

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский государственный университет им. А.М. Горького»

ИОНЦ «Нанотехнологии и перспективные материалы»

Химический факультет

Кафедра аналитической химии

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ
«МАГНЕТОХИМИЯ»

ЕКАТЕРИНБУРГ 2008

Пособие подготовлено кафедрой аналитической химии

Составитель:

Келлерман Д.Г.

Уральский государственный университет

2008

ОГЛАВЛЕНИЕ

	стр
Введение	6
Глава 1. Магнетохимия, как раздел химии, изучающий электронное строение и структуру соединений	7
1.1 Задачи магнетохимии	7
1.2. Метод магнитной восприимчивости. Единицы измерения магнитной восприимчивости	8
1.3. Аппаратурные методы	9
1.3.1. Методы, основанные на измерении силы, действующей на тело, помещенное в магнитное поле (силовые)	9
1.3.2. Индукционные методы	15
1.3.3. SQUID – магнетометры	16
Глава 2. Основные виды магнетизма	18
Глава 3. Диамагнитная составляющая магнитной восприимчивости	29
3.1. Формула Ланжевена	29
3.2. Аддитивная схема Паскаля	31
3.3. Магнитная анизотропия и критерий ароматичности	33
3.4. Поляризационный парамагнетизм (Ван-Флека)	34
3.5. Вычисление диамагнитной и ван-флековской составляющих магнитной восприимчивости. Формула Кирквуда	37
3.6. Идеальный диамагнетизм	43
Глава 4. Парамагнитная составляющая магнитной восприимчивости	45
4.1. Закон Кюри	46
4.2. Закон Кюри-Вейссса	51
4.3. Определение параметров уравнения Кюри-Вейссса	53
4.4. Связь макроскопических и микроскопических параметров	55
Глава 5. Магнетизм ионов переходных металлов	58
5.1. Принципы формирования электронной структуры	58

ионов переходных металлов. Понятие о термах	58
5.2. Расщепление энергетических уровней межэлектронными взаимодействиями (на примере d^2 -конфигурации)	61
5.3. Расщепление энергетических уровней спин-орбитальным взаимодействием	64
5.4. Энергия спин-орбитального взаимодействия	67
5.5. Расщепление энергетических уровней кристаллическим полем	70
5.5.1. Представления теории кристаллического поля	71
5.5.2. Представления теории молекулярных орбиталей	73
5.5.3. Теоретико-групповые представления	75
5.5.4. Влияние расщепления в нулевом поле на магнитный момент	79
5.6. Уравнение Ван-Флека	81
5.6.1. Частные случаи использования уравнения Ван-Флека	84
5.6.2. Учет спин-орбитального взаимодействия при использовании уравнения Ван-Флека	86
5.6.3. Магнитные моменты редкоземельных и переходных элементов	88
5.6.4. Примеры теоретического анализа магнитных свойств комплексов переходных металлов	92
5.6.5. Низкоспиновые комплексы. Спиновое равновесие	104
Глава 6. Магнетизм обменных кластеров	107
6.1. Обменный эффект и модель Гейзенберга-Дирака-Ван-Флека (ГДВФ)	109
6.2. Диаграммы спиновых уровней для димеров	111
6.3. Обобщение гамильтониана ГДВФ на случай многоядерных Комплексов	113
6.4. Ограничения модели ГДВФ	114
6.5. Механизмы обмена	114

6.6. Типы обмена	118
6.7. Радиальная зависимость сверхобмена	123
6.8. Связь обмена и донорной способности лигандов	124
6.9. Угловая зависимость сверхобмена	124
6.10. Модель обменных каналов	126
6.11. Типы обменных кластеров	129
6.1.1 Димеры	129
6.1.2. Другие виды кластеров	134
6.12. Мономерная примесь	134
Глава 7. Некоторые примеры использования магнетохимического подхода к решению химических задач	137
7.2. Изучение химических реакций	137
7.2.1. Изучение процесса полимеризации	139
7.2.2. Изучение процесса окисления	139
7.2.3. Реакции с участием свободных радикалов	140
7.2.4. Сложные химические реакции	141
7.3. Получение информации о структуре координационных соединений и электронной конфигурации центрального иона	142
7.4. Обнаружение малых количеств примесей	144
7.5. Анализ катионного упорядочения	
Глава 8. Магнитные свойства наночастиц	146
8.1. Формы существования наночастиц	149
8.2. Особенности магнетизма наночастиц (элементы теории)	150
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	156

ВВЕДЕНИЕ

Магнетизм – одно из фундаментальных свойств материи. Любое вещество взаимодействует с магнитным полем: оно либо втягивается, либо выталкивается из него. Взаимодействие может быть очень сильным и видимым глазу (например, для металлического железа), а может быть и очень слабым, и для его обнаружения необходимы специальные устройства, однако оно есть всегда. Магнетизм как явление изучался на протяжении нескольких столетий лучшими умами человечества и продолжает изучаться и в настоящее время с помощью самых современных средств. Задача курса, разумеется, существенно более узкая. Она состоит в том, чтобы очень кратко познакомиться с разделом науки, находящимся на стыке физики и химии, который принято называть магнетохимией.

ГЛАВА 1.

МАГНЕТОХИМИЯ, КАК РАЗДЕЛ ХИМИИ, ИЗУЧАЮЩИЙ ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И СТРУКТУРУ СОЕДИНЕНИЙ

Магнетохимия, раздел физической химии, в котором изучается связь между магнитными и химическими свойствами веществ. Термин «магнетохимия» обычно используется как краткий аналог выражения исследование химических соединений магнитными методами. За сравнительно длительную историю существования магнетохимический метод зарекомендовал себя как эффективный инструмент исследования структуры и электронного строения вещества, а также как аналитический метод. Это неудивительно, поскольку природа едина: как химические, так и магнитные свойства веществ обусловлены электронами, находящимися на атомных, либо молекулярных орбиталях.

1.1. Задачи магнетохимии

1. Первая группа задач связана с тем, что магнетохимическим методом можно обнаруживать частицы, содержащие неспаренные электроны. Это дает возможность определять степени окисления ионов переходного металла, изучать дефекты, области гомогенности соединений и т. д.

2. Вторая группа задач обусловлена тем, что магнитные свойства иона чувствительны к кристаллическому окружению. Поэтому на основании исследования магнитных свойств можно судить о том, какие позиции (например, окта- или тетра-), занимает магнитный ион, в ряде случаев можно определять структуру координационного узла молекулы комплексного соединения.

3. Третья группа задач вытекает из того факта, что образование химической связи сопровождается нарушением симметрии атомных оболочек ионов, участвующих в связи, что приводит к изменению их магнитных характеристик. Это особенно актуально для органических соединений. Сопоставление измеренной на опыте восприимчивости соединения с вычисленным значением, позволяет обнаружить деформацию электронных оболочек, связанную с особенностями химического строения. Так, заметное снижение суммарного диамагне-

тизма органического соединения вызывается наличием в молекуле двойной связи. Ароматическая связь, приводит, напротив, к значительному увеличению диамагнетизма и к его анизотропии

4. Задачи, связанные с изучением обменных взаимодействий между парамагнитными частицами в кластерах и им подобных системах.

5. Аналитические задачи. В частности магнетохимия используются для обнаружения следов ферромагнитных примесей, недоступных для определения другими методами.

6. Магнетохимические методы позволяют успешно рассматривать кинетические параметры химических процессов.

1.2. Метод магнитной восприимчивости. Единицы измерения магнитной восприимчивости

Основным методом магнетохимии является **метод магнитной восприимчивости**. Что это, собственно, такое – магнитная восприимчивость, как ее можно измерить, и как интерпретировать полученные результаты?

Абсолютно любое вещество реагирует на приложенное внешнее магнитное поле. Оно намагничивается, т. е. приобретает магнитный момент. Реакция вещества на магнитное поле характеризуется **восприимчивостью**, которая входит в соотношение

$$M = \chi^* H \quad (1.1),$$

где M – **намагченность**, или магнитный момент единицы объема, а H – приложенное магнитное поле. Таким образом, магнитную восприимчивость можно рассматривать как **количественную меру отклика вещества на внешнее магнитное поле**. В общем случае χ является функцией и поля H , и температуры T . Если вещество магнитно изотропно, то M и H параллельны друг другу, а χ – скаляр; в случае анизотропных веществ χ является тензором.

Но прежде надо несколько слов сказать о единицах измерения. В магнетохимии принято использовать систему СГСМ. Система СИ в магнетохимической

литературе используется крайне редко. Это обстоятельство обусловлено наличием неудобного множителя 4π в формулах перехода из СГСМ в СИ.

При записи формулы (1.1) мы говорили о том, что все величины относятся к единице объема, а поскольку в СГСМ размерности M и H совпадают, хотя и называются по-разному: гаусс ($\text{Гс}, \text{Gs}$) и эрстед ($\mathcal{E}, \text{Ое}$) соответственно, то восприимчивость единицы объема – величина безразмерная. Однако, величину, определенную из эксперимента, обычно относят к единице массы (χ_e), поэтому она измеряется в $\text{см}^3/\text{г}$. В литературе можно встретить – $\text{emu/g}, \text{CGSM/g}$. –это эквивалентные единицы. Восприимчивость может быть отнесена и к молю вещества (χ_m : $\text{см}^3/\text{моль}, \text{emu/mol}, \text{CGSM/mol}$). Иногда возникает искушение перевести $\text{см}^3/\text{г}$ в $\text{м}^3/\text{кг}$ и считать это единицей системы СИ. Это ошибка, соотношение следующее: ед. СГСМ /ед. СИ = $4\pi \cdot 10^{-3}$.

1.3. Аппаратурные методы

Можно выделить два принципиально различных способа измерения намагниченности или восприимчивости.

1.3.1. Методы, основанные на измерении силы, действующей на тело, помещенное в магнитное поле (силовые)

Силовой метод измерения магнитной восприимчивости имеет несколько вариантов. Остановимся на основных:

а) Метод Гуи

Все различные типы аппаратуры, предназначенной для работы по методу Гуи (системы Гуи), основаны на измерении силы, действующей на длинный цилиндрический однородный образец в магнитном поле. Образец подвешивается между полюсами магнита таким образом, что один его конец находится в области сильного однородного поля, в центре межполюсного пространства, а другой — вне полюсных наконечников, где напряженность поля мала (рис.1.1). Согласно методу Гуи, измеряется изменение веса образца в магнитном поле по сравнению с его отсутствием, которое равно

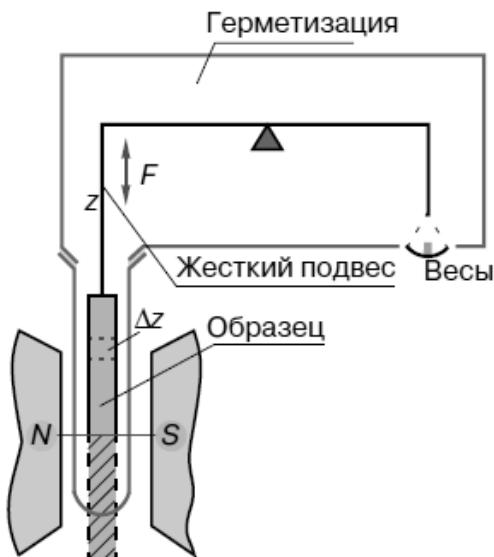


Рис. 1.1. Схема установки по измерению магнитной восприимчивости методом Гуи

$$\Delta mg = 1/2(\chi - \chi_0)S(H_{\max}^2 - H_{\min}^2) \quad (1.2),$$

где $\Delta mg = F$ сила, действующая на вещество в градиенте магнитного поля, χ — измеряемая магнитная восприимчивость вещества, χ_0 — магнитная восприимчивость среды (воздуха), S — площадь поперечного сечения образца, H_{\max} и H_{\min} максимальная и минимальная напряженность внешнего магнитного поля.

б) Метод Фарадея

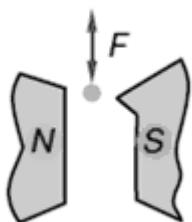


Рис. 1.2. Схема установки по измерению магнитной восприимчивости методом Фарадея

По методу Фарадея измеряется сила, действующая на образец в неоднородном магнитном поле:

$$F = \chi m H_0 \frac{\partial H}{\partial Z} \quad (1.3).$$

Образец выбирается малым, чтобы в его пределах оставалось постоянной, а максимальное значение параметра достигается выбором специального профиля наконечников магнита. Основное отличие метода Гуи от метода Фарадея за-

ключается в том, что в первом случае поддерживается неоднородность по протяженному образцу, а во втором — по магнитному полю.

Небольшой размер используемых образцов представляет собой серьезное преимущество метода Фарадея. Именно это обстоятельство делает его пригодным для измерений не только диа- и парамагнетиков, но и ферромагнетиков, ферримагнетиков, так как при достаточно малых размерах образец будет находиться в почти однородном поле. Небольшие образцы гораздо легче термостатировать при измерениях в широком интервале температур. Наконец, для метода Фарадея требуется всего лишь несколько миллиграммов вещества.

Метод Фарадея особенно удобен для исследования твердых веществ, которые можно измельчить. Такая подготовка образца позволяет упростить его подвешивание и избавиться от эффектов, связанных с анизотропией.

В методе Фарадея в отличие от метода Гуи необходимо знать не величину напряженности поля H , а значение H^*dH/dx . В принципе его можно определить, изучив топографию поля в той области, где подвешивается образец. Однако даже в самых совершенных системах значение H^*dH/dx несколько изменяется в пределах образца. Связанную с этим погрешность легко скомпенсировать, если величину H^*dH/dx не измерять непосредственно, а от калибровать установку по стандарту, имеющему примерно тот же размер, что и исследуемые образцы. Особенно широкое распространение получили электродинамические весы, В простейшем случае они представляют собой коромысло, к одному концу которого крепится образец, а к другому стальной сердечник. Под этим сердечником на опоре закреплен соленоид. Нагрузка на весы определяется по величине тока, который необходимо пропустить по соленоиду, чтобы вернуть коромысло в первоначальное положение.

Сочетание прецизионных весов с мощным электромагнитом и наконечниками удачной формы позволяет достичь в методе Фарадея чувствительности не хуже 10 ед. СГСМ при точности лучше 2 %.

Пример реальной установки, предназначеннной для измерения магнитной восприимчивости методом Фарадея в температурном интервале 77-300 К в полях 2-10 кЭ, приведен на рис.1.3.

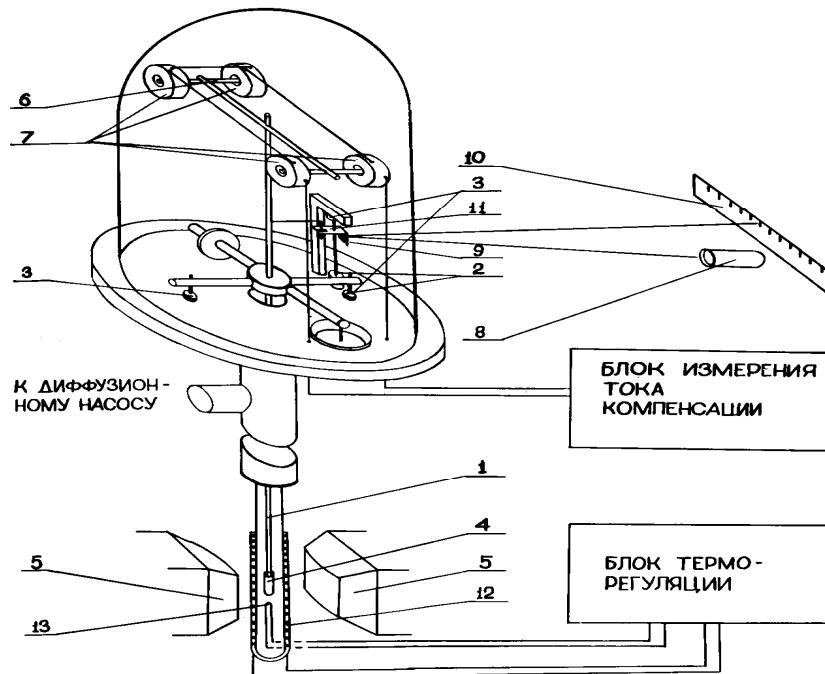


Рис. 1.3. Схема установки для измерения магнитной восприимчивости по методу Фарадея.

1 – кварцевая подвеска, 2 – корундовые иглы, 3 – агатовые подпятники, 4 – ампула с исследуемым веществом, 5 – наконечники электромагнита, 6 – постоянные магниты, 7 – соленоиды, 8 – осветитель, 9 – зеркальце, 10 – шкала, 11 – вилочный поводок, 12 – печь, 13 – термопара-

Для получения неоднородного магнитного поля используются полюсные наконечники специальной формы. В таком магнитном поле существует область постоянства произведения напряженности магнитного поля на ее градиент (изодинамическая область). В эту область помещается небольшой однородный образец. При включении электромагнита на кварцевую ампулу с исследуемым веществом действует сила, равная (1.3). Сила не зависит от формы образца, а определяется только его массой и магнитными свойствами. В зависимости от знака восприимчивости вещества и направления поля весы под действием силы

F отклоняются в ту или иную сторону. Регистрация отклонения весов осуществляется с помощью светового "зайчика". Отклонение весов компенсируется электромагнитными катушками путем задания соответствующего тока компенсации. Восприимчивость исследуемого вещества определяется методом сравнения по формуле:

$$\chi_{\Gamma} = \frac{I_K - I_0}{I_1 * m} \quad (1.4),$$

где I_0 и I_1 градуировочные коэффициенты, определяемые из результатов измерения восприимчивости как минимум двух веществ с известной восприимчивостью (эталонов).

$$\begin{cases} \chi_{\text{этал1}} = \frac{I^1_K - I_0}{I_1 * m_{\text{этал1}}} \\ \chi_{\text{этал2}} = \frac{I^2_K - I_0}{I_1 * m_{\text{этал2}}} \end{cases} \quad (1.5),$$

где χ_{Γ} , $\chi_{\text{этал}}$ – удельная магнитная восприимчивость исследуемого и эталонного вещества,

I_K , $I_1^{1,2}$ – ток компенсации в соленоидах для исследуемого и эталонного вещества;

m и $m_{\text{этал}}$ – масса исследуемого и эталонного вещества.

Термостатирование осуществляется с помощью константанового нагревателя, который находится в вертикальном канале медного блока, помещенного в сосуд Дьюара. Сам медный блок состыкован с мельхиоровой трубкой, в которой находится ампула с исследуемым веществом. Измерение температуры производится медь-константановой термопарой.

В качестве эталонов для градуировки весов используются чистые металлы (ниобий, цирконий) и некоторые соли (например, соль Мора). Общая ошибка измерений не превышает $\pm 2\text{-}3\%$.

в) Метод Квинке

К названным методам близок метод Квинке, который применяется только для жидкостей и растворов. В нем измеряется изменение высоты жидкости в

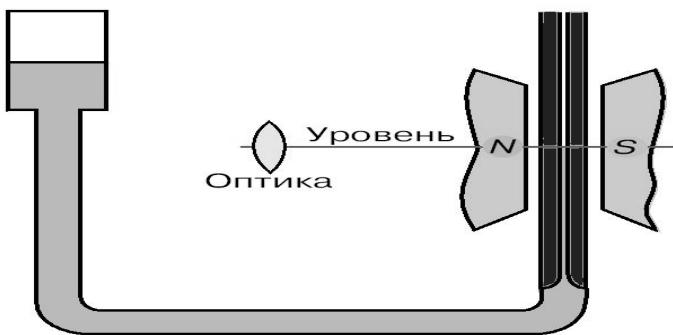


Рис. 1.4. Схема установки для измерения магнитной восприимчивости по методу Квинке

капилляре под действием магнитного поля. При этом, для диамагнитных жидкостей высота столбика в поле понижается, а для парамагнитных повышается.

$$\Delta h = \frac{H_0^2(\chi - \chi_0)}{2g} \quad (1.6).$$

г) Метод вискозиметра

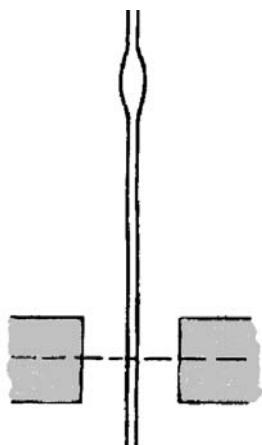


Рис. 1.5. Схема установки для измерения магнитной восприимчивости по методу вискозиметра

Для определения восприимчивости слабо диамагнитных жидкостей достаточно эффективным оказывается вискозиметрический метод, основанный на измерении времени протекания заданного объема жидкости через вискозиметр после наложения внешнего магнитного поля. Время истечения парамагнитных жидкостей в магнитном поле заметно меньше, чем при отсутствии, а для диамагнитных - наоборот. Разность двух времен истечения определяется магнитной восприимчивостью

$$k\chi = \frac{t_0 - t_H}{t_H} \quad (1.7),$$

а значение калибровочной константы определяют при помощи измерения жидкости с известной магнитной восприимчивостью. Конструктивно прибор пред-

ставляет собой обычный вискозиметр, капиллярная часть которого нижним концом помещена в центр между полюсными наконечниками электромагнита.

1.3.2. Индукционные методы

В индукционных методах регистрируется поле, создаваемое намагниченным образцом.

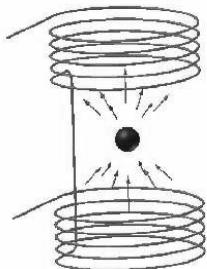


Рис. 1.6. Принцип индукционного метода

Силовые методы исследования статической магнитной восприимчивости имеют ряд ограничений. Главные из них состоят в том, что для измерений требуется довольно большое поле, которое может сказываться на магнитной структуре вещества и к тому же в принципе не может быть однородным. Это ограничение существенно, например, для ферро и ферримагнетиков, доменная структура и восприимчивость которых сильно зависят от напряженности поля.

Суть индукционного метода состоит в том, что намагниченный образец заставляют колебаться с большой частотой в постоянном магнитном поле и регистрируют потенциал, который при этом наводится в измерительных катушках. В общем, может измеряться либо эдс, наводимая колеблющимся намагниченным образцом в регистрирующих катушках, либо напряжение во вторичной обмотке трансформатора, сердечником которого является исследуемое вещество, либо изменение индуктивности катушки при введении в нее этого вещества. Вибрационный магнитограф Фонера- наиболее распространенная и удачная реализация этого метода. В магнитометре Фонера образец, закрепленный на длинном стержне, с помощью прецизионного радиодинамика заставляют колебаться со звуковой частотой перпендикулярно направлению внешнего постоянного поля.

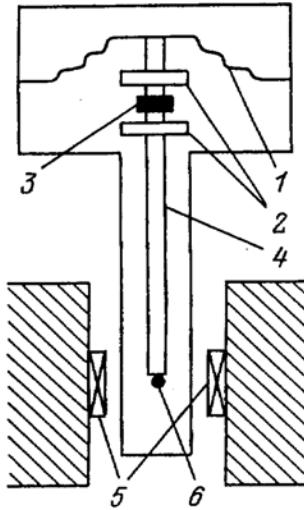


Рис.1.7. Схема вибрационного магнитометра Фонера.

