магнитные моменты отдельных ионов ведут себя независимо, и кооперативный, в котором определяющую роль играет взаимодействие между магнитными моментами. В некооперативном магнитном состоянии упорядочение создается внешним магнитным полем, а в кооперативном - является следствием обменных взаимодействий между магнитными моментами. Внешнее поле является только средством обнаружения микроскопического упорядочения на макроскопическом уровне.

Различаются пять основных типов (магнетиков) с разными магнитными свойствами, которые ассоциируются с понятиями диамагнетизма, парамагнетизма, ферромагнетизма, антиферромагнетизма и ферримагнетизма. Кроме диамагнетизма заполненных электронных оболочек и парамагнетизма, все другие типы проявляют свойства кооперативного упорядочения с существованием дальнего магнитного порядка ниже определенных критических температур - температур магнитного упорядочения. Выше критических температур они являются обычными парамагнетиками. Исторически первым было обнаружено явление ферромагнетизма, затем антиферромагнетизма, ферримагнетизма и т.д. Позднее число магнетиков значительно увеличилось с исследованиями аморфных и неупорядоченных твердых тел, в которых различные атомы беспорядочно занимают узлы правильной кристаллической решетки. Было обнаружено множество новых типов локального специфического магнитного упорядочения, при отсутствии дальнего порядка. В таблице 4 приведены сравнительные данные для наиболее часто встречающихся типов магнетиков.

Таблица 4. Некоторые типы магнетизма и их характерные параметры.

Тип магнетизма	Знак χ_g	χ_g	Критическая температура	Зависимость χ_g от H
Диамагнетизм	-	$< -1 \cdot 10^{-6}$	нет	нет
Парамагнетизм	+	$10^{-6} - 100 \cdot 10^{-6}$	нет	нет
Ферромагнетизм	+	$10^{-2} - 10^{-4}$	Темп. Кюри T_C	да
Антиферромагнетизм	+	$10^{-6} - 100 \cdot 10^{-6}$	Темп. Неля T_N	да

Слабый ферромагнетизм	+	$10^{-6} - 100 \cdot 10^{-6}$	Темп. Нея T_N	да
Метамагнетизм	+	$10^{-6} - 100 \cdot 10^{-6}$	Темп. Нея T_N	да

На рис.5 схематично показано взаимное расположение магнитных моментов в твердом теле для некоторых магнетиков.

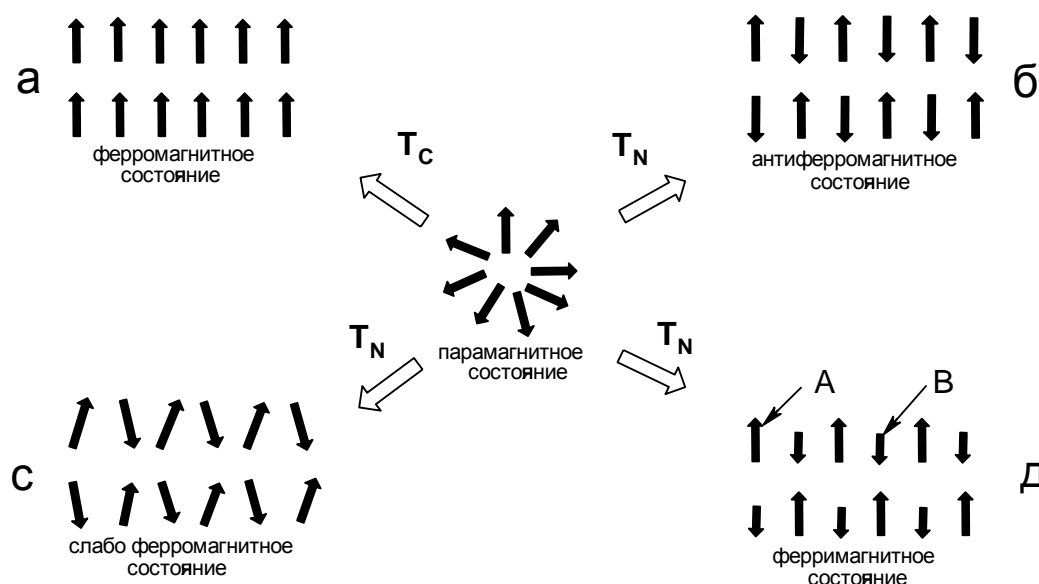
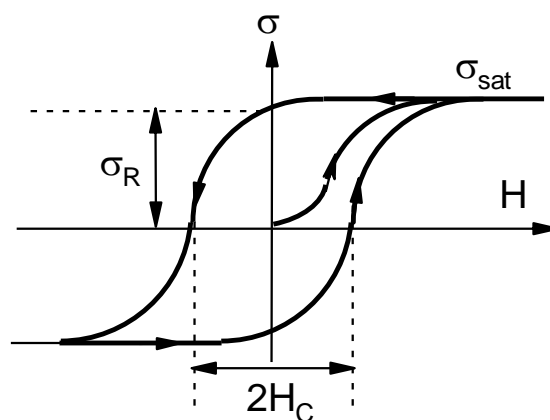


Рис. 5

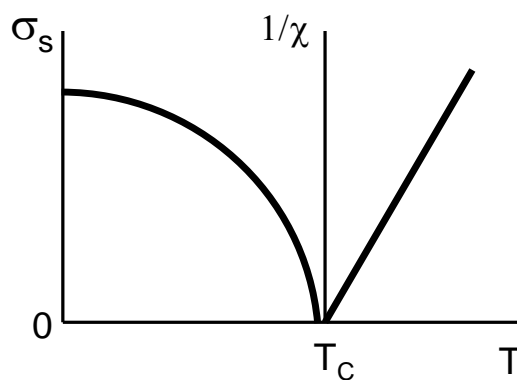
Ферромагнетизм.

Этот тип упорядочения характеризуется сильной зависимостью магнитной восприимчивости от магнитного поля и существованием спонтанной намагниченности ниже критической температуры – точки Кюри.. Причем кристаллический образец разбивается на отдельные домены, которые спонтанно намагничены до полного насыщения. Магнитные моменты доменов компенсируют друг друга так, что ниже критической температуры образец может быть не намагничен. При включении внешнего магнитного поля изменяются размеры доменов: увеличиваются те из них, которые ориентированы по отношению к полю энергетически более выгодно – начальная кривая намагничивания на рис.6. Общая кривая намагничивания ферромагнетика характеризуется петлей гистерезиса. Половину величины петли называют коэрцитивной силой H_C . В области больших магнитных полей вещество

намагничивается до насыщения $\sigma_{\text{sat}} = N\mu = Ng\beta S$. При уменьшении магнитного поля до нуля, в веществе остается остаточный магнитный момент σ_R .