1 - динамик, 2 - катушки сравнения, 3 - магнит, 4 - намагниченный стержень, 5 – детектирующие катушки, 6 – образец

Переменная магнитная индукция, создаваемая намагниченным образцом, наводит потенциал в паре стационарных регистрирующих катушек, включенных навстречу друг другу, так что полезные сигналы складываются, а паразитные — вычитаются. Магнитометры Фонера имеют высокую стабильность, очень удобны для измерений в широком интервале температур, а чувствительность наиболее удачных конструкций приближается к чувствительности систем Фарадея.

1.3.3. SQUID - магнитометры

Развитием метода, описанного выше, являются широко распространенные в мире SQUID -магнитометры (SQUID - superconducting quantum interference device; СКВИД - сверхпроводящий квантовый интерференционный датчик). Сверхпроводящие квантовые интерференционные устройства основаны на эффекте Джозефсона. В 1962 г. Брайан Джозефсон, тогда еще студент-дипломник Кембриджского университета, буквально "на кончике пера" предсказал, что через тонкую пленку изолятора, разделяющую два сверхпроводника, может протекать ток, определяемый парами электронов. Область контакта двух сверхпроводников называют "джозефсоновским переходом". Устройства на основе джозефсоновых переходов нашли широчайшее применение в сверхпроводниковой электронике, а сам Б. Джозефсон был удостоен Нобелевской премии. Схема СКВИДа представляет собой замкнутый контур из сверхпроводника с четырьмя выводами, служащими для подачи тока и снятия напряжения, в который включены два джозефсоновских перехода. Харак-

терная особенность СКВИДа состоит в том, что при изменении магнитного потока, пронизывающего контур, напряжение на выходе этого устройства периодически изменяется, причем период равен кванту магнитного потока. Эта зависимость позволяет создать на основе СКВИДов чувствительнейшие измерители вариаций магнитного поля.

Характерной особенностью сверхпроводящих магнитометров является независимость их чувствительности от величины волной намагниченности, что дает возможность с одинаковой точностью измерять изменения намагниченности как сильномагнитных, так и диамагнитных веществ. Для иллюстрации возможностей СКВИДа обычно приводят следующие цифры:

*Табл. 1.1
Чувствительность СКВИД-магнитометра*

Чувствительность SQUID: $1 \text{ fT} = 10^{-15} \text{ T} = 10^{-11} \text{ Oe}$

Магнитное поле сердца: 50000 fT

Магнитное поле мозга: 5-7 fT

ГЛАВА 2

ОСНОВНЫЕ ВИДЫ МАГНЕТИЗМА

Тем или иным способом мы измерили магнитную восприимчивость. Первые выводы о магнитных свойствах вещества можно сделать по знаку и порядку полученного значения. Измеренная величина магнитной восприимчивости может иметь как положительное, так и отрицательное значение, т. е. исследуемый образец либо втягивается в приложенное магнитное поле, либо из него выталкивается. Это означает, что направление индуцируемого поля может совпадать с направлением внешнего, а может быть противоположным.

Рассмотрим основные виды магнетизма и их источники, а также ту получаемую с их помощью информацию о свойствах вещества, которая может быть полезна химикам.

Поскольку мы не рассматриваем ядерный магнетизм, для изучения которого предназначен метод ЯМР, то единственным источником магнетизма являются электроны. Важно знать их энергетическое состояние - на каких оболочках они находятся и как они связаны с ядрами.

1. электроны, находящиеся на внутренних заполненных оболочках,
2. неспаренные электроны внешних оболочек,
3. делокализованные электроны.

Вторым существенным моментом является наличие или отсутствие взаимодействия между электронами соседних атомов.

1. атомы (ионы) могут быть рассмотрены как независимые центры,
2. связь ограничена определенной группой атомов (ионов),
3. связь распространяется на всю решетку.

Диамагнетизм

Рассмотрим, какой вид магнетизма порождают электроны, находящиеся на заполненных оболочках. Очевидно, что это наиболее универсальное свойство, которым обладают все вещества. Электроны, которые находятся на замкнутых орбитах, могут рассматриваться как маленькие замкнутые проводники. При включении магнитного поля в этих замкнутых проводниках, согласно правилу

Ленца, должны наводиться замкнутые токи, магнитные моменты которых направлены противоположно внешнему полю. Так возникает диамагнетизм. **Диамагнетизм**, по определению, *вид магнетизма, который проявляется в намагничивании вещества навстречу направлению действующего на него внешнего магнитного поля*, что проявляется в выталкивании вещества из неоднородного магнитного поля [от греч. *dia...* — приставка, означающая здесь расхождение (силовых линий), и магнетизм]. Термины диамагнетизм и парамагнетизм ввёл в 1845 М. Фарадей, который и разделил все вещества на диа- и парамагнитные.

Как будет показано в дальнейшем, суммарная диамагнитная восприимчивость многоатомного объекта зависит от того, насколько сильно химическая связь изменяет формы атомных оболочек. Поэтому изучение магнитной восприимчивости является инструментом, позволяющим получать информацию об особенностях химической связи и строении молекул и кристаллов диамагнитных объектов.

Поскольку диамагнетизм определяется формой и радиусом орбиталей, его величина не зависит ни от температуры, ни от внешнего магнитного поля. Этот вид диамагнетизма принято называть ланжевеновским.

Диамагнетизм присущ всем без исключения объектам, однако он мал и часто перекрывается другими магнитными вкладами.

Парамагнетизм

Обратимся к магнетизму, обусловленному неспаренными электронами, находящимися на частично заполненных внешних оболочках атомов (ионов). **Парамагнетизм** (от пара... и магнетизм), *свойство тел, помещенных во внешнее магнитное поле, намагничиваться* (приобретать магнитный момент) *в направлении, совпадающем с направлением этого поля*. Таким образом, внутри парамагнитного тела (парамагнетика) к действию внешнего поля прибавляется действие возникшей намагниченности.

Табл. 2.1

Основные виды магнетизма

Источник магнетизма	Знак и порядок значений магнитной восприимчивости	Типичные объекты	Зависимость восприимчивости от температуры и магнитного поля	Химическая информация
1	2	3	4	5
1. ДИАМАГНЕТИЗМ				
электроны заполненных оболочек	(-) 10^{-7} - 10^{-5}	органические соединения, соединения, не содержащие d- и f элементов	не зависит от температуры; не зависит от внешнего магнитного поля	строение молекул, кристаллов; особенности химической связи
2. ПАРАМАГНЕТИЗМ				
электроны частично заполненных внешних оболочек	(+) 10^{-6} - 10^{-3}	соединения, содержащие d- и f элементы, свободные радикалы, некоторые молекулы	зависит от температуры; не зависит от внешнего магнитного поля (при $kT \gg \Delta H$)	степень окисления элементов, строение кристаллов, особенности электронной структуры, наличие и природа дефектов
3. ФЕРРОМАГНЕТИЗМ				
электроны частично заполненных внешних оболочек, связанные обменным взаимодействием, коллективизированные электроны	(+) 10^2 - 10^4	3d-металлы (Fe, Co, Ni), РЗ металлы Gd, Tb, Dy, Ho, Er; соединения, содержащие d- и f элементы	зависит от температуры; зависит от внешнего магнитного поля (при $T < T_c$)	наличие и природа дефектов, фазовый состав
4. АНТИФЕРРОМАГНЕТИЗМ				
см. для ферромагнетиков	(+) 10^{-4} - 10^{-2}	РЗ металлы, Tb, Ti, Dy, Ho, Er; соединения, содержащие d- и f элементы	зависит от температуры; резко спадает при $T < T_N$	наличие и природа дефектов, особенности химической связи и кристаллического строения

1	2	3	4	5
ФЕРРИМАГНЕТИЗМ				
электроны частично заполненных внешних оболочек, связанные обменным взаимодействием	$(+)$ 10^1-10^3	соединения, содержащие d- и f- элементы	зависит от температуры; зависит от внешнего магнитного поля (при $T < T_c$)	наличие и природа дефектов, особенности химической связи и кристаллического строения
СУПЕРПАРАМАГНЕТИЗМ				
электроны частично заполненных внешних оболочек, связанные обменным взаимодействием, коллективизированные электроны	$(+)$ $10^{-2}-10^2$	малые частицы 3d-металлов в немагнитной матрице, смешанные оксидные системы и твердые растворы, содержащие d- и f элементы	зависит от температуры; зависит от внешнего магнитного поля	рамер частиц, химическая и структурная однородность

Каждый из неспаренных электронов обладает собственным магнитным моментом, а все вещество можно рассматривать как ансамбль невзаимодействующих магнитных моментов. В отсутствие внешнего магнитного поля под действием теплового движения магнитные моменты полностью разупорядочены, и вещество не намагниченено. Во внешнем магнитном поле происходит упорядочение магнитных моментов, приводящее к появлению намагниченности в направлении поля и к втягиванию тела в область сильного поля.

Конкурирующее влияние теплового движения на упорядочение момен-

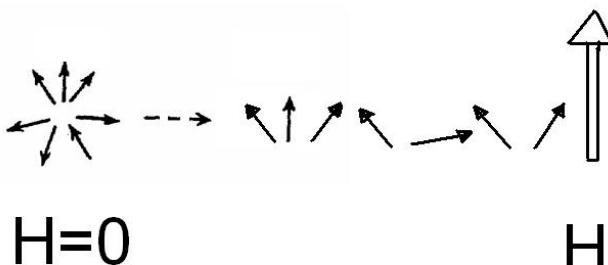


Рис. 2.1. Парамагнитное поведение вещества

тов является причиной понижения парамагнитного вклада в магнитную восприимчивость при повышении температуры. Иногда этот вид парамагнетизма

называют *ориентационным*. Характерная особенность парамагнетика— гиперболическая зависимость восприимчивости от температуры (рис. 2.2).

То, что свойства конкретного парамагнетика определяются количеством неспаренных электронов и их распределением по энергетическим уровням, дает возможность судить о степенях окисления ионов, о дефектах, о расщеплении уровней кристаллическим полем и т.д.

Во многих случаях магнитные моменты, локализованные на соответствующих ионах (их принято называть парамагнитными центрами) не являются независимыми, а связаны друг с другом обменными взаимодействиями. Если эти взаимодействия малы и не оказывают определяющего воздействия на поведение парамагнетика, их учитывают путем введения соответствующих поправок.

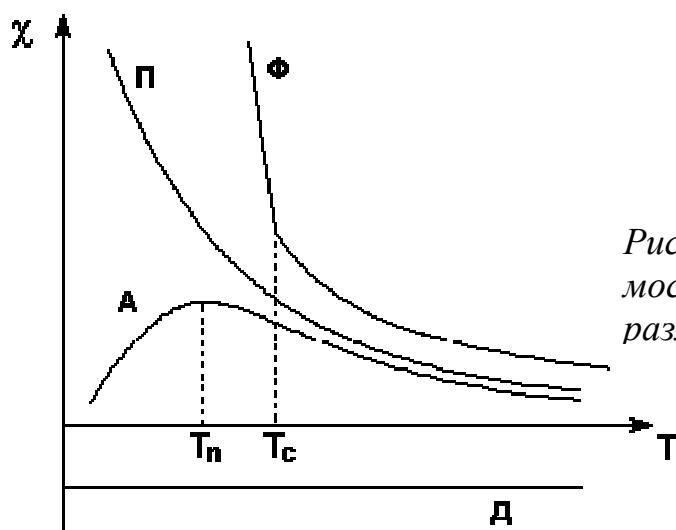


Рис. 2.2. Виды температурной зависимости магнитной восприимчивости для различных магнетиков

Ферромагнетизм

В некоторых металлах, сплавах и соединениях намагниченность (она называется *спонтанной*) существует и без внешнего магнитного поля. Такое явление известно, например, для железа, откуда и название— ферромагнетизм. **Ферромагнетизм, одно из магнитных состояний кристаллических веществ, характеризуемое параллельной ориентацией магнитных моментов атомных носителей магнетизма в отсутствии магнитного поля.**

Ферромагнетики, вещества в которых ниже определённой температуры (**точки Кюри**) под действием обменных взаимодействий, устанавливается ферромагнитный порядок магнитных моментов атомов или ионов (в неметаллических кристаллах) или моментов коллективизированных электронов (в металлических кристаллах). При высоких температурах эти вещества ведут себя как парамагнетики (рис. 2.2). В зависимости от силы обменных взаимодействий величина температуры Кюри изменяется от долей до нескольких сотен градусов. Так, для чистого железа $T_C=770^\circ\text{C}$.

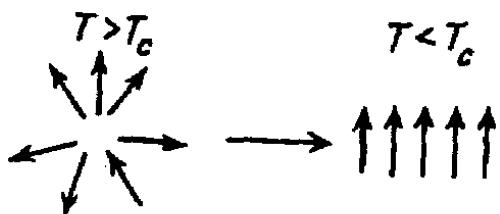


Рис.2.3. Схема ферромагнитного перехода

Ферромагнитный фазовый переход схематически представлен на рис. 2.3. Это очень грубая иллюстрация, поскольку при ферромагнитном переходе, как и при любом другом фазовом переходе II рода, дальний порядок устанавливается одновременно во всем объеме вещества, но магнитные моменты сначала только слабо коррелируют, и ситуация приближается к изображенной на рисунке по мере понижения температуры. При этом спонтанная намагниченность стремится к насыщающему значению. Направление вектора спонтанной намагниченности не произвольно, а определяется анизотропией кристалла. Поэтому в ферромагнитных кристаллах различают направления легкого и трудного намагничивания.

Спонтанная намагниченность обычно очень велика, что должно бы приводить к появлению сильных магнитных эффектов при $T \ll T_c$. Однако известно, что типичный ферромагнетик — обычное железо — в отсутствие внешнего магнитного поля не намагнчен. Это связано с самопроизвольным разбиением образца на маленькие (~ 1 мкм) области спонтанной намагниченности — **домены**. Взаимная ориентация доменов такова, что суммарная намагниченность образца равна нулю, чем достигается выполнение требования минимума энергии собственного магнитного поля ферромагнитного кристалла (рис.2.4.а).

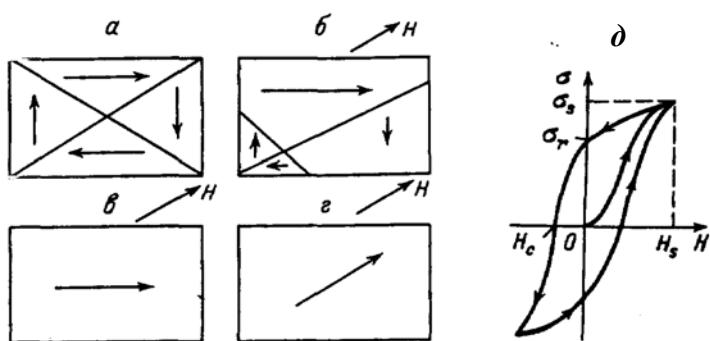


Рис. 2.4. Ферромагнетик в магнитном поле: а-г — стадии изменения доменной структуры, д - петля гистерезиса.

При наложении внешнего магнитного поля ферромагнетик начинает намагничиваться. Этот процесс можно разбить на три стадии. На первом этапе происходит смещение границ доменов, приводящее к быстрому росту тех доменов, ориентация которых наиболее близка к направлению поля, за счет остальных (рис.2.4. б, в).

При дальнейшем усилении поля H наблюдается процесс поворота вектора спонтанной намагниченности M к направлению поля. После завершения этого процесса наступает так называемое **техническое насыщение** (рис. 2.4. г).

Обменные силы, приводящие к параллельному упорядочению моментов, хотя и велики, но конечны. Поэтому при температуре, отличной от абсолютного нуля, магнитные моменты слегка разупорядочены. Дальнейшее их упорядочение после достижения технического насыщения, приводящее к очень слабому росту намагниченности, называется **парапроцессом**.

На рис. 2.4. д. представлены кривые намагничивания ферромагнетика в поле H . Легко видеть, что ход кривой зависит от магнитной предыстории образца и характеризуется гистерезисом — отставанием изменения намагниченности (σ) от изменения H . В частности, при возвращении H к нулевому значению намагниченность сохраняет некоторое конечное значение, называемое остаточной намагниченностью. Поле H обратного знака, которое необходимо приложить для достижения нулевого значения намагниченности, называется **коэрцитивной силой**.

Для ферромагнетиков насыщение намагниченности наступает в относительно слабых магнитных полях H 5000—10000 Э. Вдали от насыщения магнитная восприимчивость χ может достигать чрезвычайно больших значений, на несколько порядков выше, чем для парамагнетиков. Магнитные сплавы с большой остаточной намагниченностью используются в качестве материалов для постоянных магнитов.

Хотя ферромагнетизм — это первый тип магнитных свойств, с которыми познакомилось человечество, в общей массе разнообразных веществ ферромагнетики представляют собой скорее исключение, чем правило. Представляют собой скорее исключение, чем правило. Из известных ферромагнетиков следует назвать железо, кобальт, их различные соединения и сплавы на их основе.

Антиферромагнетизм

Для ряда систем магнитный фазовый переход заключается в таком упорядочении атомных магнитных моментов, при котором спонтанная намагниченность кристалла равна нулю вследствие компенсации атомных магнитных моментов.

Антиферромагнетизм (от анти... и ферромагнетизм), одно из магнитных состояний вещества, отличающееся тем, что магнитные моменты (атомные) соседних частиц вещества ориентированы навстречу друг другу (антипараллельно).

К антиферромагнетикам относятся многие оксиды переходных металлов.

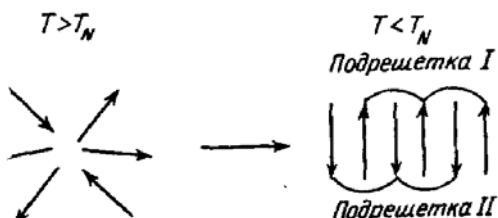


Рис. 2.5. Схема антиферромагнитного перехода

Температура, при которой происходит упорядочение, называется **температурой Нееля**. В простейшем случае антиферромагнитное состояние можно изобразить в виде чередующихся по направлению атомных магнитных моментов. Иначе такой антиферромагнетик может быть представлен в виде двух эквива-

лентных ферромагнитных подрешеток, ориентированных антипараллельно. В общем случае число подрешеток может быть больше, а их взаимное расположение сложнее. Единственное условие — равенство нулю суммарного магнитного момента (рис.2.5.).

Параметры процесса упорядочения во многом определяются особенностями кристаллического строения и дефектностью объекта, поэтому информация, полученная при исследовании антиферромагнетиков, представляет интерес и для химиков.

Ферримагнетизм

Если отбросить требование эквивалентности магнитных подрешеток, то их антипараллельное упорядочение приведет к интересному явлению — **ферримагнетизму**.

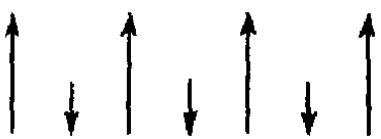


Рис. 2.6. Ферримагнитный порядок

Ферримагнетизм может также возникать вследствие неколлинеарного, в частности спирального, упорядочения моментов и т. д.

Ферро-, антиферро- и ферримагнетики, в отличие от диа- и парамагнетиков, являются магнито-упорядоченными системами.

Суперпарамагнетизм

Термин "**суперпарамагнетизм**" был введен для описания системы, состоящей из малых ферромагнитных частиц, находящихся в немагнитной матрице. Эти малые частицы ведут себя в магнитном поле как изолированные магнитные домены. Критический размер частицы составляет приблизительно 150 Å. Суперпарамагнитной системе называется потому, что ее поведение описывается теми же зависимостями, что и поведение тривиального парамагнетика. Однако парамагнитными центрами являются не отдельные атомы (ионы), а ферромагнитные однодоменные частицы, которые могут содержать до 10^5 атомов, поэтому как магнитные моменты, так и достигаемые значения магнитной восприимчивости для суперпарамагнетика весьма велики.

Суперпарамагнитное состояние описано в основном для многофазных систем, таких, например, как суспензия железных микрочастиц в ртути, медная матрица, содержащая микрочастицы ферромагнитного кобальта, смешанная оксидная система $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ – $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ и т. д. Важно то, что магнетохимическое исследование таких систем позволяет определять размер магнитных частиц. Это весьма актуально в связи с развитием нанотехнологий.

Спиновые стекла

В ряде сплавов и смешанных соединений переходных металлов взаимодействия между магнитными моментами оказываются разупорядоченными по величине и даже знаку из-за структурного беспорядка. При этом ориентация,

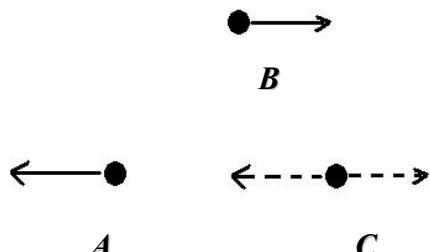


Рис. 2.7. Спиновое стекло

энергетически выгодная по отношению к одним из соседей, оказывается невыгодной с точки зрения взаимодействия с другими соседями.

Наличие такой конфликтной ситуации, получившей название *фрустрации*, приводит к тому, что при понижении температуры магнитные моменты не упорядочиваются, а замерзают в хаотических ориентациях. Ввиду сходства ориентационного разупорядочения «замерзших» магнитных моментов и структурных единиц стекол, системы с замерзающими магнитными моментами называют *спиновым и стеклами*.

Парамагнетизм Паули и диамагнетизм Ландау

Как известно, простой моделью, довольно правильно описывающей свойства металлов, является модель электронного газа. В этой модели металл представляют в виде остова положительно заряженных ионов и газа валентных электронов, слабо взаимодействующих между собой и с нонами. Каждый электрон обладает собственным (связанным со спином) магнитным моментом. Парамагнетизм коллективизированных электронов в отличие от ориентационного

парамагнетизма очень мал и не зависит от температуры. Согласно квантовой теории, энергетический спектр электронов в кристалле дискретен. Причем на каждом заполненном энергетическом уровне в соответствии с принципом Паули, расположена пара электронов с противоположно направленными спинами и равным нулю суммарным магнитным моментом. С внешним магнитным полем будут взаимодействовать лишь магнитные моменты электронов, расположенных вблизи самых верхних занятых состояний (уровень Ферми). Структура уровней не зависит от температуры, следовательно, восприимчивость электронного газа, называемая *парамагнетизмом Паули*, также не зависит от температуры. Экспериментально наблюдаемая слабая температурная зависимость восприимчивости вызвана межэлектронными взаимодействиями.

У коллективизированных электронов есть еще одна магнитная составляющая, связанная с квантованием орбитального движения свободных электронов в магнитном поле, названная по аналогии с диамагнетизмом Ланжевена - *диамагнетизмом Ландау*. В зависимости от деталей электронного строения у простых металлов и других проводников может преобладать либо диамагнетизм Ландау, либо парамагнетизм Паули.

Мы очень коротко рассмотрели основные (есть еще и другие) виды магнетизма. Однако, магнитно - упорядоченными системами и системами с коллективизированными электронами традиционно занимаются физики, а основными объектами магнетохимии являются диамагнетики, и в особенности парамагнетики, в том числе и содержащие обменно-связанные кластеры. Для них магнетохимические исследования наиболее информативны. На этих классах соединений мы и сосредоточим в дальнейшем наше внимание.

ГЛАВА 3.

ДИАМАГНИТНАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ

Очень многие неорганические, и в особенности органические соединения при взаимодействии с магнитным полем ведут себя как диамагнетики (выталкиваются из поля). И лишь те вещества, молекулы которых содержат неспаренные электроны, ведут себя как парамагнетики (втягиваются в магнитное поле), поскольку их диамагнетизм значительно перекрывается парамагнетизмом. Иначе говоря, диамагнитная составляющая магнитной восприимчивости присуща всем без исключения веществам, независимо от того, будет ли она превалирующей (в диамагнетиках) или нет (в остальных магнетиках). Это обстоятельство становится понятным при рассмотрении причин возникновения диамагнетизма.

3.1. Формула Ланжевена

На замкнутых оболочках любой молекулы (атома) спиновые и орбитальные моменты электронов всегда скомпенсированы таким образом, что их суммарный момент равен нулю. Что происходит, когда эта система оказывается помещенной в магнитное поле?

Действие магнитного поля на атом описывается теоремой Лармора, которая утверждает, что в магнитном поле движение электрона вокруг ядра в первом приближении происходит так же, как и в отсутствии магнитного поля, но на него дополнительно накладывается общая *прецессия*. Электронную прецессию можно рассматривать как круговой ток, индуцирующий, как известно, магнитный момент, который, в соответствие с правилом Ленца, будет иметь направление, противоположное внешнему полю. Это приводит к возникновению силы, выталкивающей систему из магнитного поля. Таким образом, диамагнитная восприимчивость является величиной отрицательной.

Величина индуцированного момента прямо пропорциональна напряжённости магнитного поля, следовательно, диамагнитная составляющая восприимчивости (см. 1.1) не зависит от поля. Не зависит она и от температуры. Послед-

нее обстоятельство легко понять, поскольку индуцированный момент определяется лишь размерами замкнутых оболочек, а их характеристики не зависят от температуры. Если такая зависимость все же имеется, то она отражает изменение электронного строения, связанного, например, с тепловым расширением, фазовым переходом, химической реакцией и т.д.

Для атомов или молекул, обладающих шаровой или осевой симметрией, диамагнитная восприимчивость (χ_d) связана с радиусом орбитали электрона классическим соотношением Ланжевена:

$$\chi_d = -\frac{Ne^2}{6mc^2} \sum_{i=1}^n \bar{r}_i^2 \quad (3.1),$$

где r_i - средний радиус орбитали i -го электрона;
 n - число электронов в атоме.

Из выражения (3.1) следует, что наибольший вклад в величину χ_d вносят внешние электроны. Следовательно, можно ожидать, что диамагнитная восприимчивость будет функцией атомного или молекулярного радиуса.

И действительно: восприимчивость грамм-атома водорода составляет $-2.93 \cdot 10^{-6}$ см³/г-а, углерода $-6.00 \cdot 10^{-6}$ см³/г-а, а фосфора $-26.3 \cdot 10^{-6}$ см³/г-а.

Хорошо видно изменение восприимчивости атомов и соответствующих ионов по группе (табл.3.1) и по периоду (табл.3.2):

Табл. 3.1.

Магнитная восприимчивость атомов и ионов в зависимости от положения в периодической таблице

Атом	$\chi \cdot 10^6$	Ион	$\chi \cdot 10^6$
F	-6.3	F ⁻	- 9.4
Cl	-20.1	Cl ⁻	-24.2
Br	-30.6	Br ⁻	- -34.5
I	-44.6	I ⁻	-50.6

Табл. 3.2.

*Магнитная восприимчивость атомов и ионов
в зависимости от положения в периодической таблице*

Атом	$\chi \cdot 10^6$
C	-6.00
N	-5.57
O	-4.61

3.2. Аддитивная схема Паскаля

Величины, приведенные в таблицах, называются атомными (или, если речь идет об ионах, ионными) *инкрементами* и суммированы в соответствующих таблицах.

Каким же образом, от диамагнетизма атомом (ионов) перейти к диамагнетизму молекул?

Еще в 1910 г. Французский химик Паскаль на основе экспериментального изучения восприимчивости большого числа диамагнитных органических соединений создал стройную аддитивную схему, связывающую восприимчивость со строением соединений. Им было показано, что в первом приближении молекулярные магнитные восприимчивости χ_m аддитивно складываются из атомных инкрементов χ_a . Именно таким образом и сейчас принято оценивать диамагнитную составляющую магнитной восприимчивости неорганических соединений. Например, диамагнитная восприимчивость моля ионов Na^+ составляет $-5 \cdot 10^{-6}$, а моля ионов Cl^- - $26 \cdot 10^{-6}$. Тогда моль NaCl должен иметь восприимчивость - $31 \cdot 10^{-6}$ ед. CGSM. Экспериментальное значение восприимчивости NaCl - $30.8 \cdot 10^{-6}$, что практически совпадает с оценкой.

Однако для органических соединений и сложных неорганических молекул простое суммирование слишком грубо, и схема Паскаля предполагает использование поправок специальных слагаемых – *конститутивных поправок*, которые учитывают детали строения.

$$\chi_d = \sum_{i=1}^N n_i \chi_i + \sum \lambda_i \quad (3.2).$$

Здесь χ_i - диамагнитная восприимчивость i -го атома;

n_i - число атомов данного вида;

λ - конститутивные поправки;

N - общее число атомов в молекуле.

Необходимость введения конститутивных (структурных) поправок вызвана тем, что в молекулах в зависимости от типа химической связи (π , σ , кольца) изменяется степень локализации электронов на атомных орбитах и параметры электронной прецессии. Конститутивные поправки учитывают факторы строения: кратность связей, стерическое влияние, водородные связи, различие между первичными, вторичными, третичными атомами углерода и т.д.

Рассмотрим простой пример - бензольное кольцо C_6H_6 :

$$\chi(C_6H_6) = 6 \chi(C) + 6 \chi(H) = -6(6+2.9) \cdot 10^{-6} = -53.4 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль}.$$

Измеренная величина: $-54.8 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль}$. Таким образом, конститутивная поправка λ для бензольного кольца $-1.4 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г-а}$.

Существует много подходов к определению поправок для различных фрагментов органических соединений. В частности вместо поправки на бензольное кольцо могут быть использованы поправки на двойные связи $C=C$. Конститутивные поправки сведены в таблицы, которые можно найти в литературе.

На примерах пиридина и ацетона рассмотрим, как производится расчет магнитной восприимчивости с различным использованием поправок. Приведем табличные данные, которые нам понадобятся в расчетах.

Атомные инкременты:

$$\begin{aligned} C &= -6 \text{ см}^3/\text{г-а}; \\ C_{(\text{в цикле})} &= -6.24 \text{ см}^3/\text{г-а}; \\ H &= -2.93 \text{ см}^3/\text{г-а}; \\ N_{(\text{в цикле})} &= -4.6 \text{ см}^3/\text{г-а}; \\ O &= -4.61 \text{ см}^3/\text{г-а}. \end{aligned}$$

Конститутивные поправки:

$$>C=O> = +6.3$$

Все приведенные величины умножены на 10^6 .

Пиридин C_5H_5N :

$$\chi = 5*(-6.24) + 5*(-2.93) + 1*(-4.6) = -50.4 \text{ см}^3/\text{моль}$$

В этом случае мы не использовали конститутивных поправок, они в неявном виде включены в инкременты.

Ацетон $(CH_3)_2C=O$:

$$\chi = 3*(-6) + 6*(-2.93) + 1*(-4.61) + (+6.3) = -33.9 * 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль}$$

В этом случае мы использовали конститутивную поправку на связь.

3.3. Магнитная анизотропия и критерий ароматичности

Вследствие хаотичности ориентации частиц физические свойства газов, жидкостей, а также аморфных и поликристаллических твердых тел изотропны, т.е. не зависят от направления. Поэтому в этих тела вектор удельной намагниченности M всегда ориентирован вдоль единственного выделенного в пространстве направления – вектора H . Однако для низкосимметричных кристаллов характерна анизотропия магнитных свойств. И в общем случае магнитная восприимчивость является тензором, значения которой в различных направлениях определяются особенностями структуры объекта. Определение восприимчивостей при различной ориентации образца относительно поля весьма информативно при определении структуры органических соединений.

Наиболее ярко анизотропия диамагнитной восприимчивости проявляется в плоских молекулах ароматических соединений. Она и была впервые обнаружена в бензоле (C_6H_6) – типичном соединении этого класса. Характерная особенность ароматических молекул в наличии циклической группировки – кольца из шести атомов углерода, лежащих в вершинах плоского шестиугольника. Каждый из атомов углерода образует в плоскости кольца по три σ -связи под углом 120° друг к другу (две связи углерод-углерод и одну углерод-водород). У шести атомов углерода в молекуле имеется $24 2s$ и $2p$ электронов. В σ -связях участвуют $3 \times 6 = 18$ гибридизованных s и p электронов. Оставшиеся $6 p$ электронов делокализуются в поле шести центров и образуют коллективную электронную

оболочку молекулы – π -связь. Таким образом, отличительной особенностью ароматических молекул являются более или менее свободно циркулирующие по периферии колец π -электроны.

В этом случае приходится иначе интерпретировать R_i в формуле Ланжевена. В ароматической системе с делокализованными величиной R_i имеет порядок не атомного, а молекулярного радиуса. Для сравнения: площадь бензольного кольца равна по порядку величины $5 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$, а площадь первой боровской орбиты в водороде = $0.2 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$. Следовательно, можно ожидать, что χ_d арома-

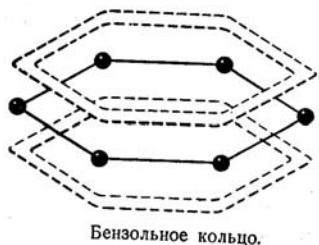


Рис. 3.1. Схема круговых токов в бензольном кольце

тической системы в плоскости кольца будет иметь обычные значения, а в направлении, перпендикулярном плоскости кольца - значительно большие. И действительно, в нафталине $\chi_{d1} = -56.1 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль}$, $\chi_{d2} = -53.9 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль}$, а в перпендикулярном к кольцу направлении $\chi_{d3} = -169.0 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль}$. Выявление аномально больших значений магнитной восприимчивости, характерных только для ароматических соединений, является широко применяемым критерием ароматичности.

3.4. Поляризационный парамагнетизм (Ван-Флека)

Схема Паскаля, при всей своей эффективности, является чисто эмпирической. На основе квантово-механического расчета Ван-Флек показал, что для диамагнитных молекул молярная восприимчивость равна:

$$\chi_m = -\frac{Ne^2}{6mc^2} \sum_{i=1}^n \bar{r}_i^2 + N\alpha \quad (3.3).$$

Первый член описывает полный диамагнетизм всех электронов всех атомов молекулы. Суммирование в нем производится по средним значениям квадратов расстояний электронов от ядер, вблизи которых локализованы электроны.

Этот член совпадает с классическим, и поэтому диамагнетизм, который он описывает, называется **ланжевеновским**. Мы уже говорили о том, что при классическом выводе предполагается сферический характер симметрии.

Второй член называется температурно-независимым, или **ван-флековским**, или **поляризационным** парамагнетизмом. Ван-флековский парамагнетизм обусловлен деформацией электронной оболочки атома (или иона) приложенным полем (H). Квантово-механическое рассмотрение показывает, что если электронная оболочка не обладает сферической симметрией (или осевой относительно направления H), деформация приводит к индуцированию магнитного момента в направлении приложенного магнитного поля.

Так же как ланжевеновский диамагнетизм, ван-флековский парамагнетизм не зависит от температуры. Таким образом:

$$\chi = \chi_d + \chi_p \quad (3.4).$$

Если сравнивать формулу Ван-Флека с формулой Паскаля, то обращает на себя внимание их родство и возникает соблазн провести аналогию между χ_d и инкрементами, а также между χ_p и конститутивными поправками. Однако сходство это только внешнее, поскольку, например, $\chi_p > 0$, а значения λ могут иметь оба знака.

Какова природа ван-флековского парамагнетизма? Приведенная формула означает, что прецессия электронного облака, которая является источником диамагнетизма, затруднена. Это затруднение, как показал Ван-Флек, вызвано отклонением симметрии электронного облака от сферической. Понижение симметрии обусловлено как влиянием внешнего магнитного поля, так и деформирующим воздействием химических связей.

Если бы ионы были абсолютно жесткими и полностью сохраняли свою индивидуальность в конкретном химическом соединении, то магнитная восприимчивость соединения складывалась бы аддитивно из восприимчивостей отдельных ионов, и диамагнетизм имел бы чисто ланжевеновский характер. Однако ионы при образовании химической связи взаимно деформируются, и их электронные оболочки теряют в той или иной мере сферичность. Присутствие χ_p в

ионном соединении указывает на частично ковалентный характер связи. ван-флековский парамагнетизм такого рода иногда называют **индуцированным**, поскольку он должен постепенно уменьшаться при удалении ионов друг от друга и усиливаться при их взаимном сближении.

Источником ван-флековского парамагнетизма является примешивание к волновой функции основного состояния волновых функций термически незаселенных возбужденных состояний.

$$N\alpha = 2N_0 \sum \frac{|\langle S\langle \mu_z \rangle 0 \rangle|^2}{E_s - E_0} \quad (3.5),$$

где N_0 – число Авогадро, $\langle S\langle \mu_z \rangle 0 \rangle$ - матричный элемент z -компоненты орбитального магнитного момента для основного (0) и возбужденного (s) состояний, $(E_s - E_0)$ – разность энергий этих состояний. Ван-флековский парамагнетизм тем больше, чем меньше разность энергий между нормальным и соседним возбужденным состоянием.

Для некоторых классов соединений, имеющих низколежащие возбужденные уровни, ван-флековский парамагнетизм может превышать ланжевеновский диамагнетизм. Такая ситуация реализуется для многих диамагнитных комплексов переходных металлов. В качестве примера рассмотрим случай, характерный для ионов трехвалентного кобальта, находящихся в октаэдрическом окружении. Обычно основное состояние у таких ионов – синглетное (рис.3.2). Неспаренных электронов нет, поэтому суммарный магнитный момент равен нулю, и в соответствии с теорией Ланжевена, соединения должны быть диамагнитными. Однако экспериментальные данные свидетельствуют о том, что их восприимчивость положительна и практически не зависит от температуры, а это характерные признаки ван-флековского парамагнетизма. Можно оценить его величину, исходя из эмпирического соотношения: $\chi_{\text{ТНП}}=4/\Delta$, где Δ - энергия возбужденного состояния относительно основного. Первое возбужденное состояние для комплексов кобальта (III) лежит выше основного на $16000-22000 \text{ см}^{-1}$. В ча-

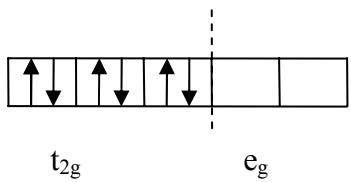


Рис. 3.2. Электронная конфигурация для Co^{3+}

стности для комплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ $\Delta=21000\text{см}^{-1}$, отсюда $\chi_{\text{тнп}}=1.95 \cdot 10^{-4}$ $\text{см}^3/\text{моль}$, что соответствует экспериментальным результатам.

3.5. Вычисление диамагнитной и ван-Флековской составляющих магнитной восприимчивости. Формула Кирквуда

Величина ланжевеновского диамагнетизма заключает в себе информацию о среднем радиусе электронных орбиталей в атомах, входящих в состав соединения, а ван-Флековский парамагнетизм - о схеме электронных уровней этого соединения.

Известны многочисленные попытки находить χ_d прямым квантово-механическим расчетом $(\sum_{i=1}^n \bar{r}_i^2)$, а затем оценивать χ_p как разность χ и χ_d (3.4).

Таким образом из магнитной восприимчивости могли бы быть получены прямые данные об электронном строении соединения. Однако поскольку χ_d — сравнительно малая величина, то даже небольшие ($\sim 10\%$) относительные погрешности в рассчитанной величине χ_d приводят к совершенно неудовлетворительной точности оценки χ_p . Другим недостатком такого метода является громоздкость расчетной процедуры даже в случае простых молекул.

Имеется экспериментальный способ, позволяющий определить $(\sum_{i=1}^n \bar{r}_i^2)$. Он

основан на том, что эта величина входит и в выражение для электрической поляризуемости атомов, которая может быть измерена.

Для совершенно симметричных атомов электрическая поляризуемость (α) может быть представлена следующим образом:

$$\alpha = -\frac{4}{9a_0 n} \left(\sum_{i=1}^n \bar{r}_i^2 \right)^2 \quad (3.6),$$

где a_0 –наименьший радиус боровской орбиты, равный $0.525 \cdot 10^{-8}$ см, а n - число электронов иона. Таким образом:

$$\chi_d = -\frac{Ne^2}{4mc^2} \sqrt{n a_0 \alpha} = -3.11 \cdot 10^6 \sqrt{n \alpha} \quad (3.7).$$

Это так называемая *формула Кирквуда*. Она позволяет независимо оценить ланжевеновскую часть восприимчивости, которую затем вычитают из экспериментального значения восприимчивости и определяют ван-флековскую часть.

Несмотря на приближенность формулы Кирквуда, полученные с ее помощью оценки χ_d , а, следовательно, и χ_p оказались довольно точными.

Рассмотрим простой пример, показывающий связь обеих составляющих диамагнетизма с особенностями кристаллического строения. Ионные соединения NaCl и KCl являются изоструктурными и образуют непрерывный ряд твердых растворов. В соответствии с классическими представлениями, увеличение содержания калия в твердом растворе должно сопровождаться заметным возрастанием диамагнитной восприимчивости. Концентрационная зависимость магнитной восприимчивости $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{Cl}$, приведенная на рис.3.3, показывает, что это действительно так. Однако можно видеть, что зависимость для твердых растворов не является линейной, в то время как восприимчивость механической смеси NaCl –KCl возрастает по линейному закону.

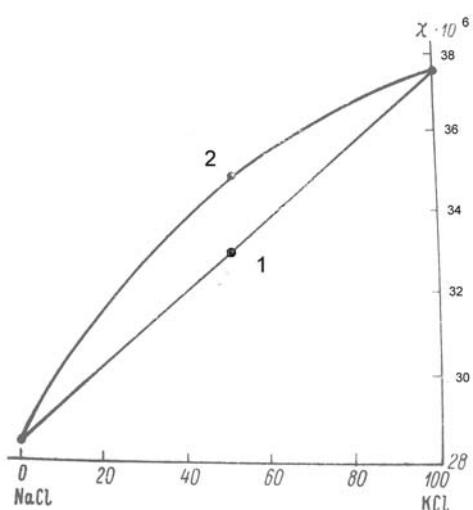


Рис. 3.3. Магнитная восприимчивость
1- механической смеси $\text{NaCl} - \text{KCl}$,
2 - изоморфных твердых растворов $\text{NaCl} - \text{KCl}$

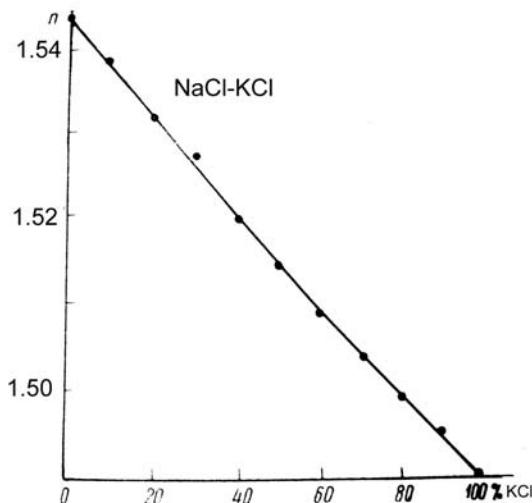


Рис. 3.4. Показатель преломления изоморфных твердых растворов $NaCl - KCl$

Если бы возрастание магнитной восприимчивости по отношению к численным значениям, определенным по правилу смешения (аддитивной схеме), было бы обусловлено нелинейностью изменения средних ионных радиусов, то это привело бы, в соответствии с формулой Кирквуда, к нелинейности и концентрационной зависимости рефракции этих же растворов. Опыт же показал, что рефракция изменяется практически линейно (рис.3.4). На основании этого был сделан вывод о том, что нелинейный характер магнитной восприимчивости обусловлен присутствием ван-флековского вклада.



Рис. 3.5. Теоретическая зависимость χ , χ_p и χ_d от состава в твердых растворах ионных солей

Поскольку индуцированный ван-флековский парамагнетизм возникает в результате взаимной деформации ионов, то он должен быть некоторой (вероятно нелинейной) функцией поляризуемости: $\chi_p = \chi_p(\alpha)$. На рис. 3.5 показано, как на линейную концентрационную зависимость $\chi_d(x)$ накладывается нелинейная зависимость $\chi_p(x)$. Это и приводит к отклонению суммарной восприимчивости от

линейного хода. В целом, нелинейный ход восприимчивости в системах твердых растворов солей может быть интерпретирован как результат усиления асимметрии кристаллического поля.

Еще один пример солевой системы: NaCl-KBr . Восприимчивость механической смеси является линейной функцией состава, а восприимчивость твердых растворов обнаруживает максимальное отклонение от линейности вблизи эвтектической точки. По-видимому, благодаря сильной взаимной деформации кристалликов в эвтектике электрическое поле, окружающее любой ион, является наиболее симметричным, поэтому деформация ионов в эвтектиках также должна быть наиболее симметричной. Это должно сопровождаться значительным уменьшением, если не исчезновением, ван-флековской составляющей. Таким

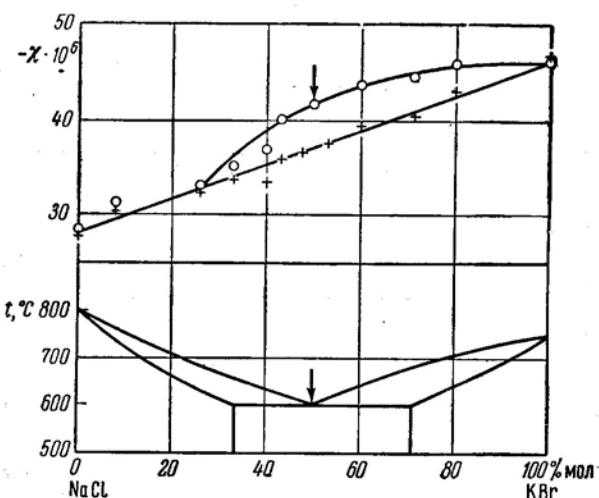


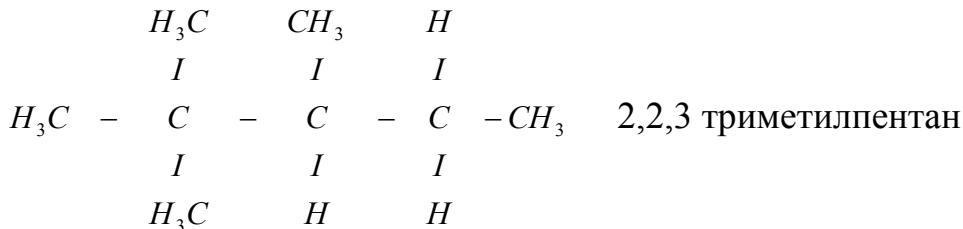
Рис. 3.6. Диамагнитная восприимчивость твердых растворов в системе NaCl-KBr ,
о — твердый раствор,
+ — механическая смесь

образом, восприимчивость эвтектики должна приближаться к чистой χ_d .