а



б

Рис. 6

Магнитно-твердые материалы характеризующиеся большой коэрцитивной силой и остаточной намагниченностью служат материалом для постоянных магнитов. Напротив, вещества с малой коэрцитивной силой (отсутствие петли гистерезиса, $\sigma_R \sim 0$) используются для производства электромагнитов. Характерные зависимости спонтанной намагниченности σ_s , исчезающей в точке Кюри, и магнитной восприимчивости ферромагнетика выше точки Кюри показаны на рис.6б. Магнитная восприимчивость следует Закону Кюри-Вейсса с положительной константой Вейсса. Самый простой способ экспериментального определения значения температуры Кюри ферромагнетика – из измерений зависимости намагниченности от температуры в нулевом (малом) магнитном поле.

Ферромагнетики кроме того характеризуются наличием магнитной анизотропии свойств ниже температуры Кюри по различным кристаллографическим направлениям.

Антиферромагнетизм.

Антиферромагнетизм - кооперативное явление, характеризующееся наличием дальнего антиферромагнитного порядка. Простой антиферромагнетик можно представить как совокупность двух взаимопроникающих подрешеток с противоположными направлениями спинов рис.5б. Антиферромагнитное состояние возникает ниже критической температуры Нееля T_N . Магнитная восприимчивость антиферромагнетика проходит через максимум (рис.7а). Температуре Нееля соответствует точка на кривой $\chi(T)$, в которой производная $d\chi/dT$ максимальна. Часто за температуру Нееля принимают температуру, при которой достигается максимум магнитной восприимчивости. Зависимость намагниченности антиферромагнетика от напряженности магнитного поля показана на рис.бс. На кривой существуют три участка: I - линейный участок при малых значениях напряженности магнитного поля, где сохраняется антиферромагнитный порядок; участок II, где внешнее магнитное поле начинает разрушает антиферромагнитный порядок и участок III, в котором магнитные моменты выстраиваются вдоль магнитного поля (ферромагнитное состояние). Магнитная восприимчивость выше точки Нееля описывается законом Кюри-Вейсса отрицательной константой Вейсса (рис.7б). Также как и для ферромагнетиков в случае антиферромагнетиков характерно явление магнитной анизотропии. При измерениях вдоль антиферромагнитной оси при некотором критическом поле $H_{кр}$ возможно проявление так называемого явления спин-флопа (рис.7d), при котором ось антиферромагнетизма поворачивается перпендикулярно направлению магнитного поля. В этом случае измеряется перпендикулярная составляющая магнитной восприимчивости.

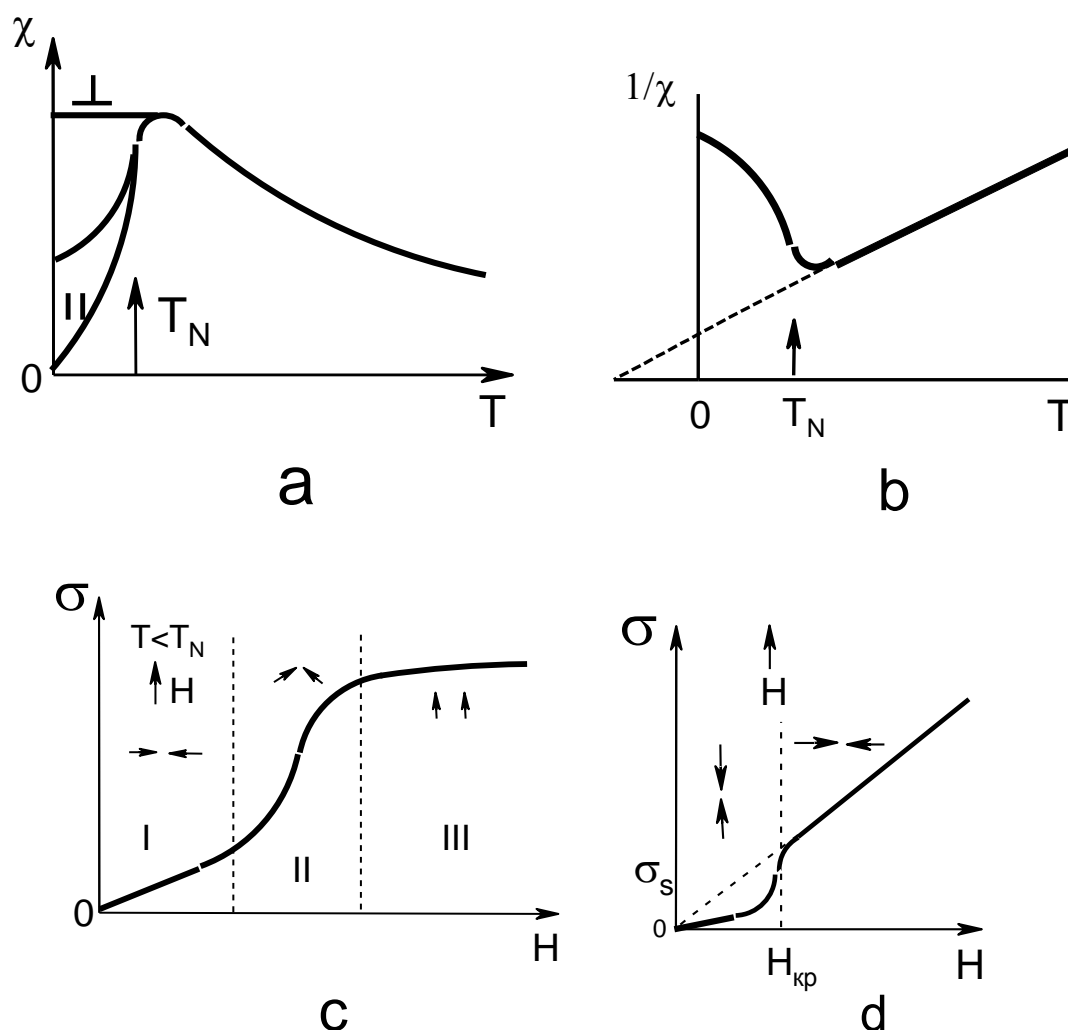


Рис. 7

Слабый ферромагнетизм антиферромагнетика

Явления слабого ферромагнетизма присуще веществам с антиферромагнитным упорядочением. Для ряда кристаллических структур, благодаря наличию определенного специфического взаимодействия между магнитными моментами (антисимметричный обмен), ниже температуры Нееля возможно нарушение коллинеарности между различными подрешетками, если они располагаются вдоль одного из кристаллографических направлений. Угол отклонения между магнитными моментами подрешеток может составлять несколько градусов. В результате в поперечном направлении возникает небольшая спонтанная намагниченность σ_s (рис.8). Зависимость намагниченности от внешнего магнитного поля подчиняется соотношению:

$$\sigma = \sigma_s + \chi H,$$

где магнитная восприимчивость χ не зависит от магнитного поля, а спонтанная намагниченность σ_s исчезает в точке Нееля. Если магнитные моменты располагаются вдоль других кристаллографических направлений, нарушение коллинеарности может отсутствовать. Антиферромагнетики со слабым ферромагнетизмом также характеризуются сильной магнитной анизотропией.

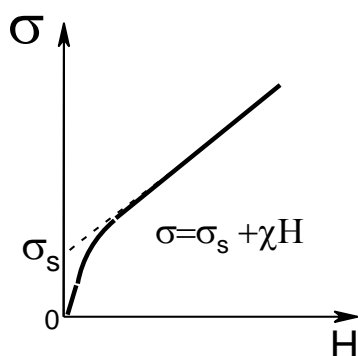


Рис.8.

Метамagnetизм.

Метамagnetизм – явление наблюдаемое в слоистых антиферромагнетиках, в которых магнитные моменты каждого слоя упорядочены ферромагнитно, но соседние слои между собой – антиферромагнитно. Причем обменные взаимодействия внутри слоев значительно больше обменных взаимодействий между слоями. В результате в некотором критическом магнитном поле $H_{кр} \sim \frac{kT_N}{\mu_{эфф}}$ происходит разрушение антиферромагнитной структуры с переворотом магнитных моментов половины слоев из направления против в направление вдоль магнитного поля с образованием ферромагнитной структуры. Фактически выше критического поля эти вещества являются ферромагнетиками. На рис.9 показана характерная зависимость намагниченности метамagnetика от H ниже температуры Нееля.

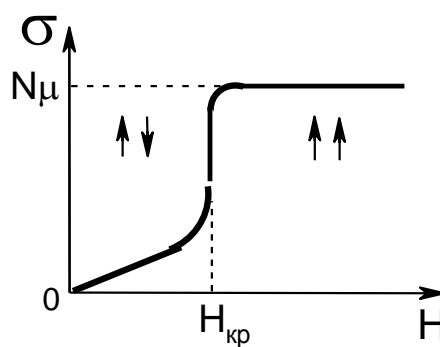


Рис.9.

Ферримагнетизм

Ферримагнетизм отличается от антиферромагнетизма тем, что в его создании участвуют носители магнитного момента двух видов (или более), различающиеся по химическим свойствам (рис.5д). Это могут быть ионы одного и того же вещества, но разной валентности, либо ионы двух разных элементов. Магнитные ионы в кристаллической решетке могут занимать два типа позиций (подрешеток) А и В с различным кристаллографическим окружением. Причем магнитные моменты ионов внутри подрешеток упорядочены ферромагнитно, а между подрешетками - антиферромагнитно. Поскольку количество позиций А и В, в принципе, может быть различным и, кроме того, различаться по величине магнитных моментов А и В, то в кристалле возникает результирующая спонтанная намагниченность. По своим свойствам ферримагнетики близки ферромагнетикам.

Набор рассмотренных типов магнитного упорядочения не ограничен рассмотренными выше. Существует ряд других типов упорядочения, главным образом в неупорядоченных кристаллах, спиновые стекла и др. Сюда относятся суперпарамагнетизм, сперомагнетизм, асперомагнетизм, гелимагнетизм, сперимагнетизм и др.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Широкий спектр изменения магнитных характеристик различных веществ как по величине магнитной восприимчивости, температуре, зависимости от магнитного поля и др. предъявляют определенные требования к измерительной

аппаратуре. Одни вещества относятся к слабомагнитным (диамагнетики, парамагнетики, антиферромагнетики) другие к сильномагнитным - ферромагнетики, ферримагнетики. Как правило, проводить измерения желательно на малых количествах образцов. Это связано в многих случаях с ограничениями синтетических методов, стоимостью образцов, а также с более легкими условиями термостатирования в широком интервале температур.

Основные методы измерения магнитных свойств, которые в настоящее время широко используются, можно разделить на два класса. Первые методы, основанные на измерении сил, действующих на образец в неоднородном магнитном поле (метод Фарадея, метод Гуи). Вторые, - индукционные методы (вибрационные магнетометры, SQUID-магнетометры).

Метод Фарадея

Основа метода заключается в измерении силы F_z , действующей на образец в неоднородном магнитном поле (схема):

$$F_z = \chi \cdot m \cdot H \, dH/dz ,$$

где χ - измеряемая магнитная восприимчивость, m - масса образца, H - внешнее магнитное поле, dH/dz - градиент поля в направлении z .

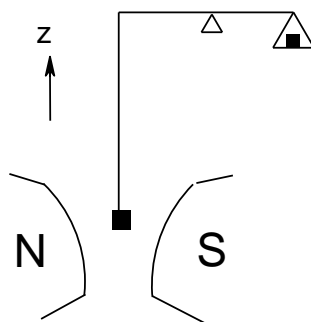


Схема 4.

Наиболее важным фактором, определяющим точность и воспроизводимость измерений, является постоянство произведения HdH/dz в пределах образца, которое добиваются за счет рассчитываемого профиля полюсных наконечников. Другим важным элементом прибора являются микровесы с требуемой чувствительностью не хуже $10^{-6} \div 10^{-7}$ г. В настоящее время в большинстве случаев используются микровесы с фотоэлектронной компенсацией, позволяющей

автоматически поддерживать образец в одном положении в рабочей точке между полюсами электромагнита. Температурные измерения образцов проводят, помещая образец и микровесы в вакуумируемый криостат, внутрь которого при небольшом давлении напускается газообразный гелий для теплообмена. Вокруг образца имеется регулируемая печь с термопарой или другим термоэлементом для нагревания образца и отрыва от температуры жидкого азота или жидкого гелия, которые заливаются во внешний дьюар.

Метод Фарадея является относительным методом. При измерениях неизвестной магнитной восприимчивости χ_x согласно формуле нет необходимости абсолютных измерений величин F_z , H , dH/dz . Весы градуируются при различных магнитных полях по известному эталону (χ_s). В этом случае неизвестная магнитная восприимчивость (χ_x) определяется соотношением:

$$\chi_x = \chi_s \frac{m_s}{m_x} \cdot \frac{F_x}{F_s}$$

В качестве градуировочных веществ с известной магнитной восприимчивостью используются H_2O , Pt, $FeSO_4$ $(NH_4)_2SO_4$ $6H_2O$, $HgCo(SCN)_4$ и др. Наиболее удобной для градуировки весов является соль $HgCo(SCN)_4$, легко синтезируемая, являющаяся устойчивой к атмосфере в течение длительного времени. Чувствительность прибора по магнитной восприимчивости составляет $\sim 10^{-9}$ см³/г для образцов массой ~ 100 мг.

Метод Гуи

В отличие от метода Фарадея в методе Гуи измеряется сила, действующая на длинный цилиндрический образец в магнитном поле. Образец находится в зазоре электромагнита таким образом, что один его конец расположен в область сильного однородного поля, другой - вне полюсных наконечников с малой напряженностью магнитного поля близкой к нулю (схема). Сила, действующая на горизонтальный элемент объема ΔV образца в ампуле, определяется по формуле:

$$\Delta F = \chi \cdot \Delta V \cdot H \frac{dH}{dz}.$$

После интегрирования по всем горизонтальным слоям, получаем основную формулу:

$$F = \frac{1}{2} \cdot \chi \cdot H_{\max}^2 \cdot S,$$

где S - площадь поперечного сечения образца, H_{\max} - максимальное значение магнитного поля на нижнем конце образца. Масса образцов в методе Гуи значительно превышает массу образцов в методе Фарадея и составляет 1 г и более.