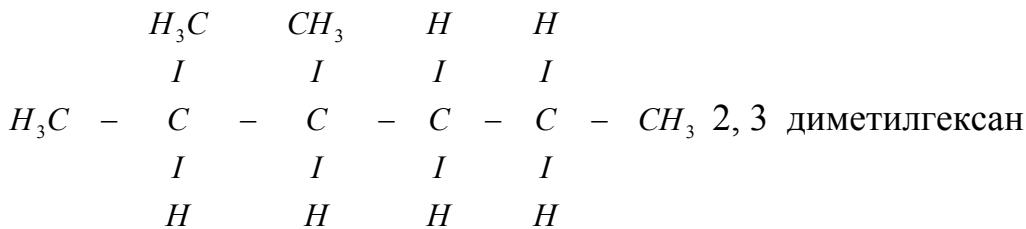
Наибольшее применение как коститутивные поправки Паскаля, так и расчет ван-флековской части восприимчивости с использованием оптических данных (ф-ла Кирквуда) нашли при исследовании органических молекул. Связано это с тем, что χ_p , как структурно-чувствительная величина, зависит от величины валентных углов и от стерического взаимодействия электронных оболочек. Это хорошо видно на примере предельных углеводородов. В предельных углеводородах имеются лишь ординарные C-C и C-H связи. Однако, как оказывается, они не вполне тождественны. Об этом свидетельствует тот факт, что,

чем разветвленнее изомер, тем меньше значение χ_p . Для нормальных изомеров χ_p растет примерно пропорционально числу метиленовых групп CH_2 .

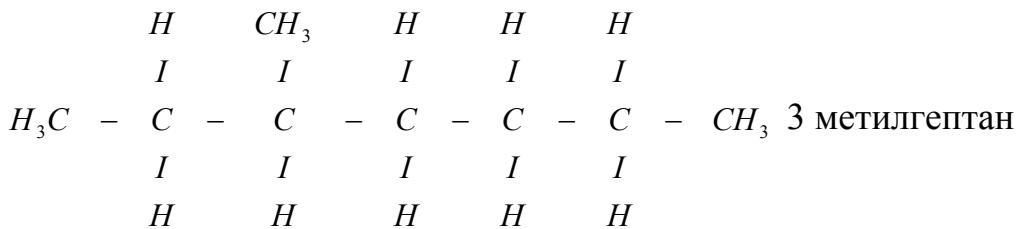
Увеличение χ_p с числом метиленовых групп может быть прослежено на изомерах одинакового состава. Так, например, у изомеров октана C_8H_{18} ван-флековские части восприимчивости принимают следующие значения:



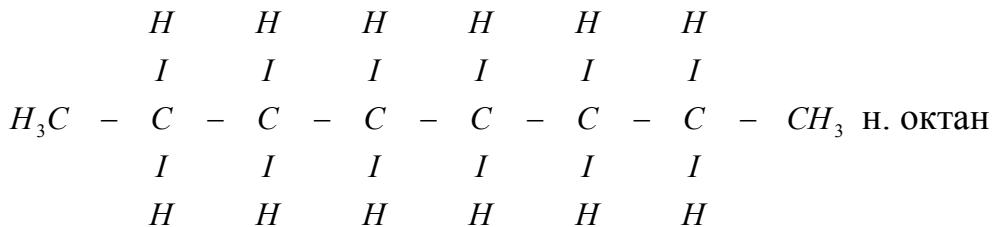
$$\chi_p = 0.1 * 10^{-6}; (Q=2001 \text{ kal/mol})$$



$$\chi_p = 1 * 10^{-6} (2 \text{ метиленовые группы}; Q=1999 \text{ kal/mol})$$



$$\chi_p = 2 * 10^{-6} (4 \text{ метиленовые группы}; Q=1998 \text{ kal/mol})$$



$$\chi_p = 3.35 * 10^{-6} (6 \text{ метиленовых групп}; Q=1997 \text{ kal/mol})$$

Делается вывод о том, что взаимное отталкивание электронных облаков С-Н связей в соседних метиленовых группах приводит к их деформации, вызывающей появление ван-флековского парамагнетизма. Из органической химии известно, что наиболее разветвленные изомеры обладают наибольшей теплотой

образования, а нормальные - наименьшей. Это говорит о том, что в разветвленных изомерах связи С-С и С-Н несколько более прочны, чем в нормальных.

Рассмотрим модель, показывающую связь между прочностью ординарной σ -связи и ее парамагнетизмом. Ординарная ковалентная или σ -связь образуется одной парой электронов, спины которых при этом ориентируются антипараллельно. Благодаря последнему обстоятельству результирующий магнитный момент пары оказывается равным нулю, поэтому электронное облако связующей пары должно обнаруживать, во-первых, ланжевеновский диамагнетизм χ_d , зависящий согласно (3.1) от габаритов облака, и ван-флековский парамагнетизм, зависящий от симметрии облака.

Электронное облако отдельной связи представляет собой, как правило, тело вращения с осью, направленной вдоль линии связи. Ван-флековский парамагнетизм связи должен быть отличен от нуля.

На рис. 3.7 схематически показано, как изменяется форма молекулярной орбитали в зависимости от степени перекрывания при образовании ординарной σ -связи.

Качественное геометрическое рассмотрение процесса образования связи показывает, что симметрия электронного облака связующей электронной пары должна тем более приближаться к сферической, чем сильнее взаимное перекрытие облаков, образующих связь. По мере приближения симметрии связующе-

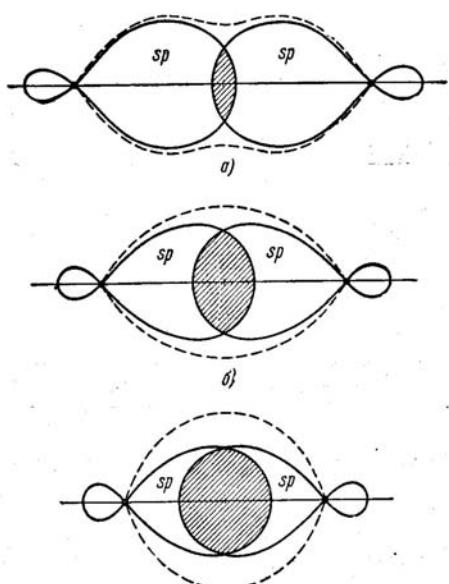


Рис. 3.7. Электронное облако отдельной σ -связи в зависимости от степени перекрывания (две sp-орбитали)

го электронного облака к сферической, его парамагнетизм должен спадать до нуля. Вместе с тем, как известно, чем больше интеграл перекрывания, тем больше энергия связи. Поэтому можно ожидать, что ван-флековский парамагнетизм должен падать с увеличением прочности одиночной ковалентной связи (при прочих равных условиях). Именно это мы видели на примере предельных углеводородов.

3.6. Идеальный диамагнетизм

В соответствии с формулой Ланжевена (3.1) диамагнетизм пропорционален радиусу орбитали (R). На примере ароматических соединений видно, что переход от атомных к молекулярным орбиталям сопровождается значительным увеличением диамагнитной компоненты.

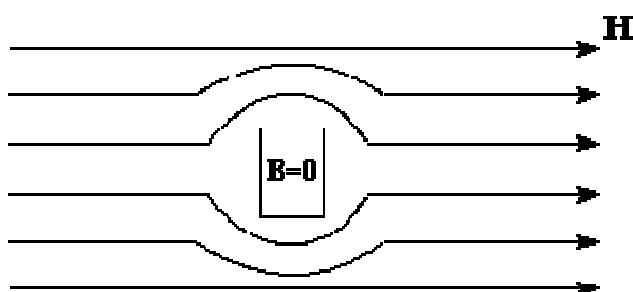


Рис. 3.8. Сверхпроводник в магнитном поле

В проводниках, не обладающих электрическим сопротивлением (сверхпроводниках) возникает так называемый *идеальный диамагнетизм*. Механизм его возникновения такой же, как у диамагнетизма. Внешнее магнитное поле индуцирует в проводнике токи, магнитное поле которых противоположно внешнему. Но в случае простых диамагнетиков контур индуцированного тока ограничен размерами атомов или молекул. В сверхпроводниках же эти токи охватывают поверхность всего тела, и поэтому диаметр кольцевых токов на много порядков больше. Идеальный диамагнетик имеет магнитную восприимчивость практически в миллион раз большую, чем обычный диамагнетик.

$$\chi_{\text{сверх}} = -1/4\pi \quad (3.8).$$

Тот факт, что при температурах перехода проводников в сверхпроводящее состояние образцы спонтанно становятся идеальными диамагнетиками, показали экспериментально Мейснер и Оксенфельд. Обнаруженный эффект полу-

чил название эффекта Мейснера. Все те, кто имел дело с исследованием высокотемпературных сверхпроводников, с удовольствием наблюдали левитацию образца в магнитном поле. Именно по уровню значений диамагнитной восприимчивости сверхпроводящих материалов можно судить о том, насколько качественно проведен синтез.

ГЛАВА 4.

ПАРАМАГНИТНАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ

Парамагнетизм обусловлен неспаренными электронами, которые называются так потому, что их собственный магнитный момент (спин) ничем не уравновешен (соответственно спины спаренных электронов направлены в противоположные стороны и компенсируют друг друга).

Если молекулы или атомы помещённого в магнитное поле вещества содержат неспаренные электроны, т.е. обладают отличным от нуля магнитным моментом (μ), то наряду с отрицательной диамагнитной составляющей в магнитной восприимчивости вещества присутствует положительная составляющая, превосходящая по абсолютной величине (обычно не менее чем на порядок) отрицательную. Именно в таком случае говорят, что вещество парамагнитно.

За парамагнетизм обычно отвечают:

а). Атомы, молекулы, ионы и дефекты решетки, у которых число электронов нечетное, и, следовательно, полный спин системы не может быть равен нулю. Примерами таких систем служат ионы переходных и редкоземельных металлов, органические свободные радикалы, F -центры в кристаллах галогенидов щелочных металлов, свободные атомы и ионы с незаполненной внутренней электронной оболочкой.

б) Некоторые соединения с четным числом электронов, включая молекулы кислорода и органические бирадикалы.

В отсутствии поля суммарный момент парамагнетика равен нулю, поскольку моменты разнонаправлены. В магнитном поле магнитные моменты стремятся выстроиться по направлению поля, усиливая его, хотя этот порядок и нарушается хаотическим тепловым движением. Поэтому понятно, что парамагнитная восприимчивость зависит от температуры — чем ниже температура, тем выше значение. Этот вид магнитной восприимчивости еще называют *ориентационным* парамагнетизмом, так как его причина — ориентация элементарных магнитных моментов во внешнем магнитном поле.

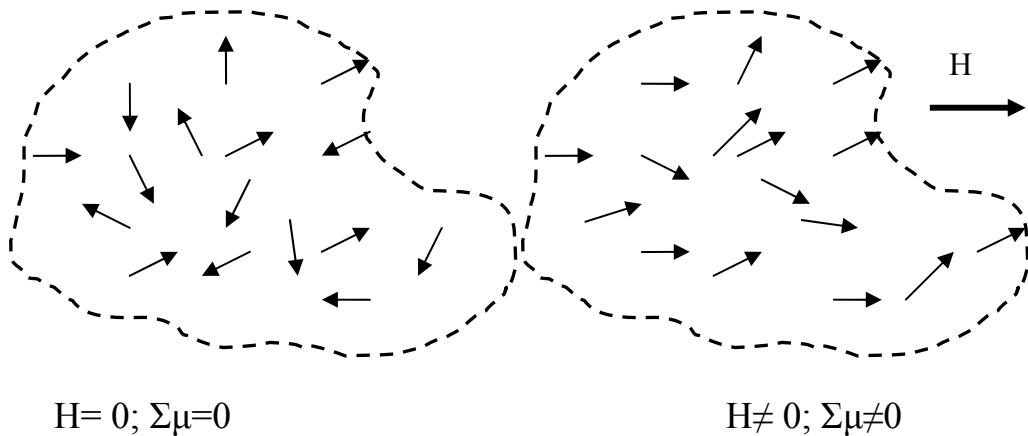


Рис. 4.1. Ориентация магнитных моментов в поле

Таким образом, суммарный момент (намагниченность) парамагнетиков определяется упорядочивающим действием внешнего магнитного поля H , разупорядочивающим действием теплового движения (температуры), а также величиной магнитного момента отдельного парамагнитного центра (μ).

4.1. Закон Кюри

Для того чтобы понять, как именно изменяется суммарная намагниченность при изменении температуры и магнитного поля, рассмотрим ансамбль статистически распределенных по направлениям невзаимодействующих магнитных моментов, абстрагируясь от природы этих моментов. Предполагается, что моменты могут свободно вращаться, т.е. изменять свое направление.

Помещаем эту систему во внешнее магнитное поле. Энергия U взаимодействия момента μ , с внешним магнитным полем H описывается произведением:

$$U = -\mu H \cos \theta \quad (4.1),$$

где θ – угол между вектором момента и направлением поля. Величина намагниченности определяется в этом случае соотношением:

$$M = N \mu H \langle \cos \theta \rangle \quad (4.2),$$

где N – число моментов в единице объема, а $\langle \cos \theta \rangle$ – среднее значение $\cos \theta$, взятое по пространственному распределению магнитных моментов в состоянии теплового равновесия. В классическом рассмотрении, которое базируется

ется на распределении Больцмана, вероятность того или иного положения момента относительно поля пропорциональна $\exp(-U/k_B T)$. На основании этого находится среднее значение $\cos\theta$. Это позволяет преобразовать выражение

$M=N\mu H \langle \cos\theta \rangle$ в так называемую формулу Ланжевена.

$$M=N\mu L(x) \quad (4.3),$$

где $x=\mu H/k_B T$, а $L(x)$ - функция Ланжевена:

$$L(x) \equiv \operatorname{cth} x - 1/x.$$

Мы не будем останавливаться на выводе формулы Ланжевена, но проведем ее анализ.

В области умеренных полей и температур, когда $x \ll 1$ $\operatorname{cth} x = 1/x + x/3 + \dots$ и $L(x) \approx x/3$, следовательно, для намагниченности имеем:

$$M \approx N\mu^2 H/3 k_B T \quad (4.4).$$

Таким образом, мы видим, что намагниченность ансамбля статистически распределенных по направлениям невзаимодействующих магнитных моментов пропорциональна внешнему магнитному полю и обратно пропорциональна температуре.

$$\chi = M/H = N\mu^2/3 k_B T = C/T \quad (4.5).$$

Этот результат известен под названием **закона Кюри** (С- константа Кюри).

Рассмотренный нами вывод основывается на классических представлениях, т.е представлениях о непрерывности изменения энергии. Однако, квантово-механический подход, который базируется на положении о дискретном характере энергетического спектра электронов, приводит к аналогичным результатам.

Как известно, магнитный момент каждого электрона имеет две составляющие. Одна из них обусловлена орбитальным движением вокруг ядра, а вторая спином электрона.

Рассмотрим простейший случай - систему, имеющую сферическую симметрию, с одним электроном и в отсутствие орбитального вклада в момент.

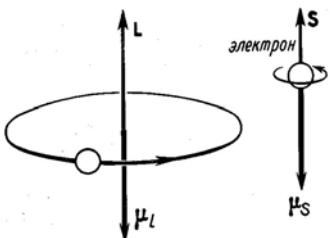


Рис. 4.2. Орбитальный и спиновый магнитные моменты

Магнитный момент такой системы - векторная величина, выражаемая уравнением:

$$\mu = -g\beta S \quad (4.6),$$

где S - оператор спинового углового момента,

g - электронный g -фактор = 2.0023; обычно полагают $g = 2.00$.

β — единица, в которых принято считать магнитные моменты - магнетон Бора, равный $9.27 \cdot 10^{-21}$ эрг/Э.

В магнитном поле энергия электрона зависит от направления спина и может принимать два значения:

$$E = m_s g \beta H \quad (4.7).$$

При $m_s = \pm 1/2$ разность между этими энергетическими состояниями составляет

$$\Delta E = g \beta H \quad (4.8).$$

Величина проекции на направление поля магнитного момента электрона μ_n в квантовом состоянии n выражается частной производной энергии этого состояния E_n по полю H :

$$\mu_n = \partial E_n / \partial H = -m_s g \beta \quad (4.9).$$

Для того чтобы определить магнитный момент объема образца любого вещества, мы должны взять сумму индивидуальных моментов состояний в соответствии с Больцмановским распределением. Эта сумма носит название «макроскопический магнитный момент» (M).

$$M = N \sum_{m_s} \mu_n P_n \quad (4.10).$$

Вероятность P_n заселенности дискретных состояний с энергиями E_n при тепловом равновесии выражается следующим уравнением:

$$P_n = N_n / N = \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) / \sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) \quad (4.11).$$

В этом выражении N_n относится к заселенности состояния n , а N к суммарной заселенности всех существующих состояний.

Подставляем (4.11) в (4.10) и получаем выражение для макроскопического магнитного момента системы с $S=1/2$:

$$M = \frac{N \sum_{m_s=-1/2}^{+1/2} \mu_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)}{\sum_{m_s=-1/2}^{+1/2} \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)} \quad (4.12).$$

Подставляем выражения (4.7) для E_n и (4.9) для μ_n в (4.12) и проводим суммирование по $m_s=\pm 1/2$. Это приводит к выражению:

$$M = \frac{Ng\beta}{2} \left[\frac{\exp\left(\frac{g\beta H}{2k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{g\beta H}{2k_B T}\right)}{\exp\left(\frac{g\beta H}{2k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{g\beta H}{2k_B T}\right)} \right] \quad (4.13).$$

Как и в рассмотренном ранее классическом подходе при не очень больших полях и умеренных температурах ($g\beta H/k_B T \ll 1$) можно сделать следующее приближение:

$$\exp\left(\pm \frac{g\beta H}{2k_B T}\right) \approx \left(1 \pm \frac{g\beta H}{2k_B T}\right) \quad (4.14).$$

После подстановки и упрощения получаем выражение для суммарного момента:

$$M = 3/4 Ng^2 \beta^2 H / 3k_B T \quad (4.15),$$

а для мольной восприимчивости соответственно:

$$\chi_{mol} = 3/4 N_A g^2 \beta^2 / 3k_B T = C/T \quad (4.16),$$

т.е. тот же закон Кюри, который мы получили при классическом рассмотрении.

Мы рассмотрели частный случай, когда электроны, определяющие магнитные свойства, не имеют орбитального магнитного момента, а спин $S=1/2$.

В более общем случае:

$$\chi = M/H \approx NJ(J+1)g^2 \beta^2 / 3k_B T = Np^2 \beta^2 / 3k_B T = C/T \quad (4.17),$$

где N - число атомов в единице объема; J - полный магнитный момент.

Величину g называют g -фактором, или фактором спектроскопического расщепления. Он представляет собой отношение магнитного момента системы, выраженного в магнетонах Бора (μ_B), к моменту количества движения системы, выраженному и единицах \hbar . Для электронного спина, как мы уже говорили $g = 2.0023$. Для свободного атома, обладающего орбитальным моментом количества движения, для g -фактора имеем формулу Ланде:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (4.18),$$

где S -спиновая составляющая момента; L -орбитальная составляющая момента, p - эффективное число магнетонов Бора, определяемое соотношением:

$$p \equiv g[J(J+1)]^{1/2} \quad (4.19).$$

Итак, и классический, и квантово-механический вывод выражения, описывающего взаимодействие локализованных магнитных моментов с приложенным полем, приводят к аналогичным выражениям, известным как закон Кюри: $\chi = C/T$.

Как следует из процедуры вывода, закон справедлив в случае $\mu H \ll k_B T$ ($\mu H/k_B T \ll 1$). Оценим возможность его использования в обычной лабораторной практике.

Для электрона магнитный момент $\mu = 0.927 \cdot 10^{-20}$ эрг/Гс. Тогда при комнатной температуре в поле напряженностью 10^4 Гс мы имеем $\mu H/k_B T \approx 0.002$; следовательно, **в случае умеренных полей и температур мы уверенно можем считать, что намагниченность пропорциональна полю, а магнитная восприимчивость, которая является коэффициентом пропорциональности, от поля не зависит.**

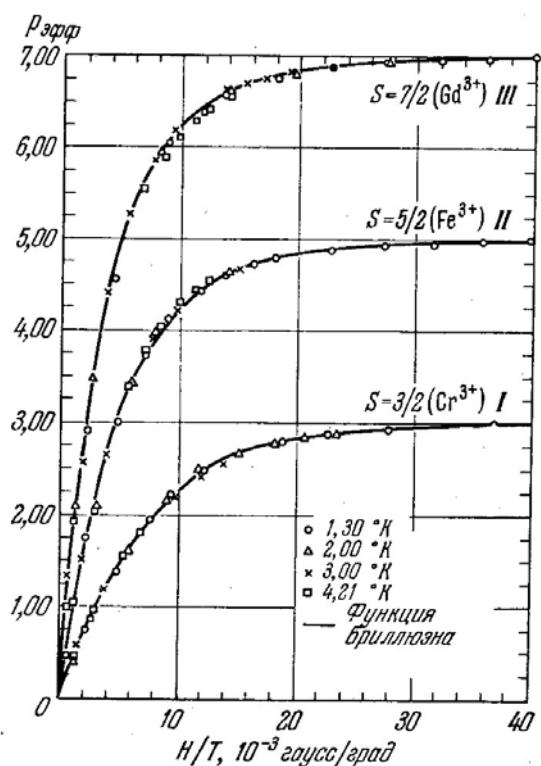


Рис. 4.3. Эффект насыщения в парамагнетиках

Отклонения зависимости $M(H)$ от линейности (эффекты насыщения) наблюдаются при очень низких температурах и больших полях, как это можно видеть на рис.4.3.

Закон Кюри указывает на то, что восприимчивость системы невзаимодействующих парамагнитных центров изменяется по гиперболическому закону. Соответственно обратная восприимчивость χ^{-1} пропорциональна температуре. Это дает возможность легко определить значение константы Кюри из экспериментальных данных (тангенс угла наклона прямой $\chi^{-1}(T)$).

4.2. Закон Кюри-Вейсса

Закон Кюри - это магнитный аналог закона идеального газа для магнитных систем, в которых вместо параметров давление, объем, температура используют переменные магнитное поле, намагниченность, температура. Когда возникают молекулярные взаимодействия, появляются отклонения от закона идеального газа. Тогда для описания поведения газа используют уравнение Ван-дер-Ваальса, а иногда и еще более сложные соотношения. Точно также возможны многочисленные отклонения от закона Кюри. Во многих случаях это связано со взаимодействием между парамагнитными центрами. Оно может быть учтено

путем введения эмпирической константы Вейсса. В этом случае температурную зависимость магнитной восприимчивости описывает закон Кюри-Вейсса:

$$\chi = C/(T-\Theta); 1/\chi = (T-\Theta)/C \quad (4.20).$$

Константа Вейсса, введенная как эмпирическая, имеет и определенный физический смысл. В теории молекулярного поля она описывается следующей формулой:

$$\Theta = \frac{2S(S+1)}{3k} \sum_{m=1}^{N'} z_m J_m \quad (4.21),$$

где e – суммарный спин, k – константа Больцмана, z_m – число m -тых по порядку соседей данного атома, J_m – обменное взаимодействие между m -ми по порядку соседями, а N' – число наборов соседей, для которых $J_m \neq 0$.

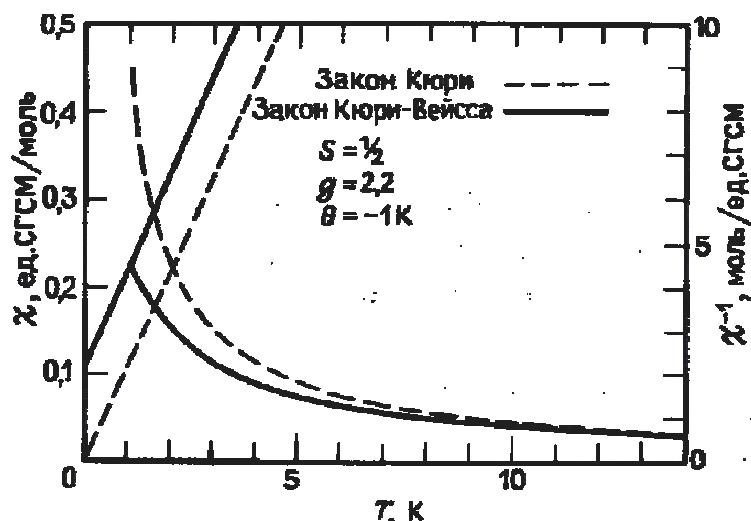


Рис. 4.4. Сравнение температурных зависимостей, подчиняющихся законам Кюри и Кюри-Вейсса

Нетрудно видеть, что константа Вейсса (Θ), как и константа Кюри, может быть найдена по температурной зависимости магнитной восприимчивости. Она может принимать как положительные, так и отрицательные значения; её разность такая же, как у температуры, а величина чаще всего располагается в интервале 5 - 30 Кельвинов. На рис. 4.4. показаны зависимости магнитной восприимчивости и обратной восприимчивости, подчиняющиеся закону Кюри и Кюри-Вейсса.

Для адекватного описания экспериментальных данных выражение для восприимчивости (4.20) должно быть дополнено членом, не зависящим от температуры, включающим диамагнитный вклад от заполненных электронных об-

лочек и парамагнетизм Ван-Флека, связанный с несферичностью электронных оболочек.

$$\chi = A_0 + C/(T - \Theta) \quad (4.22).$$

4.3. Определение параметров уравнения Кюри-Вейсса

Все три параметра (A_0 , C и Θ) легко определяются из температурной зависимости магнитной восприимчивости. Посмотрим, как это делается. Пусть мы измерили температурную зависимость восприимчивости некого вещества (рис. 4.5 а). Оказалось, что она имеет гиперболический вид, что свидетельствует о парамагнитной природе исследуемого объекта.

Для того чтобы определить параметры (A_0 , C и Θ) можно воспользоваться любой программой, которая позволяет аппроксимировать экспериментальные массивы нужной функцией (например, Table Curve, Sigma Plot и.т.д). Но во многих случаях удобнее поступить иначе, и определить параметры по отдельности. Для этого строим сначала зависимость $1/\chi(T)$ (рис. 4.5б). Как мы видим, зависимость $1/\chi(T)$ не является линейной. Это вполне понятно и связано с наличием температурно-независимого члена, который составляет существенную часть магнитной восприимчивости при высоких температурах. Ясно, что в точке $1/\chi=0$, $T=\Theta$. Из рис. 4.5б можно определить и константу Кюри (C). Для определения A_0 строят зависимость $\chi(1/T)$. При $T \rightarrow \infty$ $\chi \rightarrow A_0$ (рис. 4.5в). Внеся поправку на A_0 в экспериментальные значения магнитной восприимчивости ($\chi_{\text{эксп}} - A_0$) мы можем дополнительно уточнить значения C и Θ (рис. 4.5г). Запишем еще раз выражение для закона Кюри:

$$\begin{aligned} \chi_m &= N_A \mu^2 \mu_B^2 / 3k_B * 1/T = C/T \\ C &= N_A \mu^2 \mu_B^2 / 3 k_B \end{aligned} \quad (4.23),$$

здесь χ_m – восприимчивость моля вещества,

N_A - число парамагнитных центров в моле вещества (*парамагнитными центрами принято называть центры, на которых локализованы магнитные моменты*).

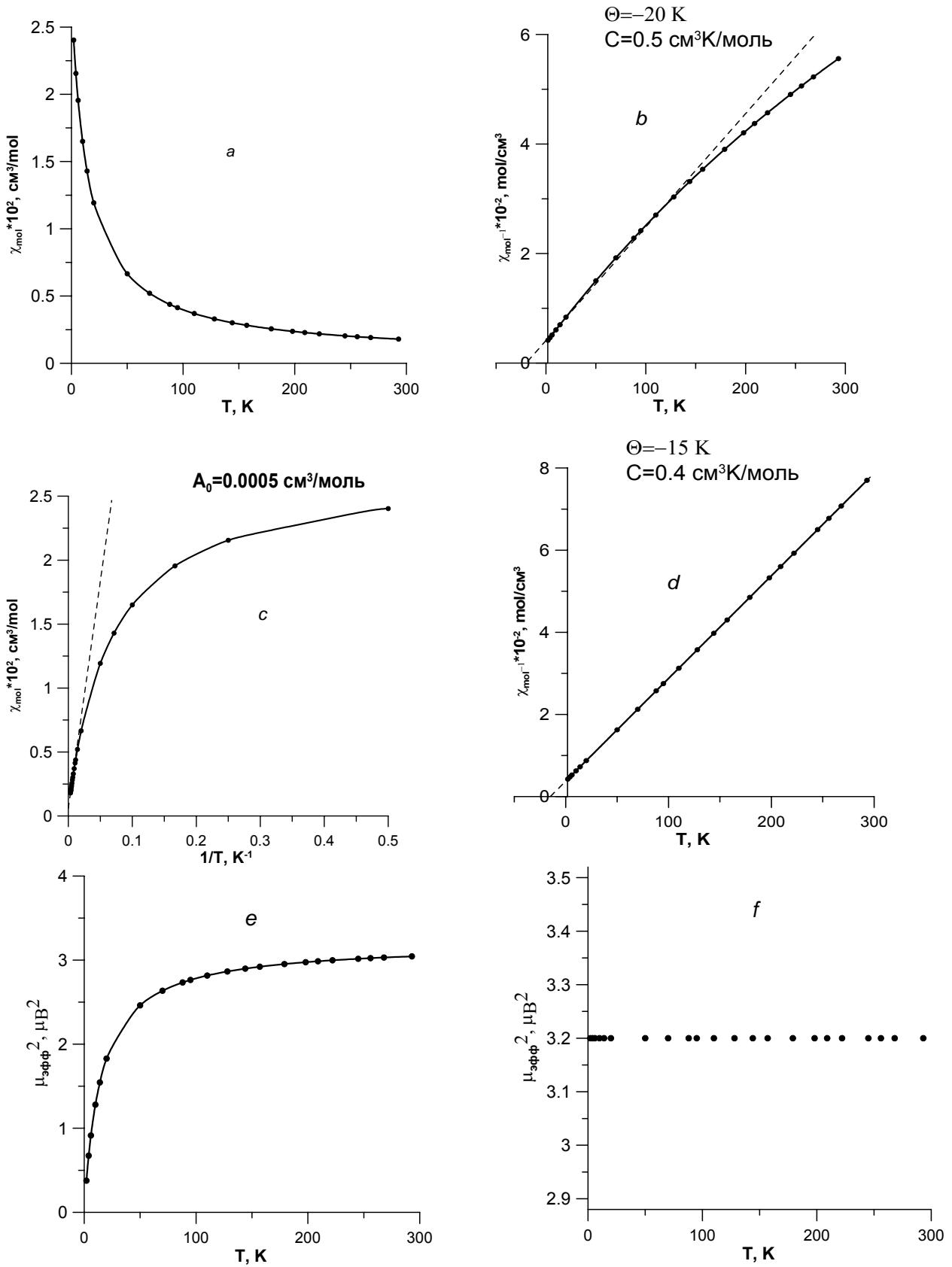


Рис. 4.5. Процедура определения параметров уравнения Кюри-Вейсса

μ – магнитный момент, приходящийся на парамагнитный центр, выраженный в магнетонах Бора, μ_B (в тех случаях, когда речь идет об экспериментальных значениях магнитного момента, магнетон Бора принято обозначать как μ_B , а не β (см., например, ф-лы 4.6 и следующие).

Соотношение физических констант в (4.23) таково, что с очень большой точностью

$$\mu^2 = 8C \quad (4.24).$$

Величины $\mu_{\text{эфф}} = (8\chi_m * T)^{1/2}$ и $\mu_{\text{эфф}} = (8*C)^{1/2}$ принято называть **эффективным моментом**. В случае выполнения закона Кюри они совпадают. В рассмотренном нами примере восприимчивость подчиняется закону Кюри-Вейсса с достаточно большими температурно-независимым членом и константой Вейсса. В связи с этим квадрат эффективного магнитного момента, вычисленный как $\mu_{\text{эфф}}^2 = 8\chi_m * T$, зависит от температуры (рис. 4.5e), что в данном случае не соответствует физической реальности, а определенный по формуле $\mu_{\text{эфф}} = (8*C)^{1/2}$ (рис. 4.5f) является константой.

Таким образом, измерив температурную зависимость магнитной восприимчивости парамагнитного вещества, мы определяем величину магнитного момента, приходящегося на парамагнитный центр, например на ион переходного или редкоземельного металла.

4.4. Связь макроскопических и микроскопических параметров.

Определенные из эксперимента константа Кюри и эффективный магнитный момент – это макроскопические величины, и мы должны связать их с микроскопическими параметрами, т.е. с магнитными моментами, локализованными на атомах или ионах. Именно эта связь позволяет химикам получить наиболее важную информацию.

Очень коротко рассмотрим (мы к этому еще вернемся), каким образом формируется магнитный момент атома.

Магнитные свойства электронов в атоме можно описывать двумя способами. В первом способе считается, что собственный (спиновый) магнитный мо-

мент электрона не оказывает влияния на орбитальный (обусловленный движением электронов вокруг ядра) момент и наоборот. Точнее, такое взаимное влияние есть всегда (спин-орбитальное взаимодействие), но для 3d-ионов оно мало, и магнитные свойства можно с достаточной точностью описывать двумя квантовыми числами L (орбитальное) и S (спиновое). Для более тяжелых атомов такое приближение становится неприемлемым и вводится еще одно квантовое число полного магнитного момента J , которое может принимать значения $J=L+S, L+S-1\dots |L-S|$, поэтому в случае f -элементов магнитный момент включает в себя обе составляющие.

$$\mu=g\sqrt{J(J+1)} \quad (4.25).$$

Для 3d-элементов орбитальная составляющая во многих случаях в значительной степени подавлена полем лигандов, и поэтому магнитный момент близок к чисто спиновой величине. Для таких систем величина эффективного магнитного момента (в магнетонах Бора) определяется полным спином атома (иона) S или числом неспаренных электронов n .

$$\begin{aligned} \mu &= 2\sqrt{S(S+1)} ; \mu^2 = 4S(S+1) \\ \mu &= \sqrt{n(n+2)} ; \mu^2 = n(n+2) \end{aligned} \quad (4.26).$$

С учетом этого закон Кюри и константа Кюри (4.22) могут быть записаны как:

$$\chi_m=N_A \mu^2 \mu_B^2 / 3k_B * 1/T = C/T; \quad C=4N_A S(S+1) \mu_B^2 / 3k_B \quad (4.27).$$

- Нетрудно сосчитать, что чисто спиновое значение магнитного момента для 3d¹ ионов составляет $\mu=\sqrt{3}=1.73 \mu_B$;
- для 3d² $\mu=\sqrt{8}=2.83 \mu_B$;
 - для 3d³ $\mu=\sqrt{15}=3.87 \mu_B$
 - для 3d⁴ $\mu=\sqrt{24}=4.90 \mu_B$
 - для 3d⁵ $\mu=\sqrt{35}=5.92 \mu_B$
 - для 3d⁶ $\mu=\sqrt{24}=4.90 \mu_B$
 - для 3d⁷ $\mu=\sqrt{15}=3.87 \mu_B$
 - для 3d⁸ $\mu=\sqrt{8}=2.83 \mu_B$
 - для 3d⁹ $\mu=\sqrt{3}=1.73 \mu_B$

Макроскопические значения эффективного магнитного момента, полученные из эксперимента, могут быть сопоставлены с микроскопическими величинами, определенными по (4.26). На основании этого делаются выводы о степенях окисления элементов и о концентрации магнитных ионов, входящих в то или иное соединение.

Так, если для некоторого соединения ванадия $V(L)_x$ мы измерили температурную зависимость восприимчивости и определили, что $C=1.1 \text{ см}^3 \text{ К/моль}$, то с большой долей уверенности мы можем утверждать, что ванадий находится в состоянии V^{3+} . Поскольку $\mu^2=8C\sim 8$, что практически соответствует состоянию $3d^2$. Если же $C\sim 0.35 \text{ см}^3 \text{ К/моль}$, то мы имеем дело с соединением четырехвалентного ванадия.

Другой пример. Для некого соединения, содержащего ионы трехвалентного ($3d^1$) и четырехвалентного ($3d^0$) титана, определена константа Кюри $C=0.1 \text{ см}^3 \text{ К/моль}$. Какова концентрация тех и других ионов? Обозначив как x концентрацию Ti^{3+} , запишем:

$$C=N_A\mu_B^2/3 k_B[x*\mu^2_{Ti^{3+}} + (1-x)\mu^2_{Ti^{4+}}] = N_A\mu_B^2/3 k_B * 3x. \text{ Отсюда } x=0.27 \text{ (27%).}$$

Это, разумеется, идеализированная простая схема, но в огромном числе случаев она вполне применима и широко используется.

ГЛАВА 5.

МАГНЕТИЗМ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Прежде, чем перейти к обсуждению универсального выражения, описывающего парамагнитные системы, мы рассмотрим явления, ограничивающие использование закона Кюри в простой форме, представленной выше. При решении реальных магнетохимических задач всегда нужно помнить о том, что существует не только *спиновая*, но и *орбитальная* составляющая магнитного момента. Кроме того, имеется целый ряд других осложняющих факторов, связанных с взаимодействием между электронами в многоэлектронном атоме, расщеплением энергетических уровней кристаллическим полем, спин-орбитальным взаимодействием и т.д. Совместное влияние этих факторов приводит к усложнению энергетического спектра электронов, обусловливающих парамагнетизм. Это означает, что их поведение определяется не только магнитным полем и температурой, но и зависит от того, как заполнены электронные оболочки конкретного многоэлектронного атома (или иона), и в каком кристаллическом окружении этот атом находится.

5.1. Принципы формирования электронной структуры ионов переходных металлов. Понятие о термах

Первое, на чем мы остановимся, это электрон-электронные взаимодействия в многоэлектронном атоме (или ионе).

Коротко рассмотрим принципы формирования электронной структуры ионов переходных металлов. Как известно, положение каждого электрона в атоме характеризуется четырьмя квантовыми числами n - главное квантовое число, l - орбитальное квантовое число, m -магнитное орбитальное квантовое число, m_s - спиновое магнитное квантовое число. Они могут принимать следующие значения: $0 \leq l \leq n-1$; $|m| \leq l$; $m_s = \pm 1/2$. На рисунке в качестве примера показано пространственное квантование механического момента для $l=3$.

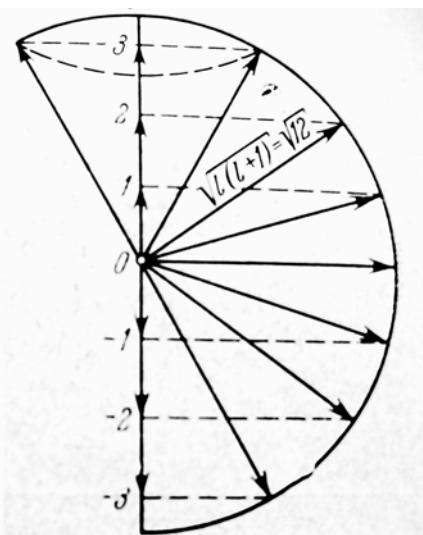


Рис. 5.1. Пространственное квантование механического момента для $l=3$

При заданном l квантовое магнитное число m может принимать $2l+1$ возможных значений: $l; (l-1)\dots 0\dots -(l-1), -l$ и, следовательно, имеет $2l+1$ возможных проекций на выбранную ось (рис.5.1). Приведенные данные говорят о том, что энергия электрона, определяемая квантовыми числами, может принимать дискретный ряд значений. От этого зависит, и величина магнитного момента ($\mu_n = \partial E_n / \partial H$).

Рассмотрим электронные состояния свободных ионов. Один или более электронов можно разместить на орбиталях иона металла разнообразными способами. В общем случае энергия состояния зависит от конкретного варианта заполнения, поскольку при изменении конфигурации меняются орбитальные угловые моменты и межэлектронное отталкивание. Для описания возможных размещений электронов по орбиталям принято использовать символы **термов**. Терм группирует вместе все вырожденные размещения в свободном ионе.

Простейшим примером служит конфигурация d^1 . (для d -оболочки главное квантовое число $n=3$, орбитальное квантовое число $l=2$, магнитное квантовое число m может принимать значения: 2, 1, 0, -1, -2.)

Разместить электрон с $m_s = +1/2$ на пяти d -орбиталях можно пятью способами. Каждый из этих вариантов носит название **конфигурации микросостояния**. Для удобства будем пользоваться так называемыми клеточными диаграммами:

$m = 2 \quad 1 \quad 0 \quad -1 \quad -2$

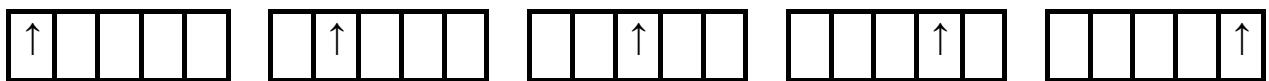


Рис. 5.2. Способы размещения электрона с $m_s = +1/2$ на пяти d-орбиталях

В отсутствии внешнего электрического или магнитного поля пять микросостояний **вырождены** (т. е. энергетически неразличимы), кроме того, существуют еще пять вырожденных состояний, соответствующих $m_s = -1/2$. Эти десять микросостояний образуют десятикратную вырожденность терма 2D .

Терм основного состояния для любой d^n -конфигурации можно установить, разместив все электроны на d-орбиталях.

Правила заполнения следующие:

1. в первую очередь заполняются орбитали, имеющие большие величины m_l
2. электроны размещаются по одному и не спариваются до тех пор, пока на каждой орбитали не будет находиться по одному электрону, т. е. все происходит согласно правилам **Хунда**.
3. в соответствии с принципом Паули, два электрона не могут иметь одинаковый набор квантовых чисел.

Каждый терм характеризуется набором квантовых чисел: L, M_L, S, M_S . Индивидуальные орбитальные угловые моменты электронов, взаимодействуют с образованием суммарного углового момента, L (алгебраическим путем суммируются величины m_l , для орбиталей, на которых находятся электроны). Взаимодействие спиновых моментов дает S . Правила сложения векторов требуют, чтобы M_L принимало значения $L, L-1, \dots, -L$, поэтому максимальное значение M_L дается величиной L . Для обозначения величин L используются буквы S, P, D, F, G, H, I , соответствующие L , равному 0, 1, 2, 3, 4, 5 и 6. **Спиновую мультиплетность** состояния определяют как $2S + 1$ (S по аналогии с L представляет собой максимально возможное M_s , где $M_s = \sum m_s$) и указывают с помощью **индекса вверху слева от символа терма**.

Мультиплетность отвечает за число возможных проекций S на направление магнитного поля, т.е. если $S = 1$, мультиплетность три говорит о

том, что $M_s = 1, 0, -1$ (т. е. z -компоненты спинового углового момента может быть направлена вдоль поля, перпендикулярно полю и против поля). Полная вырожденность терма определяется как $(2L+1)(2S+1)$. Расстановка $2L+1$ относится к орбитальной вырожденности и описывается M_L , принимающим значения $L, L-1, \dots, -L$.

Как упоминалось ранее, случай d^l описывается символом 2D . Он десятикратно вырожден, причем пятикратная орбитальная вырожденность соответствует $M_L 2, 1, 0, -1$ и -2 . В d^l -ионе терм основного состояния 2D обусловлен только $3d$ -орбиталями. Заполненные подоболочки не дают никакого вклада в L или S , поскольку суммы значений m_s и m_l равны нулю.

5.2. Расщепление энергетических уровней межэлектронными взаимодействиями (на примере d^2 -конфигурации).

Рассмотрим d^2 -конфигурацию. В этом случае возможны 45 способов размещения двух электронов с $m_s=\pm 1/2$ на пяти d -орбиталях. С учетом описанных выше правил заполнения орбиталей, получаем $L=3$ и $S=1$, что

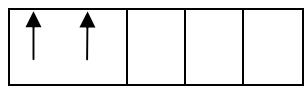


Рис. 5.3. Клеточная диаграмма для основного состояния 3F для конфигурации d^2

соответствует терму 3F основного состояния, который в отсутствии спин-орбитального взаимодействия 21 раз вырожден (3×7). Другие 24 микросостояния составляют высокоэнергетические (возбужденные) состояния, то есть те, в которых электрон-электронное отталкивание характеризуется большей величиной.

Построим таблицу для d^2 -конфигурации .

Чтобы не нарушать последовательности изложения, начнем строить со строки $M_L = 4$. Это значение M_L можно получить только при наличии двух электронов на орбитали с $m_s=2$, т. е. только если спины спарены.

Табл. 5.1.

Микросостояния d^2 иона с положительными значениями M_L

M_s	+1 ($\uparrow\uparrow$)	0 ($\uparrow\downarrow$)	-1 ($\downarrow\downarrow$)
M_L			
4		2^+2^-	
3	(2^+1^+)	2^+1^- (2^-1^+)	(2^-1^-)
2	(2^+0^+)	2^+0^- (2^-0^+) 1^+1^-	(2^-0^-)
1	$(2^+ - 1^+)$ $[1^+0^+]$	$2^+ - 1^-$ ($2^- - 1^+$) 1^+0^- [1^-0^+]	$(2^- - 1^-)[1^-0^-]$
0	$(2^+ - 2^+)[1^+ - 1^+]$	$2^+ - 2^-$ ($2^- - 2^+$) $1^+ - 1^-$ [$1^- - 1^+$] 0^-0^+	$(2^- - 2^-)[1^- - 1^-]$

Результирующее микросостояние обозначается как $2^+ 2^-$ и помещается в столбец с $M_s = 0$. Аналогичным образом для $M_L = 3$, возможны микросостояния $2^+1^+, 2^+1^-, 2^-1^+$ и 2^-0^- , соответствующие значениям $M_s + 1, 0$, и -1 . То же самое можно проделать для M_L , равного 2, 1 и 0. Микросостояния, соответствующие отрицательным значениям M_L , в таблице не показаны. Их получают, умножая значения M_L для положительных микросостояний M_L на -1 ; например, для $M_L=-3$ возможны следующие микросостояния: -2^+-1^+ , -2^+-1^- , -2^-1^+ и -2^-1^- .

Обратите внимание, что, например, микросостояния 2^+1^- и 1^-2^+ эквивалентны, поскольку порядок, в котором мы записываем электроны, не имеет значения, однако эти микросостояния отличаются от микросостояния 2^-1^+ , так как в последнем электрон с $m_l = 2$ уже не имеет $m_s = + \frac{1}{2}$. Высшему значению $M_L (L)$ должен соответствовать терм или состояние 1G , и его компонентами M_L являются 4, 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3, -4. При этом S должно быть=0 (в таблице 5.1 обведено в квадратики).