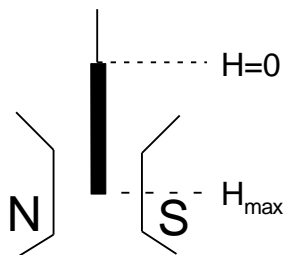


Схема 5.

Хотя данный метод не требует весов высокой чувствительности, недостатком его является необходимость равномерного заполнения всей длины ампулы, что сказывается на точности измерений. Поэтому этот метод удобен для измерений магнитных восприимчивостей жидкостей, растворов и т.п.

ИНДУКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

Метод вибрирующего образца

Метод вибрирующего образца (Vibrating Sample Magnetometer (VSM)) заключается в определении напряжения, индуцированное вибрирующим образцом со звуковой частотой в регистрирующей приемной катушке. Принцип действия прибора заключается в следующем: радиоприемник генерирует колебания звуковой частоты штока, на конце которого закреплен образец. Колебания образца индуцируют в приемных катушках переменный ток, пропорциональный магнитной восприимчивости образца. Чувствительность прибора хуже, чем в методе Фарадея, и составляет $\sim 10^{-6} \div 10^{-7}$ см³/г. Магнетометры предназначены в большей степени для измерения пара- ферромагнитных образцов.

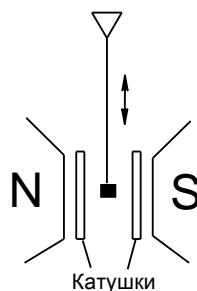


Схема 6.

Сквид-магнетометры (SQUID)

Сквид-магнетометры являются приборами последнего поколения, основанные на использовании эффекта Джозефсона в сверхпроводниках. В качестве измерительной части прибора содержится интерференционный датчик – сквид, представляющий собой замкнутую петлю сверхпроводника, в которой имеется слабое звено, где сверхпроводимость существует, но может быть разрушена очень слабым током. Сквид преобразует слабые изменения в магнитном поле в сильные электрические сигналы в присутствии сильных магнитных полей, которые создаются сверхпроводящим соленоидом. Намагниченность вещества определяется при прохождении образца через приемную катушку, возникающее при этом изменение суммарного магнитного потока фиксируется сквидом. Максимальная чувствительность $\sim 10^{-12}$ эме. Могут измеряться как слабо-, так и сильномагнитные вещества в виде порошков, монокристаллов, жидкостей, растворов и т.д.

ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Магнитная восприимчивость диамагнитных веществ, как было отмечено выше, не зависит от температуры. По этой причине измерения диамагнитной восприимчивости в большинстве случаев достаточно проводить при комнатной температуре. Полученное значение можно сравнить с теоретическим, рассчитанным с использованием систем Паскаля или Дорфмана.

Экспериментальные данные парамагнитных соединений представляются в виде графиков температурных зависимостей $\chi(T)$, $1/\chi(T)$, $\chi T(T)$ или $\mu_{\text{эфф}}(T)$. В последнем случае эффективный магнитный момент вычисляется из закона Кюри

$\chi = \frac{C}{T} = \frac{N\beta^2}{3kT} \mu_{эфф}^2$ по формуле $\mu_{эфф}^2(T) = \frac{3k}{N\beta^2} \cdot \chi T \approx 8\chi T$, асимптотическое поведение которого при высоких температурах численно совпадает со значением, полученным экстраполяцией температурной зависимости магнитной восприимчивости законом Кюри-Вейсса ($\mu_{эфф}^2 = \frac{3k}{N\beta^2} \cdot \chi(T - \theta) \approx \sqrt{8C}$). На следующих рис. а, б показаны графики $1/\chi(T)$ для значений $\theta > 0$, 0 и < 0 , а также соответствующие им кривые в координатах $\mu_{эфф}(T)$.

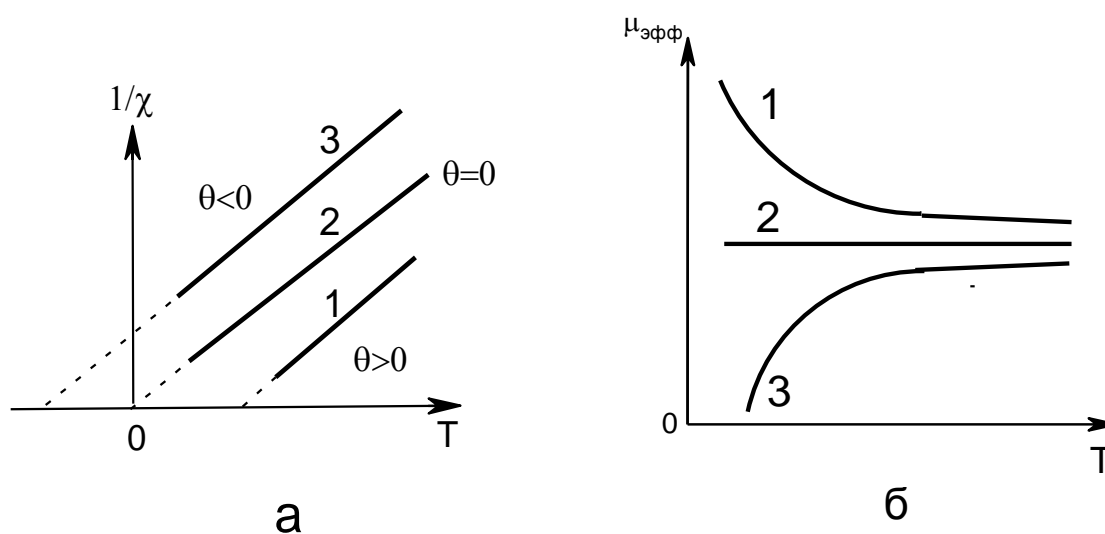


Рис. 10.

В случае если в результате температурных измерений магнитной восприимчивости вещество ниже определенной температуры переходит в магнитно-упорядоченное состояние, то в этой области по сравнению с парамагнитной областью температур необходимы дополнительные измерения величин, которые могут характеризовать данное упорядочение.

Примесный и паразитный ферромагнетизм

Часто при измерении парамагнитных или диамагнитных веществ возникает ситуация, когда образец загрязнен ферромагнитными примесями, которые могут заметно искажать результаты. Концентрация примесей может достигать долей %, что, как правило, не фиксируется химическим анализом. В качестве примесей могут служить, главным образом, ферромагнетики, например, железо или его

ферромагнитные окислы. Для проверки возможного наличия ферромагнитных примесей в образце и получения истинного значения парамагнитной или диамагнитной восприимчивости необходимы измерения при нескольких значениях напряженности магнитного поля. Если при данных измерениях не обнаружено зависимости магнитной восприимчивости от поля, то это свидетельствует о том, что измеряемый образец чист в отношении ферромагнитных примесей. При обнаружении зависимости примесь можно попытаться исключить построением графиков $\chi(1/H)$ (рис. 11, а) или $\sigma(H)$ (рис. 11, б). Поскольку при насыщении в больших полях восприимчивость ферромагнетика стремится к нулю, то экстраполяция $\chi(1/H \rightarrow 0)$ позволяет получить истинное значение магнитной восприимчивости образца. Во втором случае (б) определяется намагниченность примеси $\sigma_{пр}$, а истинная восприимчивость вычисляется по формуле: $\chi_{ист} = (\sigma(H) - \sigma_{пр}) / H$. На рис. 11 показаны типичные кривые, относящиеся к чистому (1) и загрязненному ферромагнитными примесями (2) образцам. Знание $\sigma_{пр}$ позволяет также качественно оценить процент содержания ферромагнитной компоненты.