Перейдем к следующему высокому значению L , а именно $L=3$. Его компонентами M_L являются 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3. Можно установить, что компонен-

там $M_s = +1, 0$ и -1 должен соответствовать терм 3F . Этот терм вырожден, как мы уже говорили, 21 раз; 12 микросостояний с неотрицательными значениями M_L , приписанными ему, заключены в табл. 5.1 в скобки.

Далее перейдем к состоянию с $L = 2$, которое должно быть синглетом (то есть $S = 0$). Микросостояния, отнесенные к терму 1D , обведены кружком.

Далее мы заключаем в квадратные скобки те же микросостояния терма 3P . Последний терм — это 1S .

Каждый из этих термов представляет собой вырожденный набор состояний, и каждый терм отличается по энергии от любого другого.

В результате электрон-электронных взаимодействий в d^2 -ионе минимальную энергию имеет состояние, которое описывается термом 3F , (основное состояние).

Расположим основное и возбужденные состояния в порядке возрастания энергий (рис. 5.4).

Используя операции, аналогичные приведенным в табл. 5.1, можно определить термы, обусловленные различными d^n -ионами. Результаты для n от 1 до 9 представлены в табл. 5.2 .

**Электронные взаимодействия отсутствуют
(5 вырожденных d -орбиталей)**
(45)

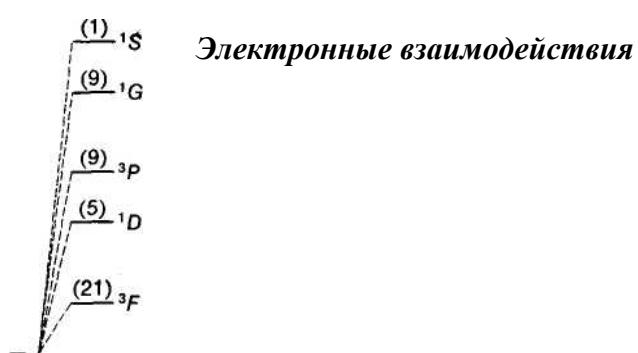


Рис. 5.4. Термы, обусловленные электрон-электронными взаимодействиями в газообразном d^2 -ионе. Цифра в скобках указывает вырождение каждого уровня (без учета спин-орбитального взаимодействия)

Табл. 5.2.

Свободные термы для различных d^n -ионов

n	Термы
$d^1 \quad d^9$	2D
$d^2 \quad d^8$	$^3F \ ^1D \ ^3P \ ^1G \ ^1S$
$d^3 \quad d^7$	$^4F \ ^4P \ ^2H \ ^2G \ ^2F \ ^2D \ ^2P$
$d^4 \quad d^6$	$^5D \ ^3H \ ^3G \ ^3F \ ^3D \ ^3P \ ^3I \ ^1G \ ^1F \ ^1D \ ^1S$
d^5	$^6S \ ^4G \ ^4F \ ^4D \ ^4P \ ^2I \ ^2H \ ^2G \ ^2F \ ^2D \ ^2P \ ^2S$

Во многих случаях конфигурацию d^9 можно рассматривать как эквивалентную d^1 , если исходить из вырожденных состояний, обусловленных положительной дыркой, имеющейся в d^9 -конфигурации. Можно представить d^9 как d^{10} с позитроном, способным аннигилировать с любым из десяти электронов. Эта концепция носит название **формализма дырок**. По тем же самым соображениям возникают следующие эквиваленты:

$$\begin{aligned}d^2 &\sim d^8 \\d^3 &\sim d^7 \\d^4 &\sim d^6\end{aligned}$$

5.3. Расщепление энергетических уровней спин-орбитальным взаимодействием

Спин-орбитальное взаимодействие, как следует из самого названия, это взаимодействие магнитного диполя электронного спинового момента с орбитальным моментом. Происхождение спин-орбитального взаимодействия связано с тем фактом, что спиновый магнитный момент электрона находится в магнитном поле, которое обусловлено его собственным орбитальным движением и взаимодействует с ним.

Изменение величины спин-орбитального взаимодействия в различных электронных конфигурациях также приводит к расщеплению термов. При рассмотрении этого эффекта широко используются две схемы: так называемая схема взаимодействия Рассела—Саундерса, или схема $L-S$ -взаимодействия, и

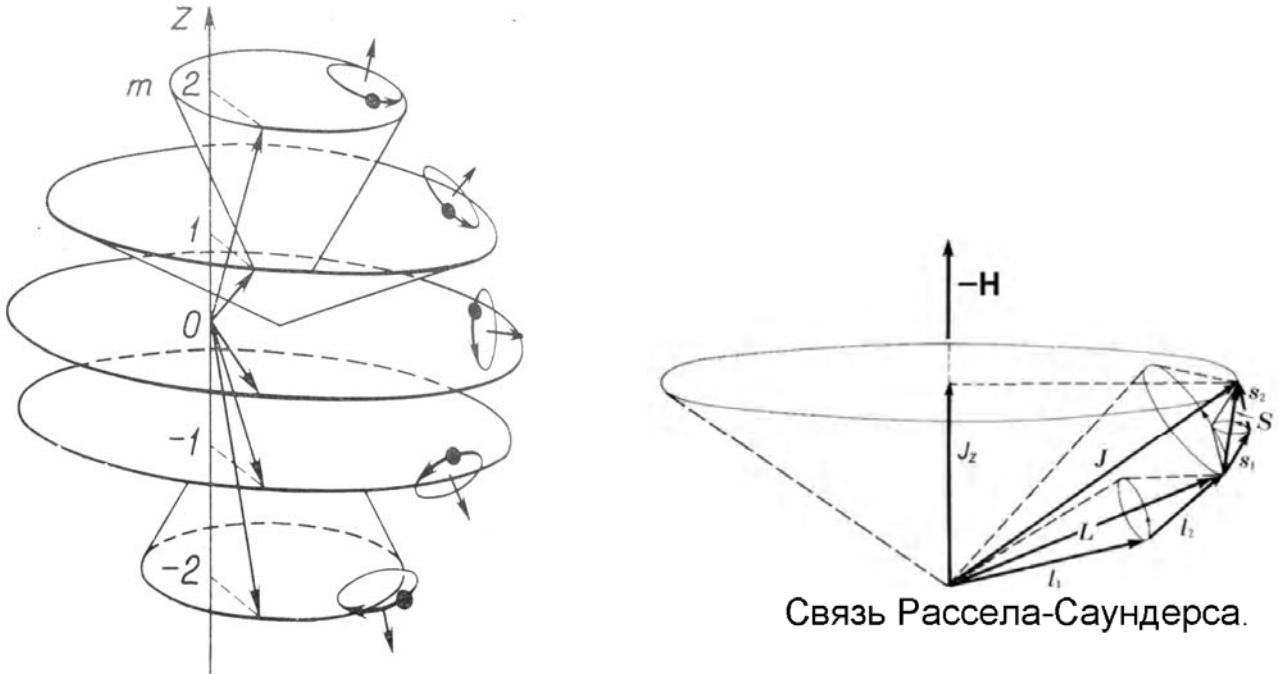


Рис. 5.5. Пространственная ориентация орбитальных и спиновых составляющих магнитного момента для $l=2$ (слева); Схема спин-орбитального взаимодействия Рассела-Саундерса (справа)

схема $j-j$ -взаимодействия. Выбор той или иной схемы зависит от того насколько велики энергетические расщепления термов, обусловленные спин-орбитальным взаимодействием, по сравнению с расщеплениями, вызванными электрон-электронными взаимодействиями. Если электрон-электронные взаимодействия относительно велики, пользуются первой схемой. В этом случае мы по существу рассматриваем спин-орбитальное взаимодействие в качестве возмущения энергий отдельных термов.

Схема $j-j$ -взаимодействия применяется в том случае, когда результатом спин-орбитального взаимодействия являются большие по величине расщепления, а электрон-электронные взаимодействия достаточно малы, чтобы их рассматривать как возмущение спин-орбитальных уровней. Согласно $j-j$ -схеме, спиновый угловой момент отдельного электрона взаимодействует с орбитальным моментом с образованием суммарного вектора у момента этого электрона j . Отдельные j суммируются и дают J полного углового момента атома.

$L-S$ -схема взаимодействия применима к ионам большинства переходных элементов первого ряда, поэтому мы подробно рассматриваем именно эту схему. Раньше при обсуждении термов, когда мы по отдельности сумми-

ровали значения M_L и M_s мы основывались именно на схеме Рассела - Саундерса.

В схеме Рассела-Саундерса индивидуальные орбитальные угловые моменты электронов m_l взаимодействуют с образованием суммарного углового момента (L). Взаимодействие спиновых моментов дает S . Результирующий угловой момент, включающий спин-орбитальное взаимодействие, обозначается J , а соответствующее квантовое число J может принимать все последовательные целочисленные значения в интервале абсолютных величин от $L - S$ до $L + S$. Если подоболочки, например d -орбитали, заполнены менее чем наполовину, то состоянию с низшей энергией (терму основного состояния) соответствует минимальное значение J .

В том случае, когда подоболочка заполнена более чем наполовину состоянию низшей энергии сопоставляется максимальное значение J . Если оболочка заполнена наполовину, существует только одно значение J , поскольку $L = 0$.

Чтобы все сказанное выше стало более понятным, разберем несколько примеров. Клеточная диаграмма основного состояния атома углерода имеет следующий вид:

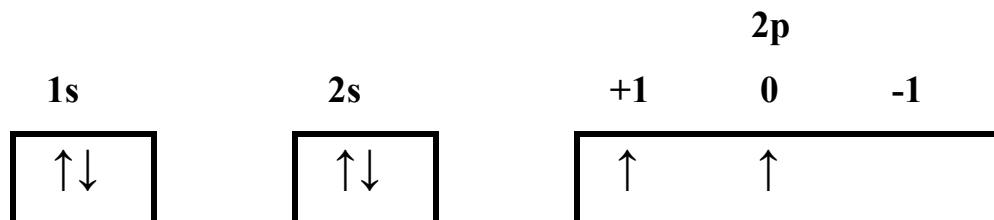


Рис. 5.6. Клеточная диаграмма основного состояния атома углерода

Квантовое число L , получаемое путем сложения m_l всех электронов, находящихся на незаполненных орбиталях, для углерода равно единице: $L=+1+0=1$. Квантовое число S , сумма спиновых квантовых чисел ($m_s = \pm 1/2$) всех неспаренных электронов, для углерода также равно единице: $S=1/2+1/2=1$. Спиновая мультиплетность равна трем, и терм основного состояния обозначается как 3P . Значения J , определяемые как $|L - S|, \dots, |L + S|$, соответственно равны $|L - S| = 1 - 1 = 0$, $|L + S| = 1 + 1 = 2$, поэтому $J = 0, 1$ и 2 (единица — единственное целое число, необходимое для завершения серии).

Рассматриваемая подоболочка заполнена менее чем наполовину, поэтому состояние с минимальным значением J имеет низшую энергию.

Основное состояние углерода записывается как 3P_0 , где нижний индекс 0 относится к величине J .

Клеточная диаграмма основного состояния V^{3+} записывается как:

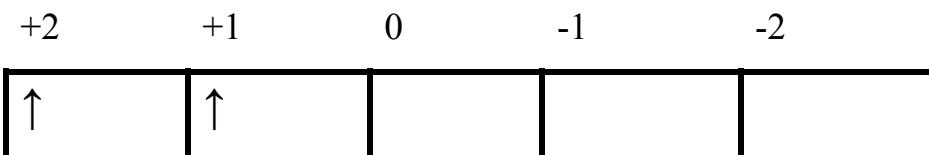


Рис. 5.7. Клеточная диаграмма основного состояния иона ванадия V^{3+}

Терм: 3F_2 ($L = 3, S = 1, J = 4, 3, 2$).

Возбужденное состояние для этой частицы демонстрирует следующая клеточная диаграмма:

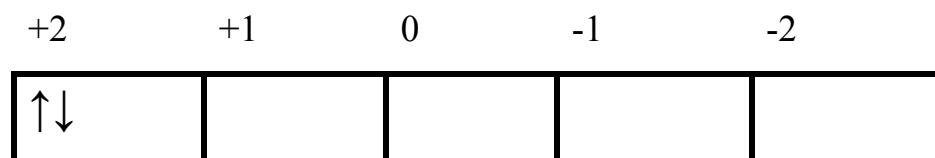


Рис. 5.8. Клеточная диаграмма возбужденного состояния иона ванадия V^{3+}

Это микросостояние входит в терм 1G_4 ($L = 4, S = 0, J = 4$).

Каждый может установить следующие термы основных состояний элементов, которые приведены в скобках: 3P_2 (S), ${}^2P_{3/2}$ (Cl), 3F_2 (Ti), 7S_3 (Cr), 3F_4 (Ni), 3P_0 (Si), ${}^4S_{3/2}$ (As) и ${}^4I_{9/2}$ (Pr).

5.4. Энергия спин-орбитального взаимодействия

Энергию спин-орбитального взаимодействия обычно описывают двумя параметрами: ξ и λ .

Параметр ξ - одноэлектронная константа спин-орбитального взаимодействия, которая описывает энергию спин-орбитального взаимодействия единственного электрона. Она является мерой силы взаимодействия спинового и орбитального углового моментов единственного электрона в данном микросо-

стоянии и, таким образом, характеризует свойство микросостояния, а не терма. Параметр ξ , определяется как

$$\xi = \frac{Z_{\text{eff}} e^2}{2m^2 c^2} \langle r^{-3} \rangle \quad (5.1),$$

где $\langle r^{-3} \rangle$ — средняя величина r^{-3} , m — масса электрона, c — скорость света, а Z_{eff} — эффективный заряд ядра.

Параметр λ используется для описания соответствующего свойства терма. Величины λ и ξ связаны соотношением

$$\lambda = \pm \xi / 2S \quad (5.2).$$

Параметр ξ — положительная величина. Если оболочка заполнена менее чем наполовину, знак λ положителен, если она заполнена более чем наполовину, знак λ отрицателен. Он имеет смысл, если мы пользуемся положительными дырками, из-за которых для конфигураций с более чем наполовину заполненными оболочками необходимо изменить знак выражения (5.1). Итак, для оболочки, которая заполнена менее чем наполовину, низшее значение J соответствует низшей энергии и положительному значению λ .

Спин-орбитальное взаимодействие вызывает расщепление термов на **мультиплеты**. Вклад спин-орбитального взаимодействия в энергию любого уровня выражается как

$$1/2 \lambda [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \quad (5.3).$$

Разность энергий двух соседних состояний терма, возникших из-за спин-орбитального взаимодействия, определяется выражением:

$$\Delta E_{J,J+1} = \lambda (J+1) \quad (5.4).$$

Например, разность энергий состояний терма с $J = 3$ и $J = 4$ равна 4λ .

В $L-S$ -схеме спин-орбитальное взаимодействие происходит таким образом, что центр тяжести энергии терма сохраняется, т.е. средняя энергия остается той же самой.

Обратимся вновь к примеру системы с двумя электронами (табл. 5.3).

Табл. 5.3.

Расщепление d^2 -конфигурации под действием спин-орбитального взаимодействия.

Терм	Клеточная диаграмма	L	M_S	J	Спин-орбитальное расщепление
					$1/2 \lambda [J(J + 1) - L(L + 1) - S(S + 1)]$
3F_2		3	1	4 3 2	$1/2 \lambda [4(4 + 1) - 3(3 + 1) - 1(1 + 1)] = 3\lambda$ $1/2 \lambda [3(3 + 1) - 3(3 + 1) - 1(1 + 1)] = -\lambda$ $1/2 \lambda [2(2 + 1) - 3(3 + 1) - 1(1 + 1)] = -3\lambda$
1D_2		2	0	2	
3P_0		1	1	2 1 0	$1/2 \lambda [2(2 + 1) - 1(1 + 1) - 1(1 + 1)] = \lambda$ $1/2 \lambda [1(1 + 1) - 1(1 + 1) - 1(1 + 1)] = -\lambda$ $1/2 \lambda [0(0 + 1) - 1(1 + 1) - 1(1 + 1)] = -2\lambda$
1G_4		4	0	4	
1S_0		0	0	0	

Основное состояние для d^2 -системы, 3F , характеризуется значениями J , равными 4, 3 и 2, причем 2 относится к наименьшей энергии, поскольку оболочка заполнена менее чем наполовину. Полное обозначение терма основного состояния - 3F_2 . Для возбужденного состояния 1D возможно лишь $J=2$. Возбуждение

жденное состояние 3P характеризуется $J = 0, 1, 2$, в то время как 1G характеризуется только $J = 4$, а 1S — только $J = 0$.

Теперь, используя уравнение (5.3), можно рассчитать вклад спин-орбитального взаимодействия в энергии всех состояний J . Для основного уровня 3F , где $J = 2$, мы получаем $1/2 \lambda [2(2+1) - 3(3+1) - 1(1+1)] = -4\lambda$. Результаты расчетов приведены на рис. 5.9.

Спин-орбитальное взаимодействие снимает не все вырождение, и оставшееся вырождение, соответствующее целочисленным значениям M_J от J до $-J$, указано в скобках над каждым уровнем. Отметим, что уравнение (5.4) выполняется, и центр тяжести сохраняется. Например, в терме 3P умножение вырождения на изменение энергии дает $5\lambda - 3\lambda - (1)(2)\lambda = 0$. Вырождение индивидуальных состояний J устраняется магнитным полем (рис.5.9).

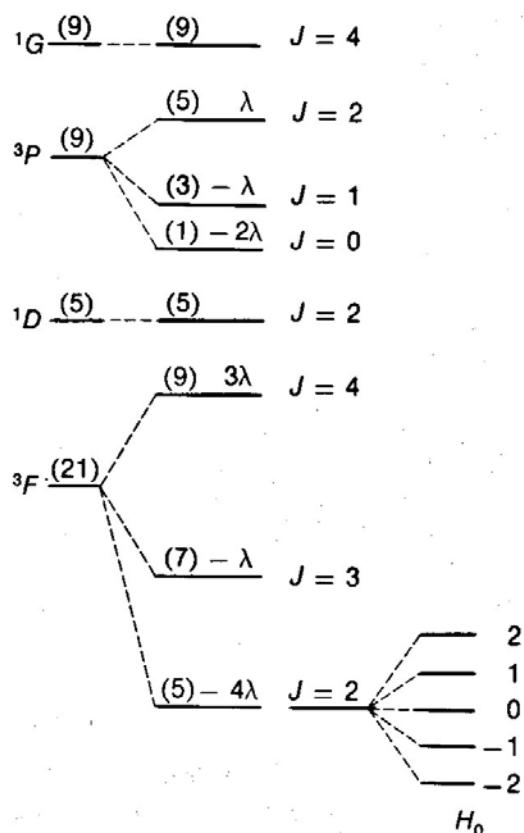


Рис. 5.9. Расщепление d^2 -конфигурации под действием спин-орбитального взаимодействия. Справа показано расщепление состояния 3F_2 магнитным полем

5.5. Расщепление энергетических уровней кристаллическим полем

При рассмотрении эффектов электрон-электронных и спин-орбитальных взаимодействий мы не принимали в учет то, что атомы (ионы) входят в состав

соединений и находится в определенном кристаллическом окружении. Кристаллическим окружением иона металла, являющегося в данном случае парамагнитным центром, обусловлено дополнительное расщепление энергетических уровней. Оно называется *расщеплением в нулевом поле*, поскольку происходит в отсутствие внешнего магнитного поля.

Расщепление в нулевом поле — одна из центральных проблем теории магнетизма. Расщепление в нулевом поле часто вызывает отклонения от закона Кюри, магнитную анизотропию одиночного иона. Оно является также одним из источников неколлинеарности или слабого ферромагнетизма.

5.5.1. Представления теории кристаллического поля

В координационном соединении ион металла находится в окружении лигандов. В грубом приближении их влияние на ион металла можно учесть, полагая, что каждый лиганд представляет собой отрицательный точечный заряд. Это приближение положено в основу метода оценки влияния окружения на электронное строение центрального иона, называемого теорией кристаллического поля.

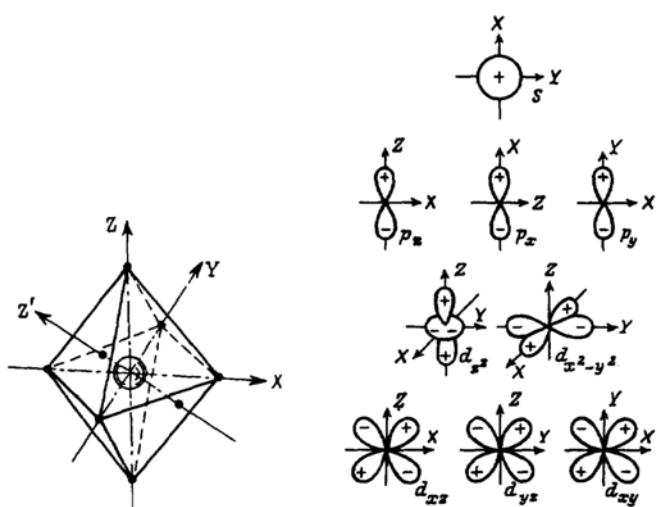


Рис. 5.10. Октаэдрически координированный комплексный ион и угловое распределение однозарядовых *s*, *p* и *d*-функций.

В большинстве соединений переходных металлов ион находится в центре октаэдра, в вершинах которого расположены лиганды (рис. 5.10). На эту основную структуру очень часто накладываются искажения: тетрагональное, ромбическое, тригональное. При тетрагональном искажении лиганды, расположенные на оси *z*, могут быть ближе к металлу или дальше от него, чем четыре лиганда в

плоскости XY при ромбическом — к тетрагональному искажению добавляется смещение атомов, лежащих на оси X или Y ; при тригональном искажении лиганды в двух треугольных гранях, перпендикулярных оси третьего порядка (на рис. 5.10 — обозначена Z'), могут сместиться по направлению к металлу или, наоборот, от него. Замещения лигандов в определенных положениях также можно рассматривать как соответствующие искажения.

В рамках теории кристаллического поля причиной расщепления энергетических уровней иона металла в комплексе полагают отталкивание между отрицательно заряженными лигандами и электронами центрального иона, одноЭлектронные волновые функции которых по-разному ориентированы относительно лигандов.

Рассмотрим простейший пример одного d -электрона в кристаллическом поле, например ион Ti^{3+} (конфигурация $3d^1$). В газообразном состоянии одним d -электроном с равной вероятностью могут быть заняты все пять d -орбиталей, поскольку они имеют одинаковые энергии. Поместим ион в октаэдрическое окружение. Легко видеть, что максимумы электронной плотности орбиталей d_{xy} , d_{xz} и d_{zy} направлены между лигандами, а орбиталей $d_{x^2-y^2}$ и d_Z^2 — на лиганды. Поэтому электроны на орбиталях $d_{x^2-y^2}$ и d_Z^2 будут сильнее отталкиваться от лигандов и энергии этих орбиталей будут выше, чем d_{xy} , d_{xz} и d_{zy} .