Наличие парамагнитных примесей в измеряемом образце и их количество можно зафиксировать только для диамагнитных веществ, измерив температурную зависимость восприимчивости, которая однозначно укажет наличие следов парамагнетика. В парамагнитном же веществе определить малое количество другого парамагнетика практически невозможно. Исключение могут составлять случаи, в которых вещество-примесь при определенных температурах имеет резко выраженную аномалию, связанную с наличием магнитных фазовых переходов или др.

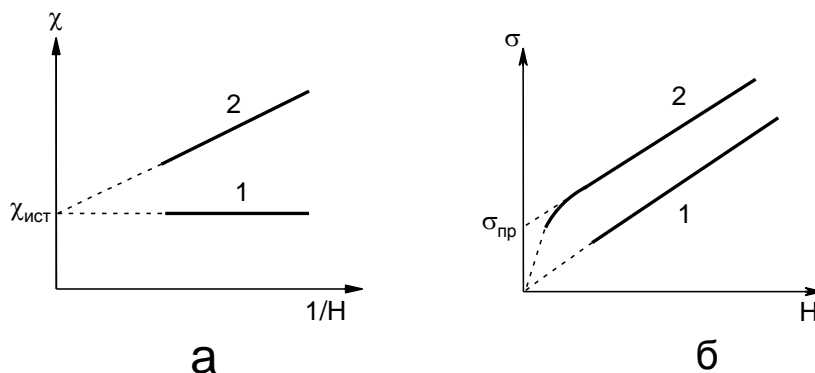


Рис. 11.

ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ

Магнетохимический метод позволяет решать и чисто химические задачи, которые возникают в процессе синтеза новых соединений, исследовании твердых растворов и пр. Например, фазовые диаграммы типа магнитная восприимчивость - состав дают возможность установить существование или отсутствие новых индивидуальных фаз (рис. 12 *а,б*) не только в парамагнитных соединениях, но также в диамагнитных. Исследование различных магнитных фазовых диаграмм позволяет получать картину характера магнитного упорядочения в зависимости от температуры и магнитного поля. На рис. 12 *с* представлены фазовые диаграммы ($T_N(x)$) антиферромагнетика при замещении «магнитных» ионов на «немагнитные» в твердом растворе замещения. На диаграмме *д* – магнитная фазовая $H(T)$ диаграмма для метамagnetика. Разнообразные диаграммы используются в катализе, при исследовании растворов и др.

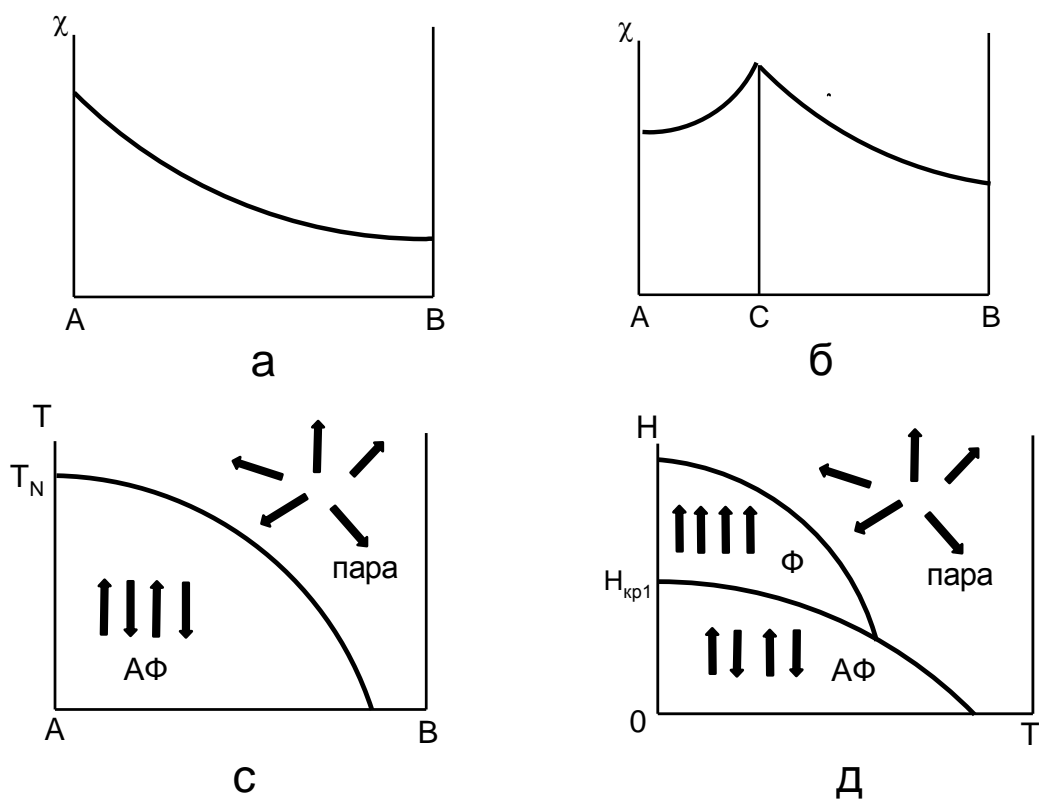


Рис. 12.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Диамagnetики

В настоящее время исследования диамagnetных соединений ограничиваются, главным образом, органическими соединениями, растворами. Диамagnetизм, как было отмечено, чувствителен к изменению химической связи между атомами. Для примера на рис.13 показана зависимость магнитной восприимчивости воды при переходе через точку замерзания, в которой происходит изменение расстояний между атомами и, соответственно. химической связи.

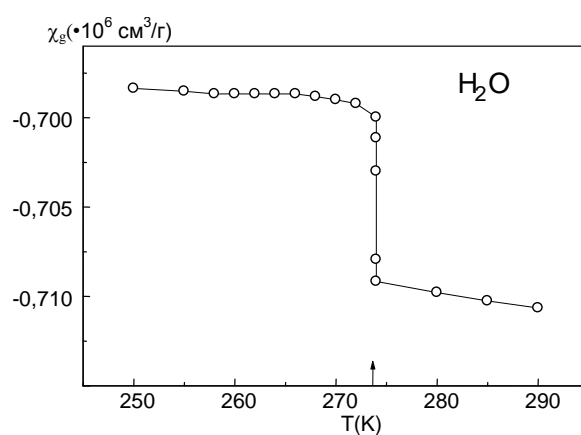


Рис.13.