Как легко убедиться с помощью рис. 5.10, в правильном октаэдре все три орбитали d_{xy} , d_{xz} и d_{zy} совершенно одинаково расположены относительно четырех лигандов в плоскости xy (и двух — на оси, перпендикулярной этой плоскости. Поэтому электроны на этих орбиталях должны совершенно одинаково отталкиваться от лигандов. Отсюда следует, что в октаэдре эти орбитали имеют одинаковые энергии, т. е. вырождены. Орбитали $d_{x^2-y^2}$ и d_Z^2 также вырождены. (Это не очевидно; однако следует иметь в виду большую вытянутость орбитали d_Z^2 вдоль оси Z , чем орбитали $d_{x^2-y^2}$ вдоль осей X и Y). Расщепление между d -орбиталями в октаэдрическом поле принято обозначать $10Dq$ (рис. 5.11).

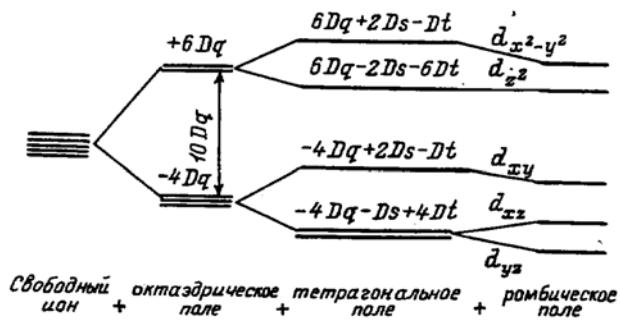


Рис. 5.11. Расщепление d -орбиталей в полях различной симметрии

На таком же качественном уровне легко представить, что произойдет при искажениях октаэдра. Рассмотрим, например, растяжение октаэдра вдоль оси (тетрагональное искажение). Ясно, что при удалении лигандов, расположенных на оси X , электростатическое отталкивание электронов от них уменьшается. Особенно сильным этот эффект будет для электронов на орбиталях, имеющих компоненты вдоль оси Z : d_{xy} , d_{xz} и d_{zy} .

Если теперь растянуть октаэдр с тетрагональным искажением, скажем, вдоль оси Y , то произойдет относительное понижение энергии орбиталей, имеющих компоненты вдоль этой оси - $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} , и d_{zy} . Таким образом, при ромбическом искажении все пять орбиталей расщепляются. На рис. 5.11 представлена схема расщеплений d -орбиталей при последовательном искажении октаэдра и приведены энергии орбиталей, выраженные через параметры кристаллического поля.

5.5.2. Представления теории молекулярных орбиталей

Как известно, расщепление уровней, в том числе и d -орбиталей, в комплексных соединениях возникает не под действием чисто электростатического отталкивания, а обусловлено образованием связи между металлом и лигандами. Поэтому рассмотренная схема является только качественной, однако она согласуется с экспериментальными данными, как по относительному расположению уровней, так и по степени их вырождения. Физически обоснованное описание расщепления уровней в комплексах достигается в рамках современных представлений о химической связи, базирующихся на теории молекулярных орбиталей. Согласно этой теории, орбитали лигандов комплекса образуют связи с

орбиталями центрального иона, в том числе и с его d -орбиталями. Для простоты при рассмотрении иона металла ограничимся только его d -орбиталями. Как легко убедиться с помощью рис., связи d -орбитали металла - орбитали лигандов неравноценны даже в комплексах с симметрией правильного октаэдра.

В самом деле, максимумы электронной плотности орбиталей $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} направлены на лиганды, поэтому их перекрывания с соответствующими p -орбиталями лигандов будут достаточно большими, а связи — прочными. Для орбиталей d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} наблюдается лишь боковое перекрывание с орбиталями лигандов, поэтому такие связи слабее. Напомним, что связи первого типа называются σ -связями, второго типа π -связями.

Молекулярные орбитали с меньшими энергиями называются связывающими, так как их заселение электронами энергетически выгоднее, чем заселение атомных орбиталей. Благодаря этому достигается стабильность комплекса. Эти орбитали локализованы в основном на лигандах. В теории кристаллического поля они считаются чисто лигандными. Линейные комбинации атомных орбиталей металла и лигандов с другим знаком и большей энергией называются разрыхляющими. Они имеют в основном характер орбиталей металла и в теории кристаллического поля считаются принадлежащими иону металла.

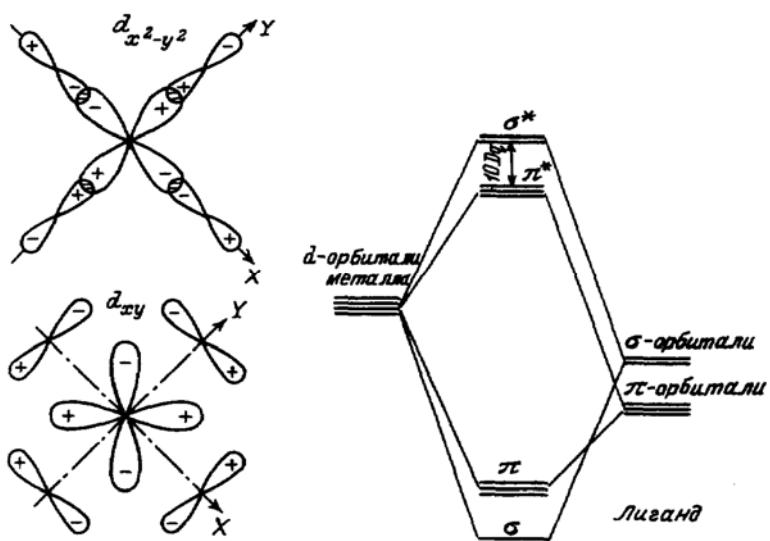


Рис. 5.12. Схема σ -и π -перекрывания металл-лиганд и схема образования σ -и π -связей в октаэдрическом комплексе

Схема образования молекулярных орбиталей условно представлена на рис. 5.12 с учетом неодинаковой прочности σ -и π -связей. Видно, что большая

прочность σ -связей приводит к большей энергии молекулярных орбиталей σ^* , чем π^* . Поскольку первые имеют в основном характер орбиталей металла $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} , а вторые d_{xy} , d_{xz} и d_{zy} , то $Dq>0$. Таким образом, экспериментально полученные знаки расщеплений d-орбиталей объясняются химической связью.

В случае многоэлектронных конфигураций влияние поля лигандов также приводит к расщеплению состояний, которые в свободном атоме были вырождены. Однако вследствие взаимодействия электронов между собой картина расщеплений может быть очень сложной и существенно зависеть от отношения величин энергии межэлектронного отталкивания, взаимодействия с лигандами и спин-орбитального взаимодействия.

Многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют, что влияние кристаллического поля можно свести к трем характерным случаям:

- 1) кристаллическое поле слабее межэлектронного отталкивания и спин-орбитального взаимодействия;
- 2) кристаллическое поле сильнее спин-орбитального взаимодействия, но слабее межэлектронного отталкивания,
- 3) кристаллическое поле сильнее и спин-орбитального взаимодействия, и межэлектронного отталкивания.

Первый случай встречается только для f -элементов. Второй и третий случаи, реализующиеся для соединений переходных d -элементов, называются случаями слабого и сильного поля соответственно.

5.5.3. Теоретико-групповые представления

Для описания эффектов, вызванных кристаллическим полем, широко используется теория симметрии и ее математический аппарат - теория групп. В теории групп показано, что состояние свободного атома с $l=2$ в октаэдрическом поле (принятое обозначение O_h) распадается на трехкратно-вырожденный уровень t_{2g} (это орбитали d_{xy} , d_{xz} и d_{zy}) и двухкратно-вырожденный уровень e_g (орбитали $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2}). Более того, любой D -терм ($L=2$) многоэлектронного атома в октаэдре должен расщепляться на уровни T_{2g} , и E_g . Различие в положении ли-

гандов относительно направлений максимумов электронной плоскости d -орбиталей приводит к обращенному порядку d -орбиталей в тетраэдре. Величина расщепления $10Dq$ в случае тетраэдра значительно меньше, так как меньше число лигандов и они ориентированы относительно максимумов электронной плотности t_2 и e -орбиталей менее характерным образом.

В табл. 5.4 показан характер расщепления всех термов многоэлектронных атомов в тетраэдрических (T_d) и в октаэдрических комплексах (O_h). Поскольку симметрии групп T_d и O_h близко связаны с симметрией куба, их иногда называют кубическими.

Табл. 5. 4.

Преобразование волновых функций с данными L или J

L или J	O_h	T_d
0	A_{1g}	A_1
1	T_{1u}	T_2
	E_g	E
2	T_{2g}	T_2
	A_{2u}	A_1
3	T_{1u}	T_2
	T_{2u}	T_1
	A_{1g}	A_1
	E_g	E
4	T_{1g}	T_1
	T_{2g}	T_2
	E_u	E
5	T_{1u}	T_2
	T_{1u}	T_2
	T_{2u}	T_1

Нижние индексы «g» и «u» определяются природой атомных орбиталей. Если L- четное (gerade) используется индекс «g». При нечетном L (ungerade)- «u».

Невырожденные состояния в теории групп обозначают буквами A и B, двукратно-вырожденные - E, трехкратно-вырожденные - T.

В случае слабого поля расщепление между термами свободного иона существенно превышает расщепления, вызванные кристаллическим полем, поэтому влияние поля лигандов рассматривают как возмущение, и сохраняется распределение уровней энергии в соответствии с полным моментом. Однако их наглядное представление затруднено, поэтому обращаются к теоретико-групповому анализу.

Согласно теоретико-групповым представлениям, основные термы d -ионов в **слабом** кубическом поле расщепляются так, как это показано на рис. 5.13.

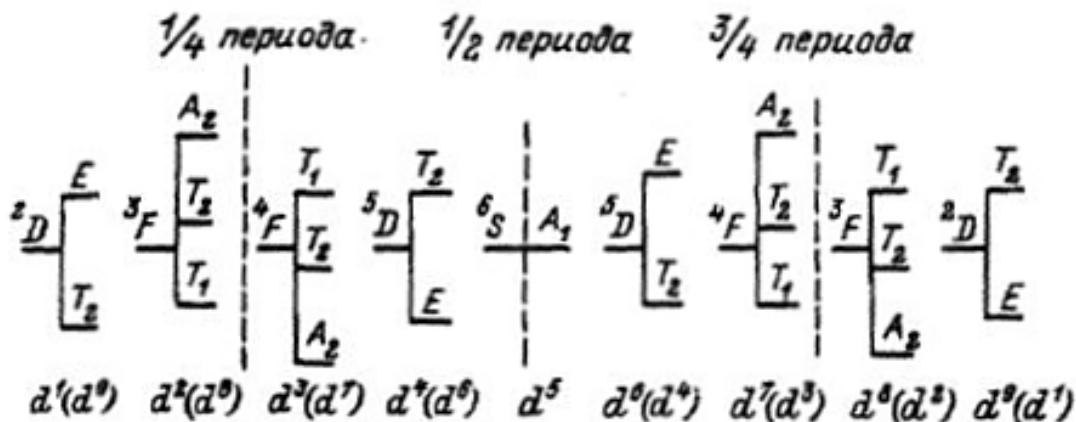


Рис. 5.13. Схема расщеплений основных термов d -ионов в октаэдрическом и тетраэдрическом (конфигурация в скобках) полях. Индексы и g опущены для удобства.

В случае **сильного поля**, наоборот: главную роль играет распределение электронов по расщепленным одноэлектронным кристаллическим полем d -орбиталям. Получившиеся электронные конфигурации расщепляются межэлектронными взаимодействиями на термы. В табл. 5.5 приведены конфигурации и термы основного состояния для окта- и тетра- комплексов. Основное отличие тетраэдрических систем от октаэдрических – изменение знака кристаллического поля. Поэтому схемы расщепления d^n конфигураций совпадают, но порядок $(t_2)^k(e)^l$ – конфигураций обратный.

Из сравнения табл. 5.5 и рис. 5.13 следует, что основные состояния конфигураций d^n с $n=1, 2, 3, 8, 9$ совпадают. Отличия появляются при $n=4, 5, 6, 7$ и вызваны переходом электронов с e - орбиталей на t_2 – орбитали при усилении кристаллического поля. Этот переход сопровождается уменьшением спинов,

поэтому комплексы, в которых реализуется сильное поле, называются низко-спиновыми . Подробнее этот вопрос будет рассмотрен далее в разделе 5.6.5.

Табл. 5.5.

Электронные конфигурации и термы основного состояния для окта - и тетра - комплексов в сильном кристаллическом поле

Число d-электронов	O_h		T_d	
	Электронная конфигурация	Основной терм	Электронная конфигурация	Основной терм
1	(t_{2g})	$^2T_{2g}$	e	2E
2	$(t_{2g})^2$	$^3T_{1g}$	$(e)^2$	3A_2
3	$(t_{2g})^3$	$^4A_{2g}$	$(e)^3$	2E
4	$(t_{2g})^4$	$^3T_{1g}$	$(e)^4$	1A_1
5	$(t_{2g})^4$	$^2T_{2g}$	$(e)^4 t_2$	2T_2
6	$(t_{2g})^6$	$^1A_{1g}$	$(e)^4 (t_2)^2$	3T_1
7	$(t_{2g})^6 (e_g)$	2E_g	$(e)^4 (t_2)^3$	4A_2
8	$(t_{2g})^6 (e_g)^2$	$^3A_{2g}$	$(e)^4 (t_2)^4$	3T_1
9	$(t_{2g})^6 (e_g)^3$	2E_g	$(e)^4 (t_2)^5$	2T_2
10	$(t_{2g})^6 (e_g)^4$	$^1A_{1g}$	$(e)^4 (t_2)^6$	1A_1

Диаграммы, отражающие зависимость положения энергетических уров-

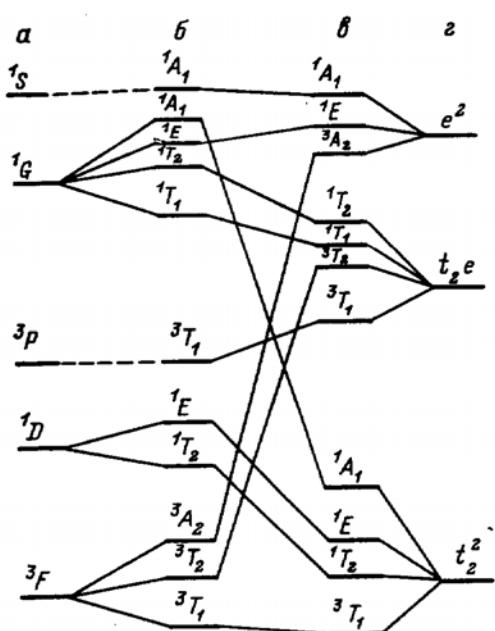


Рис. 5.14. Корреляционная диаграмма для конфигурации d^2 в октаэдре:
а – свободный ион, б – термы слабого поля, в – термы сильного поля,
г – конфигурация сильного поля

ней от соотношения параметров межэлектронного отталкивания и кристаллического поля, называются диаграммами Танабе-Сугано. Более схематично переход от случая слабого поля к случаю сильного поля отражен на корреляционных диаграммах. Пример для конфигурации d^2 показан на рис. 5.14. В левой его части представлены термы свободного иона и их расщепление в слабом поле, а в правой – термы сильного поля, возникающие в результате конфигураций сильного поля.

5.5.4. Влияние расщепления в нулевом поле на магнитный момент

Рассмотрим простой пример, показывающий, как величина магнитного момента зависит от расщепления в нулевом поле. Возьмем систему с $S = 3/2$ и $L = 0$, когда спин-орбитального взаимодействия нет. Диаграмма энергетических уровней, иллюстрирующая расщепление в нулевом поле, изображена на рис.



Рис. 5. 15. Диаграмма энергетических уровней, расщепленных в нулевом поле, для системы с $S = 3/2$ и $L = 0$

5.15. Состояние свободного иона с $S = 3/2$ показано в центре. Слева показано расщепление состояний свободного иона магнитным полем H_z . Энергия каждого из четырех уровней (она называется зеемановской энергией) составляет $E = m_s g \mu_B H_z$, где m_s принимает значения $m_s = \pm 1/2, \pm 3/2$.

В аксиальном кристаллическом поле четырехкратное вырождение частично снимается еще до влияния внешнего магнитного поля, состояния с $m_s = \pm 3/2$ отделены от состояний с $m_s = \pm 1/2$ на величину $2D$ (в единицах энергии). Заселенность этих уровней, а следовательно и магнитный момент системы зависит от отношения параметра расщепления D к энергии $k_B T$.

Величина и знак параметра D сильно зависят, как мы видели, от структуры соединения. В рассматриваемом случае $D > 0$; при $D < 0$ уровни с $m_s = \pm 3/2$ отвечают минимуму энергии. Для Cr(Ш) это расщепление обычно менее одного

кельвина (т. е. составляет несколько десятых обратного сантиметра); величина расщепления в нулевом поле этого же состояния для тетраэдрического Co(II) составляет 10-15 К.

Еще один, на этот раз, конкретный пример, показывающий влияние кристаллического поля на магнитные свойства координационного соединения.

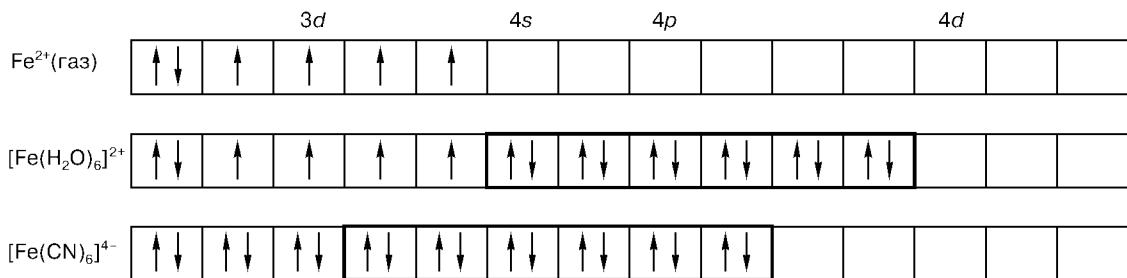


Рис. 5.16. Электронное строение внешне – и внутриорбитальных комплексов железа

Координационные соединения образуются, как правило, за счет донорно-акцепторной связи, то есть неподеленные пары электронов лигандов занимают вакантные места на орбиталях центрального атома.

Возможны два случая:

1. Случай sp^3d^2 -гибридизации - в образовании гибридных орбиталей принимают участие шесть валентных орбиталей центрального атома. Расположенные ниже по энергии внутренние d-орбитали заняты собственными электронами иона металла. В данном случае роль кристаллического поля практически не проявляется. Количество неспаренных электронов и магнитный момент ионов-комплексообразователей остается таким же, как и у свободного иона в газовой фазе. Восприимчивость аквакомплексов железа(II) подчиняется закону Кюри, т.е. уменьшаться с повышением температуры. Такая ситуация характерна для аквакомплексов переходных металлов, например железа(II) (рис.5.16).

2. Случай d^2sp^3 - гибридизации. Лиганды сильного поля, образующие прочные связи с ионом металла, например, цианид-ионы в комплексном гексацианоферрате(II) (рис. 5.16) вынуждают собственные электроны иона металла спариться и освободить внутренние d-орбитали, которые занимаются неподеленными электронами лигандов.

ленными парами электронов. Число неспаренных электронов в таком комплексе равно нулю и магнитная восприимчивость не зависит от температуры.

Первый тип комплексов, обладающий высоким магнитным моментом, называется **внешнеорбитальным комплексом**, а второй тип с пониженным магнитным моментом - **внутриорбитальным комплексом**. Различие, приводящее к изменению числа неспаренных электронов в комплексе, которое приводит к изменению магнитных моментов внешне- и внутриорбитальных комплексов, вызвано энергетической неравноценностью соответствующих d-орбиталей ($10Dq$).

По способности образовывать внутриорбитальные комплексы все лиганды можно расположить в ряд, который называется спектрохимическим рядом лигандов:



Следует заметить, что характер расщепления энергетических уровней в поле лигандов очень чувствителен к тонким деталям строения координационного соединения. В соответствии с этим магнитные свойства также заметным образом зависят от изменения типа координации, замены одного лиганда на другой и т. д. Именно эта особенность выдвинула магнетохимию в ряд наиболее эффективных методов исследования электронного строения комплексных соединений переходных элементов.

5.6. Уравнение Ван-Флека

Мы рассмотрели факторы, вызывающие расщепление в нулевом поле энергетических уровней электронов переходных металлов. Для учета влияния расщепления на магнитную восприимчивость, рассмотрим общий метод расчета этой восприимчивости.

Как известно из курса статистической термодинамики, общее выражение для намагниченности моля вещества, может быть записано в виде:

$$M=N \partial U / \partial H \quad (5.5),$$

где U - свободная энергия Гельмгольца
с другой стороны:

$$U=-kT \ln Z \quad (5.6),$$

Z – статистическая сумма, определяемая равенством:

$$Z = \sum_i e^{-E_i/kT} \quad (5.7),$$

здесь E_i - уровни энергии частиц, N - число Авогадро, k - константа Больцмана.

После подстановок в (5.6) получаем

$$\chi_a = \frac{M}{H} = \frac{N}{H} \frac{\sum_i \frac{\partial E_i}{\partial H} e^{-E_i/kT}}{\sum_i e^{-E_i/kT}} \quad (5.8).$$

Таким образом, для расчета восприимчивости необходимо знать положение энергетических уровней системы с учетом влияния на них внешнего магнитного поля.

Ван-Флек рассмотрел энергетические вклады орбиталей в зависимости от влияния магнитного поля (согласно квантовомеханической теории возмущений их можно разложить в ряд и суммировать.

Разложим энергию уровня E_i по степеням внешнего поля:

$$E_i = E_i^0 + H E_i^{(1)} + H^2 E_i^{(2)} + \dots \quad (5.9),$$

где по стандартной номенклатуре член, линейный по полю, называется зеемановским членом (коэффициентом зеемановского разложения) первого порядка, а член, квадратичный по полю, - зеемановским членом второго порядка и т.д. E_i^0 – энергия уровня в отсутствии поля, которая определяется спин-орбитальным взаимодействием, важным в описании химических связей:

$$E^{(0)} = \lambda LS \quad (5.10),$$

где λ — константа спин-орбитального взаимодействия.

Энергия первого порядка (взаимодействия магнитного момента неспаренного электрона ($\mu=g\beta S$) с магнитным полем H) равна

$$E^{(1)} = g\beta HS \quad (5.11),$$

где g — фактор Ланде, обычно равный двум для большинства соединений, β — магнетон Бора, равный $9.27 \cdot 10^{-21}$ эрг/Э (напомним, что энергия магнитных взаимодействий — это скалярное произведение векторов магнитных моментов и H).

Энергия второго порядка $E_i^{(2)}$ — энергетический вклад, который придется принять на веру, так как он зависит от тонких особенностей электронного строения и его сложно объяснить с точки зрения классической физики.

Проекция магнитного момента на направление поля определяется производной

$$\mu = -\partial E_n / \partial H = -E_i^{(1)} - 2HE_i^{(2)} \quad (5.12).$$

Первый член, E_n^0 , не дает никакого вклада в магнитный момент данного состояния, вклад второго члена не зависит от напряженности магнитного поля и только вклад третьего члена зависит от поля. Вклад члена второго порядка зависит от E_i - E_j . Этот вклад может быть очень велик, если возбужденное состояние близко по энергии к основному состоянию.