Таблица 5. Постоянные Паскаля для элементов.

Элемент	$-\chi \cdot 10^{-6}$	Элемент	$-\chi \cdot 10^{-6}$
H	2.93	Cl	20
C	6.0	Br	30.6
N (открытая цепь)	5.55	I	44.6
N (кольцо)	4.61	S	15
N (моноамид)	1.54	Se	23
N (диамид, имид)	2.11	B	7
O (спирт, эфир)	4.61	Si	13
O (альдегид, кетон)	-1.73	P	10
O (карбоксильная группа)	3.36	As	21
F	6.3		

Паскалем была создана аддитивная система оценки диамагнитных восприимчивостей с учетом строения соединений:

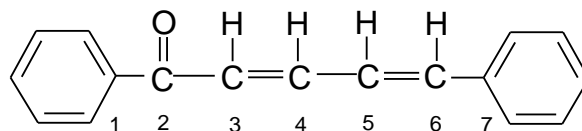
$$\chi_d = \sum n_i \chi_i + \sum \lambda_i,$$

где n_i - число атомов, имеющих восприимчивость χ_i , λ_i – поправки, учитывающие особенности строения, химические связи и пр. Некоторые значения χ_i и λ_i приведены в таблицах 5 и 6.

Таблица 6. Структурные поправки (λ) для некоторых химических связей.

	$\lambda \cdot 10^{-6}$		$\lambda \cdot 10^{-6}$
C=C	+5.5	N=N	+1.85
C≡C	+0.8	C=N--	+8.15
C=C-C=C	+10.6	-C≡N	+0.8

В качестве примера расчета диамагнитной восприимчивости рассмотрим структурную формулу дифинилпентадиенона



Сумма атомных инкрементов $\sum n_i \chi_i$ равна:

17 атомов С	$(-6) \cdot 17 = -102$
14 атомов Н	$(-2,93) \cdot 14 = -41$
1 атом О (кетон)	+1,73

Сумма	-141,7 (10^{-6})

Поправки $\sum \lambda_i$ равны:

2 связи C=C	$5.5 \cdot 2 = 11$
12 атомов в ароматических циклах	$(-0,24) \cdot 12 = -2,9$

Сумма	8,1 (10^{-6})

Сумма поправок на третичные и четвертичные атомы С составляет $-7,5 (10^{-6})$.

Таким образом, диамагнитная восприимчивость $\chi_d = -141,3 + 8,1 - 7,5 = -140,7 (10^{-6})$.

Экспериментальная величина составляет $-140,2 \cdot 10^{-6}$.

Диамагнитные поправки для парамагнитных соединений составляют небольшую часть от парамагнитной восприимчивости. Поэтому их находят, как правило, пользуясь таблицами ионных инкрементов. Например, диамагнитная поправка к восприимчивости парамагнитного соединения $\text{HgCo}(\text{CNS})_4$ равна:

Hg^{+2}	-37
Co^{+2}	-12
CNS^-	$(-35) \cdot 4 = -140$

Сумма	$-189 (10^{-6})$

Парамагнитные соединения

На рис.14 приведен пример зависимости магнитной восприимчивости молекулярного комплекса, в котором обменные взаимодействия между парамагнитными центрами $\text{Ni}(\text{II})$ со спином $S=1$ малы. Можно видеть, что во всей области температур хорошо выполняется закон Кюри-Вейсса $\chi = \frac{C}{T - \theta} = \frac{1.18}{T - 2}$.

Значение параметра C данного уравнения позволяет определить эффективный

магнитный момент $\mu_{\text{эфф}} = \sqrt{\frac{3k}{N\mu_B^2} C} \approx \sqrt{8 \cdot C} = 3.07 \mu_B$, который соответствует

октаэдрическому иону Ni со степенью окисления равной двум. Причиной наличия небольшой величины постоянной Вейсса $\theta=2$ К может быть присутствие либо очень слабых обменных взаимодействий ферромагнитного типа между парамагнитными центрами, либо она проявление эффекта расщепления в нулевом поле, который для иона $\text{Ni}(\text{II})$ может составлять $\pm 10 \text{ см}^{-1}$. Разделить данные вклады из данного эксперимента практически невозможно.

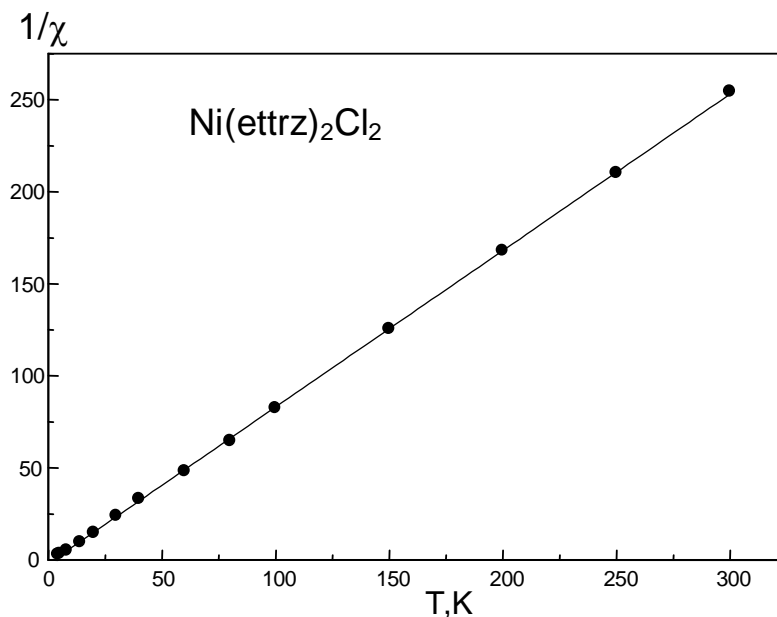


Рис.14.

КЛАСТЕРЫ

Одной из важных областей химии, в которой плодотворно используются методы магнетохимии, является область кластерных соединений. Ограниченное число парамагнитных центров в кластерах позволяет в ряде случаев решить задачу описания магнитной восприимчивости теоретически в аналитическом виде и вместе с экспериментальными данными получить значения обменных параметров. Если сведения о кристаллической структуре отсутствуют, может решаться и обратная задача: из измерений магнитной восприимчивости можно судить о размере и структуре кластера.

Наиболее часто в теоретических расчетах используется изотропный обменный спин-гамильтониан ГДВФ: $\hat{H}_0 = -2 \sum J_{ij} \hat{s}_i \hat{s}_j$. В магнитном поле гамильтониан кластера есть $\hat{H} = \hat{H}_0 + g\beta H \hat{S}$, где S - общий спин кластера из N частиц $S = \sum_i^N s_i$. Получить аналитические выражения для описания магнитной восприимчивости удастся для небольших по размеру кластеров. Размер матрицы d , которую необходимо диагонализировать при решении гамильтониана, быстро возрастает с увеличением размера кластера N и спинов s , составляющих

парамагнитных элементов кластера: $d = \prod_{i=1}^N (2s_i + 1)$. Для $N > 4$ и $s > 1$ d становится очень большим и диагонализация становится затруднительной. Например, для тетраядерных комплексов Mn(II) ($s=5/2$, $N=4$) $d=1296$. В этом случае используются компьютерные расчеты.

В настоящее время доступны для аналитического описания магнитной восприимчивости главным образом двух-, трех и четырех-ядерные кластеры. Приведем несколько примеров кластерных молекул и типичные зависимости их магнитных характеристик.

Димеры

Магнитные свойства димерных молекул с антиферромагнитным взаимодействием между составляющими димер парамагнитными центрами имеют характерное поведение: зависимость магнитной восприимчивости от температуры имеет максимум, эффективный магнитный момент растет с повышением температуры (рис. 15). Практически всегда при исследовании димерных молекул наблюдается небольшая примесь мономеров. На графике её проявление видно при низких температурах – рост магнитной восприимчивости, а эффективный магнитный момент не стремится к нулю. Обычно, экспериментальные результаты для димера Cu(II) описывают известным уравнением Блинни-Бауэрса с добавлением члена для мономерной примеси:

$$\chi = \frac{2N\beta^2 g^2}{3kT} \left[1 + \frac{1}{3} \exp\left(\frac{-2J}{kT}\right) \right]^{-1} \cdot (1-p) + \frac{N\beta^2 g^2}{4kT} p$$

где первый член - уравнение Блинни-Бауэрса, p - доля мономерной примеси. Параметры теоретической кривой, приведенной на рис. 15 следующие: $g_{Cu}=2.10$, $-2J = -68 \text{ см}^{-1}$, $p = 0.0056$ (0.56%). Для димеров элементов с большим числом неспаренных электронов выражения для χ более сложные, но имеется всегда одно общее свойство – максимум магнитной восприимчивости на температурной зависимости.

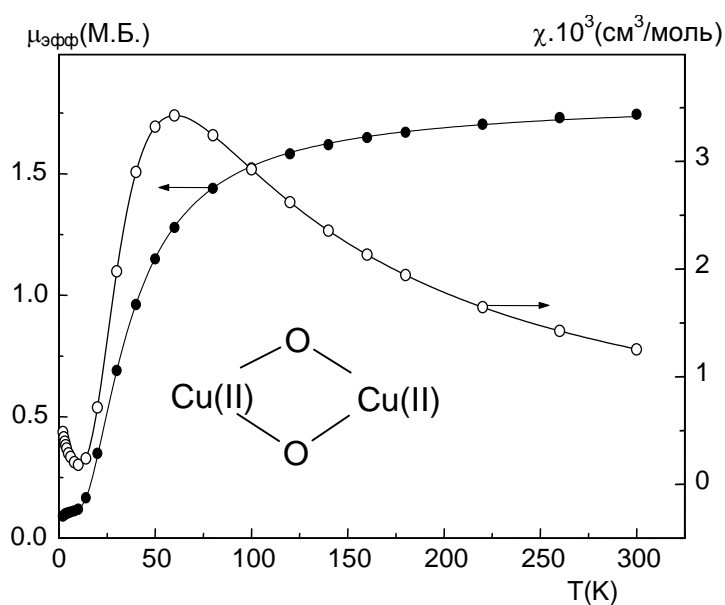


Рис.15

Тримеры.

На рис.15 показана типичная зависимость $\mu_{\text{эфф}}(T)$, вычисленная на 1 атом меди, трехядерного комплекса. Обращает на себя внимание асимптотическое поведение эффективного магнитного момента. Если при высоких температурах магнитный момент в точности соответствует одному неспаренному электрону, то при низких температурах стремиться к $\sqrt{\frac{\mu_{\text{эфф}}^2}{3}} = 1$ при $g=2$ температурная зависимость магнитной восприимчивости не имеет заметных аномалий.

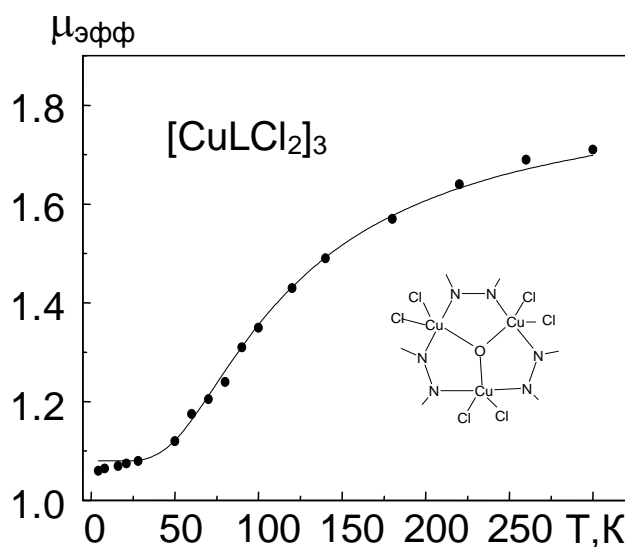


Рис.16.

Тетрамеры и др. кластеры

Тетрамеры и кластеры с четным числом парамагнитных ионов, а также кластеры в виде бесконечных цепочек с антиферромагнитным обменным взаимодействием, имеют зависимость магнитной восприимчивости от температуры проходящую через максимум. Причем «уширение» максимума происходит по мере увеличения размера кластера.

Спиновые переходы

Область, где наиболее ярко проявляется метод магнетохимии, - исследование спиновых переходов из низкоспинового состояния (LS) в высокоспиновое (HS), при которых происходит изменение спиновой мультиплетности. На рис.16 показана зависимость $\mu_{эфф}(T)$ для октаэдрического комплекса Fe(II) (электронная конфигурация d^6 с аминотриазолом (atrz). При низких температурах основным состоянием иона Fe(II) является состояние со спином $S=0$ (t^6), а при высоких – со спином $S=2$ (t^4e^2). Данный переход считается переходом первого рода, при котором основной структурный мотив сохраняется, но изменяются расстояния металл-лиганд внутри координационного полиэдра металла. Переход сопровождается гистерезисом на зависимости $\mu_{эфф}(T)$.

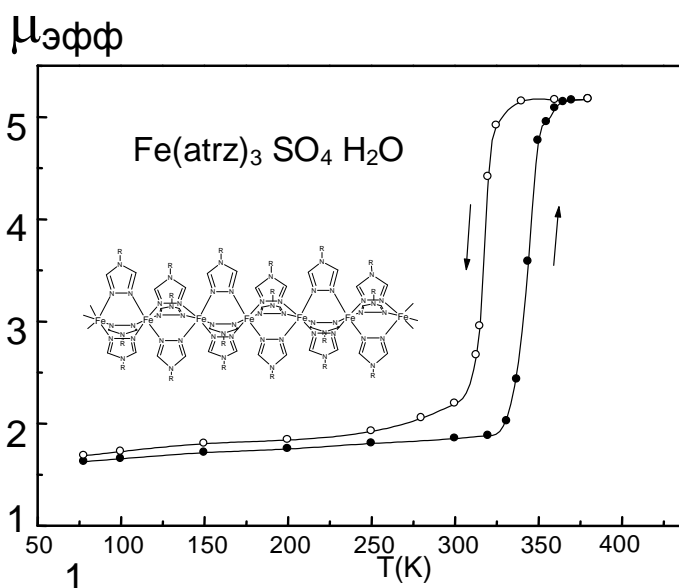


Рис. 17.

На следующем рис.18 показана зависимость $\mu_{\text{эфф}}(T)$ для водного раствора бромида меди с аминотриазолом с концентрацией 1÷3 вес.%, в котором в растворе также наблюдался спиновый переход. В растворе сохраняется структура молекул (рис.17), а сам спиновый переход в растворе стимулировался эффектом сжатия полимерных молекул при температурах замерзания и размораживания раствора.

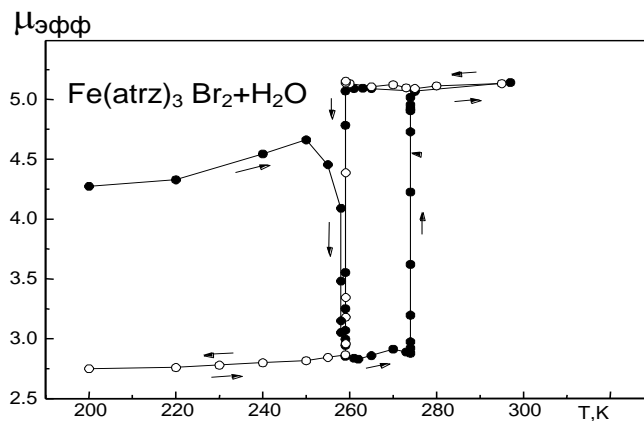


Рис. 18.

Явление схожее с вышеупомянутым внутриаомным спиновым переходом наблюдается в гетероспиновых молекулах комплексов меди(II) со стабильными нитроксильными радикалами при изменении характера обменных взаимодействий медь(II)-нитроксил внутри отдельных молекул (спиновый переход в молекулах) (рис.19).

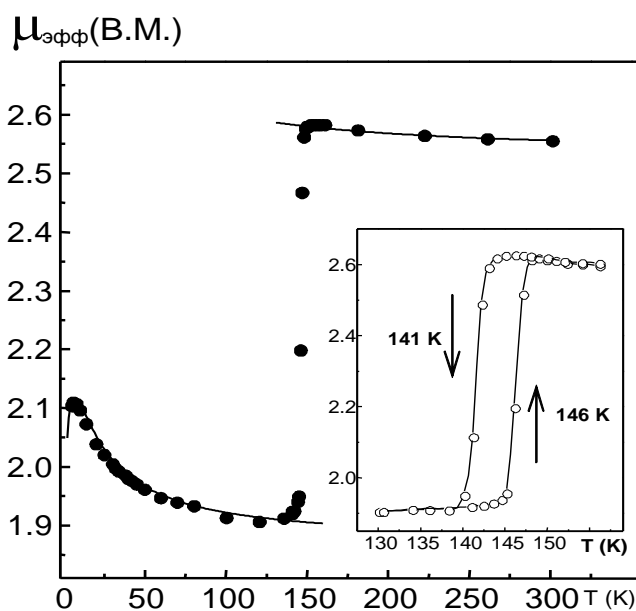


Рис. 19.

Магнитное упорядочение

Некоторые типичные зависимости намагниченности комплексов с ферромагнитным упорядочением ниже температуры Кюри приведены для слоисто-полимерного комплекса меди (рис.20).

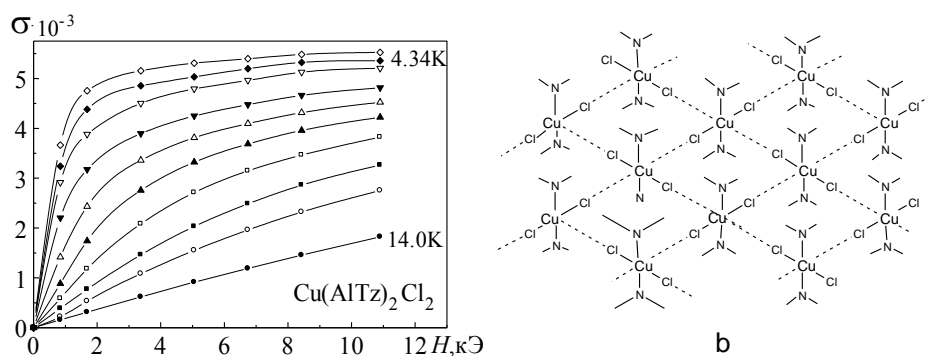


Рис. 20.

На рис. 21 и 22 показаны кривые магнитной восприимчивости и намагниченности для монокристалла комплекса, обладающего магнитным упорядочением со слабым ферромагнетизмом. Полученные кривые позволяют однозначно установить ось легкого намагничивания в кристаллической структуре комплекса.

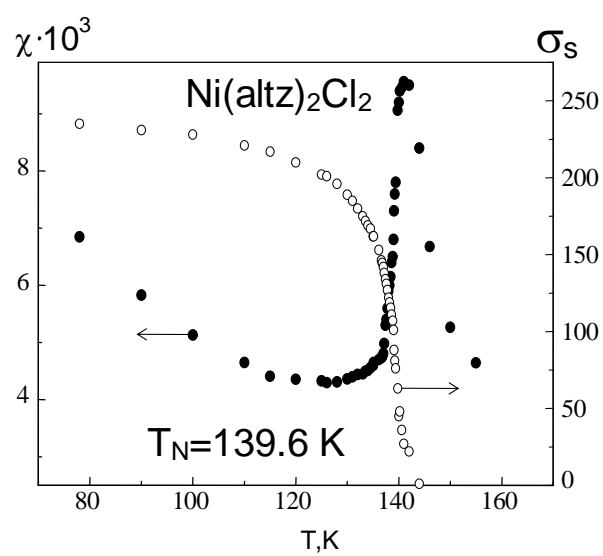


Рис. 21.

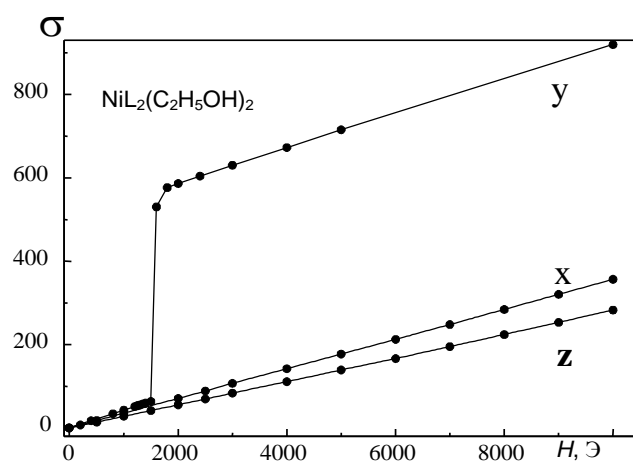


Рис. 22.