Подставляем результат разложения E_i в (5.8).

$$\chi_a = N \left/ H \frac{\sum_i [-1E_i^{(1)} - 2E_i^{(2)}H] e^{-E_i/kT}}{\sum_i e^{-E_i/kT}} \right. \quad (5.9).$$

Поскольку вплоть до гелиевых температур зеемановская энергия много меньше kT , экспоненты в этом выражении можно разложить в ряд:

$$e^{-E_i/kT} \approx e^{-E_i^0/kT} [1 - HE_i^{(1)}/kT - H^2 E_i^{(2)}/kT] \quad (5.10).$$

Подставляем это выражение в предыдущее и, опустив малые члены, пропорциональные второй и более высоким степеням H , получаем уравнение, которое называется уравнением Ван-Флека и является основным уравнением магнетохимии.

$$\chi_a = N \left/ \sum_i \frac{[(E_i^{(1)})^2/kT - 2E_i^{(2)}] e^{-E_i^0/kT}}{\sum_i e^{-E_i^0/kT}} \right. \quad (5.11).$$

Суммирование в уравнении ведется по всем уровням энергии всех электронов, отвечающих за магнитные свойства системы. Поэтому, ***основным при использовании уравнения Ван-Флека является адекватный учет расщеплений энергетических уровней*** под действием

- а) магнитного поля (зеемановское расщепление),
- б) спин-орбитального взаимодействия,
- в) кристаллического поля,
- г) межэлектронного отталкивания.

Соотношения этих эффектов зависят от структуры соединения, сорта элементов, входящих в него. Порядок величин следующий:

Межэлектронное отталкивание, e^2/r_{ij} : $5 \cdot 10^3 - 5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$;

Кристаллическое поле: $10^3 - 5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$;

Понижение симметрии кристаллического поля: $10^2 - 10^3 \text{ см}^{-1}$;

Спин-орбитальное взаимодействие: $10^2 - 5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$;

Зеемановское взаимодействие: $\sim 1 \text{ см}^{-1}$

5.6.1. Частные случаи использования уравнения Ван-Флека

1. Свободный ион с конфигурацией d^5 (пример изолированного орбитального синглета со спином S). Его основное состояние описывается термом 6S . Ближайший возбужденный уровень расположен на несколько десятков тысяч обратных сантиметров выше терма 6S . Поэтому можно пренебречь как его термической заселенностью, так и зеемановским членом второго порядка: $E_i^{(2)}=0$.

$E_i^{(1)} = g\mu_B m_s$, где $m_s = S, S-1, \dots, -S$.

Для простоты примем, что $E_i^{(0)}$ - энергии $(2S+1)$ уровней, вырожденных в условиях отсутствия поля, равны нулю ($E_i^{(0)}=0$). Подставляя все необходимые величины в у-е В-Ф, получаем:

$$\chi_a = N \frac{\sum_{m_s=-S}^S (g^2 \mu_B^2 m_s^2 / kT) e^0}{\sum_{m_s=-S}^S e^0} \quad (5.12).$$

Примем без доказательств, что

$$\sum_{m_s=-S}^S m_s^2 = \frac{S(S+1)(2S+1)}{3} \quad (5.13),$$

Тогда

$$\chi_a = N g^2 \mu_B^2 S(S+1)/3kT \quad (5.14).$$

Эта формула нам уже знакома (см. 4.23 и 4.27). Она представляет собой выражение для чисто спиновой магнитной восприимчивости.

2. Рассмотрим другой крайний случай, когда $S=0$, а возбужденные состояния, имеют энергию $E_i^{(0)} \gg kT$.

В этом случае магнитный момент основного состояния равен нулю и, следовательно, $E^{(1)} = 0$. Такие уровни, в отличие от рассмотренных выше, называются немагнитными.

Единственный ненулевой член в уравнение Ван-Флека обусловлен применением возбужденных состояний к основному (т.е. переносом электронов из основного состояния в более высоколежащие), и восприимчивость равна температурно-независимой величине

$$\chi_a = N(-2E^{(2)}) = N\alpha > 0 \quad (5.15),$$

представляющей собой ван-флековский парамагнетизм.

Для комплексов переходных металлов Na , как правило, больше нуля и составляет $\sim 100 \cdot 10^{-6}$ ед. CGSM/моль. Ван-флековский парамагнетизм примерно на порядок меньше температурно-зависимого (ланжевеновского) парамагнетизма.

Рассмотрим более общие случаи.

3. Основное состояние вырождено по спину (с $S \neq 0$) и имеются высоколежащие возбужденные состояния с энергиями $E_i^{(0)} \gg kT$.

Очевидно, при этих условиях восприимчивость просто равна сумме величин, полученных для двух предыдущих случаев.

$$\chi_a = N g^2 \mu_B^2 S(S+1)/3kT + N\alpha \quad (5.16).$$

Эта ситуация более близка к реально существующим по сравнению с любой из двух ранее рассмотренных, поскольку большие расщепления, приводящие к исчезающе малым значениям Na , встречаются довольно редко.

4. Случай, аналогичный (3), однако не все возбужденные состояния имеют энергии $E_i^{(0)} \gg kT$.

Для этого случая мы уже не можем полагать, что населен только нижний уровень. Следовательно, уравнение Ван-Флека представляет собой сложную комбинацию экспонент с зависящими и не зависящими от температуры множителями (5.11). В целом магнитная восприимчивость для этого случая имеет сложную температурную зависимость. При этом возможна ситуация, что в каком-то интервале температур восприимчивость будет удовлетворительно описываться уравнением Кюри – Вейсса (4.21). Однако следует иметь в виду, что для рассматриваемой ситуации константы C и Θ принимают более или менее случайные значения, смысл которых возможно интерпретировать лишь на основе углубленного анализа восприимчивости с помощью уравнения Ван-Флека.

При обсуждении экспериментальных данных часто бывает более удобно использовать не магнитную восприимчивость, а эффективный магнитный момент. Действительно в «чисто спиновом» случае по значению температурно-независимого момента очень просто определить спин, а, следовательно, число неспаренных электронов и степень окисления иона металла. При значительных отклонениях $\mu_{\text{эфф}}$ от чисто спиновых значений можно судить об орбитальном вкладе в полный магнитный момент, об изменении заселенности уровней с различными магнитными моментами при изменении температуры и т. д.

5.6.2. Учет спин-орбитального взаимодействия при использовании уравнения Ван-Флека

Учет спин-орбитального взаимодействия, приводящего к расщеплению термов, заметно усложняет вычисление теоретических значений магнитной

восприимчивости. Суммирование в уравнении Ван-Флека должно проводиться с учетом всех возможных значений полного момента, определяемого как:

$$J = L+S, L+S-1, \dots, |L-S| \quad (\text{см. раздел 5.3}).$$

Энергии мультиплетов в соответствии с (ф-лой 5.3) равны :

$E(J) = \lambda/2[J(J+1)-L(L+1)-S(S+1)]$, где λ - константа спин-орбитального взаимодействия для данного терма. В отсутствии поля каждый мультиплет $2J+1$ -кратно вырожден по значению проекции полного момента: $M_J = J, J-1, \dots, -J$. Кроме того, надо учесть, что фактор Ланде, который задает связь между угловыми и магнитными моментами для состояний, расщепленных спин-орбитальным взаимодействием, имеет следующий вид:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (5.17).$$

С использованием уже известных нам выражений для $\sum M_J^2$ и $E^{(I)}_I$ (см. 5.11 и 5.13) после ряда преобразований получаем:

$$\chi_a = N \frac{\sum_{J=|L-S|}^{L+S} \{[g^2(J)\mu_B^2 J(J+1)/3kT] + \alpha(J)\}(2J+1)\exp[E(J)/kT]}{\sum_{J=|L-S|}^{L+S} (2J+1)\exp[E(J)/kT]} \quad (5.18),$$

здесь $\alpha(J)$ -комбинация коэффициентов $E^{(2)}_i$.

Это сложное выражение существенно упрощается для частных случаев.

Расщепления между мультиплетами малы по сравнению с kT .

В этом случае можно пренебречь различиями в заселенности уровней, принадлежащих различным мультиплетам, и, следовательно, можно положить $E(J) = 0$ для всех мультиплетов.

Тогда уравнение (5.18) принимает вид:

$$\chi_a = \frac{N\mu_B^2}{3kT} \frac{\sum_{J=|L-S|}^{L+S} g^2(J)J(J+1)(2J+1)}{\sum_{J=|L-S|}^{L+S} (2J+1)} + N\alpha \quad (5.19).$$

После преобразований получаем:

$$\chi_a = N\mu_B^2/3kT [4S(S+1)+L(L+1)] + Na \quad (5.20),$$

и эффективный магнитный момент без учета парамагнетизма Ван-Флека (Na) равен:

$$\mu_{\text{эфф}} = [(3kT/N\mu_B^2)\chi_a]^{1/2} = [4S(S+1)+L(L+1)]^{1/2}\mu_B \quad (5.21).$$

Эти выражения, соответствующие пренебрежению расщеплением нижнего LS-терма спин-орбитальным взаимодействием, всегда справедливы для свободного иона при достаточно высоких температурах.

Расщепления между мультиплетами велики по сравнению с kT

При этом условии можно пренебречь населенностью всех мультиплетов, кроме нижнего, и тогда (5.18) сводится к

$$\chi_a = Ng^2\mu_B^2/3kT[J(J+1)] + Na \quad (5.22),$$

откуда

$$\mu_{\text{эфф}} = g[J(J+1)]^{1/2}\mu_B \quad (5.23),$$

где J -полный момент основного состояния, $g=g(J)$ - g -фактор этого состояния. Именно так ведут себя соединения редкоземельных элементов.

5.6.3. Магнитные моменты редкоземельных и переходных элементов

Редкоземельные элементы. Энергетические уровни соединений редкоземельных элементов представляют собой мультиплеты, слабо расщепленные кристаллическим полем. Константы спин-орбитального взаимодействия для редкоземельных элементов составляют тысячи обратных сантиметров, поэтому при обычных температурах расщепления между мультиплетами велики по сравнению с kT .

В табл. 5.6. наряду с теоретическими приведены и характерные экспериментальные значения эффективных магнитных моментов для соединений редкоземельных элементов. Легко видеть, что формула (5.23) действительно хорошо описывает экспериментальные значения эффективного момента. Заметные расхождения наблюдаются лишь для соединений $\text{Sm}^{3+}(4f^5)$ и $\text{Eu}^{3+}(4f^6)$. Они объясняются малой величиной расщепления между нижним и первым

возбужденным мультиплетами. Это приводит, во-первых, к термической за-селенности возбужденного уровня, а во-вторых, к появлению большого тем-пературно-независимого парамагнетизма. Оба эти фактора и обусловливают значительное увеличение $\mu_{\text{эфф}}$ по сравнению с теоретической величиной.

Табл. 5.6.

Эффективные магнитные моменты для ионов редкоземельных элементов

<i>Ион</i>	<i>Терм</i>	<i>g</i>	$g[J(J+1)]^{1/2}, \mu_B$	$\mu_{\text{эфф}}, \mu_B$ (эксперимент)
$4f^0(\text{La}^{3+}, \text{Ce}^{4+})$	1S_0	-	0	0
$4f^1(\text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{4+})$	$^2F_{3/2}$	6/7	2.54	2.5
$4f^2(\text{Pr}^{3+})$	3H_4	4/5	3.58	3.6
$4f^3(\text{Nd}^{3+})$	$^4I_{9/2}$	8/11	3.62	3.6
$4f^4(\text{Pm}^{3+})$	5I_4	3/5	2.68	2.8
$4f^5(\text{Sm}^{3+})$	$^6H_{5/2}$	2/7	0.84	1.5
$4f^6(\text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{2+})$	7F_0	0	0	3.4
$4f^7(\text{Gd}^{3+}, \text{Eu}^{2+})$	$^8S_{7/2}$	2	7.9	7.9
$4f^8(\text{Tb}^{3+})$	7F_6	3/2	9.7	9.7
$4f^9(\text{Dy}^{3+})$	$^6H_{15/2}$	4/3	10.6	10.5
$4f^{10}(\text{Ho}^{3+})$	5I_8	5/4	10.6	10.5
$4f^{11}(\text{Er}^{3+})$	$^4I_{15/2}$	6/5	9.6	9.5
$4f^{12}(\text{Tm}^{3+})$	3H_6	7/6	7.6	7.3
$4f^{13}(\text{Yb}^{3+})$	$^2F_{7/2}$	8/7	4.5	4.5
$4f^{14}(\text{Lu}^{3+}, \text{Yb}^{2+})$	1S_0	0	0	0

Переходные элементы. Значительные спин-орбитальные взаимодействия характерны для элементов с большим атомным номером (РЗ), а для легких элементов расщепления между мультиплетами малы, то есть работает схема Рассела-Саундерса. В этом случае магнитный момент должен бы описываться формулой (5.21). В табл. 5.7 приведены значения $\mu_{\text{эфф}}$, характерные для высокоспиновых соединений переходных металлов группы железа, и теоретические значения $\mu_{\text{эфф}}$, рассчитанные по формуле (5.21). Здесь же приведены чисто спиновые значения $\mu_{\text{эфф}} = 2[S(S+1)]^{1/2} \mu_B$, соответствующие случаю нулевого орбитального момента. Легко видеть, что эффективный магнитный момент, как правило, гораздо ближе к чисто спиновой величине, чем

к величине, вычисленной по формуле (5.21) с учетом орбитального момента. Таким образом, можно утверждать, что при образовании комплекса происходит замораживание орбитального момента.

Табл. 5.7.

Магнитные моменты высокоспиновых соединений переходных металлов группы железа

Конфигурация	Терм	$\mu_{\text{эф}} = [4S(S+1)+L(L+1)]^{1/2} \mu_B$	$\mu_{\text{эф}} = [4S(S+1)]^{1/2} \mu_B$	$\mu_{\text{эф}},$ (эксперимент)
$d^0 (\text{Sc}^{3+}, \text{Ti}^{4+}, \text{V}^{5+})$	1S_0	0.00	0.00	0.0
$d^1 (\text{Ti}^{3+}, \text{V}^{4+})$	$^2D_{3/2}$	3.00	1.73	1.6-1.8
$d^2 (\text{V}^{3+})$	3F_2	4.47	2.83	2.7-2.9
$d^3 (\text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{4+}, \text{V}^{2+})$	$^4F_{3/2}$	5.20	3.87	3.7-3.9
$d^4 (\text{Cr}^{2+}, \text{Mn}^{3+})$	5D_0	5.48	4.90	4.8-5.0
$d^5 (\text{Mn}^{3+}, \text{Fe}^{3+})$	$^6S_{5/2}$	5.92	5.92	5.9-6.0
$d^6 (\text{Fe}^{2+})$	5D_4	5.48	4.90	5.0-5.5
$d^7 (\text{Co}^{2+})$	$^4F_{9/2}$	5.20	3.87	4.4-5.2
$d^8 (\text{Ni}^{2+})$	3F_4	4.47	2.83	2.9-3.4
$d^9 (\text{Cu}^{2+})$	$^2D_{5/2}$	3.00	1.73	1.8-2.2
$d^{10} (\text{Cu}^+, \text{Zn}^{2+})$	1S_0	0.00	0.00	0.0

В чем причина этого? Так как рассматриваются электроны на d -орбиталях, то каждому из них соответствует орбитальное квантовое число $l=2$. При этом, как мы знаем, для d^1 иона ($L=2, S=1/2$) при связи Рассел-Саундерса основным состоянием оказывается 2D . Оно десятикратно вырождено, т.е. представляет собой 10 состояний с одинаковой энергией. То есть в данном случае электрон может с одинаковой вероятностью находиться на любой из пяти d -орбиталей. И на каждой из них может иметь две проекции собственного спина $+1/2$ и $-1/2$. Свободный d^2 ион имеет несколько термов: основное состояние 12-кратно вырожденный терм 3F и т.д. Помещение таких ионов внутрь комплексного или иного соединения приводит к частичному снятию вырождения кристаллическим полем. В простейшем случае d^1 иона в поле

кубической симметрии 5 d -орбиталей расщепляются на два набора t_{2g} и e_g орбиталей. Орбитали d_{xy} , d_{xz} и d_{zy} образуют t_{2g} набор, а $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} – набор e_g . Нахождение электронов на одном из этих наборов орбиталей приводит к возникновению ${}^2T_{2g}$ и 2E_g состояний, причем энергия 2E_g состояния на $10Dq$ выше (обычно $10Dq$ - величина порядка 20000 см^{-1}). Так как высокая энергия состояния 2E_g не позволяет ему быть заметно заселенным, неспаренный электрон находится на ${}^2T_{2g}$ уровне, который шестикратно вырожден. Таким образом, электрон теперь может находиться только на t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} и d_{zy}) орбиталах в отличие от сферически симметричного свободного иона, в котором электрон может находиться и на e_g - орбиталах. В этом и заключается физический смысл подавления орбитального момента. Так как d^1 ион имеет основное состояние ${}^2T_{2g}$, орбитальный момент подавляется не полностью. Ион d^2 в кубическом кристаллическом поле имеет основное состояние ${}^2T_{1g}$ и ситуация аналогична. Иначе происходит в d^3 ионе (например, ионе трехвалентного хрома, который имеет конфигурацию t_{2g}^3 с основным состоянием ${}^4A_{2g}$). Индекс A в обозначении терма означает, что состояние орбитально невырождено. На каждой из трех t_{2g} орбиталей находится по одному электрону, а неразличимость электронов делает такую конфигурацию единственной возможной. Орбитальный момент в такой ситуации подавляется полностью.

Известна очень простая модель, которая позволяет предсказать, в каком случае полного гашения орбитального момента не происходит. Если электрон может занимать вырожденные орбитали и, следовательно, вращаться вокруг оси, то он будет характеризоваться орбитальным угловым моментом. На орбитали, на которую перемещается электрон, не должно быть электрона с таким же самым спином. Например, в октаэдрическом d^1 -комплексе электрон может занимать при вращении вокруг оси z орбитали d_{xz} и d_{yz} , и в результате комплекс характеризуется определенным орбитальным угловым моментом. В октаэдрическом высокоспиновом d^3 -комплексе как на d_{xz} -, так и на d_{yz} -орбитали находятся электроны с тем же самым спиновым квантовым числом, поэтому здесь орбитальный угловой момент отсутствует. Один электрон в

e_g -конфигурации может занимать только $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} -орбиталь, поэтому вращаться вокруг оси он не будет. Если в состоянии E электрон находится в подходящем поле лигандов на d_{xy} - и $d_{x^2-y^2}$ -орбиталях, тогда вклад орбитального момента возможен. Используя эту весьма приближенную модель, можно предсказать, что следующие *октаэдрические* комплексы должны характеризоваться эффективным гашением всего орбитального вклада в момент:

$$t_{2g}^3, t_{2g}^3 e_g^1, t_{2g}^3 e_g^2, t_{2g}^6 e_g^2, t_{2g}^6 e_g^3 \text{ и } t_{2g}^6 \text{ и } t_{2g}^6 e_g^1.$$

Орбитальный момент гасится в e^1 -, e^2 -, $e^2 t_2^2$ -, $e^3 t_2^3$ -, и $e^4 t_2^3$ *тетраэдрических* комплексах.

5.6.4. Примеры теоретического анализа магнитных свойств комплексов переходных металлов

Терм 2T_2 в кубическом поле. Терм 2T_2 возникает в результате расщепления терма свободного иона 2D кубическим полем. Он является основным для ионов с конфигурацией d^1 (Ti^{3+} , V^{4+} , ...) в октаэдрическом окружении и для ионов d^9 (Cu^{2+} , Ni^{+} ...) в тетраэдрическом (см. рис. 5.13.). Для того чтобы воспользоваться уравнением Ван-Флека и установить, как зависит магнитная восприимчивость такого комплекса от температуры, необходимо знать последовательность энергетических уровней. При анализе факторы, определяющие расщепление, рассматривают в порядке убывания их роли. Поскольку константа спин-орбитального взаимодействия для этих ионов составляет $\sim 100 \text{ см}^{-1}$, а энергия зеемановского взаимодействия не превышает $\sim 1 \text{ см}^{-1}$, сначала рассматривают расщепление терма спин-орбитальным взаимодействием, а затем вводят зеемановское расщепление. Влиянием возбужденных состояний, в том числе и терма 2E , расположенного по энергии выше на $10Dq$, в этом случае также пренебрегают.

В результате математических выкладок, которые мы вынуждены опустить, получается, что под действием спин-орбитального взаимодействия шестикратно вырожденный терм 2T_2 расщепляется на четырехкратно вырожден-

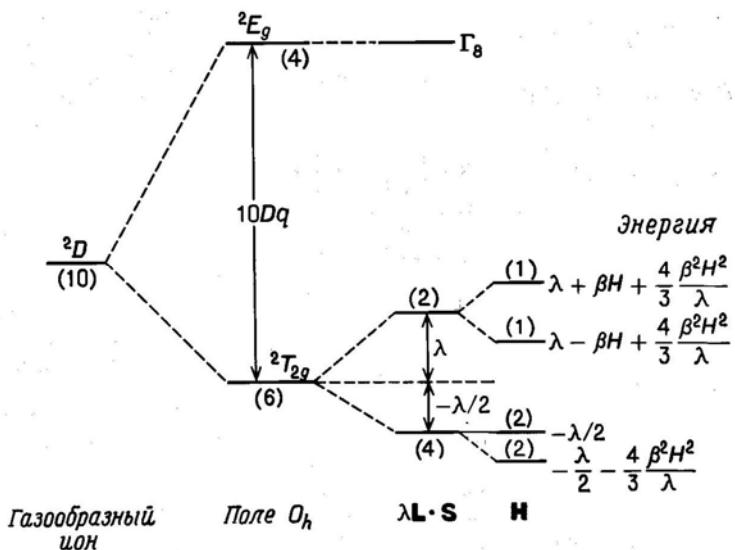


Рис. 5.17. Диаграмма расщеплений терма 2T_2 под действием спин-орбитального взаимодействия и магнитного поля (в скобках показана степень вырождения уровней); λ - константа спин-орбитального взаимодействия, β - магнетон Бора

ный уровень с энергией $-\lambda/2$ и двукратно вырожденный уровень с энергией λ . Под действием магнитного поля эти уровни расщепляются так, как это показано на рис. 5.17. В магнитном поле энергия каждого уровня может быть записана как $E_i = E_i^o + H E_i^{(1)} + H^2 E_i^{(2)} + \dots$

В соответствии с рисунком, заполним таблицу.

Табл. 5.8.

Расщепление терма 2T_2 под действием спин-орбитального взаимодействия и магнитного поля

Уровень	1	2	3	4
Вырождение	2	2	1	1
E_i^o	$-\lambda/2$	$-\lambda/2$	λ	λ
$E_i^{(1)}$	0	0	$-\beta$	β
$E_i^{(2)}$	$-4/3(\beta^2/\lambda)$	0	$-4/3(\beta^2/\lambda)$	$-4/3(\beta^2/\lambda)$

Эти значения подставляются в уравнение Ван-Флека, умножаются на вырождение каждого уровня. В результате получается (5.24):

$$\begin{aligned}
 \underline{\chi} = & \left\{ 2 \left[\left(\frac{0^2}{kT} \right) + (2) \left(\frac{4}{3} \right) \left(\frac{\beta^2}{\lambda} \right) \exp \left(\frac{\lambda}{2kT} \right) \right] + 2 \left[\left(\frac{0^2}{kT} \right) - (2)(0) \exp \left(\frac{\lambda}{2kT} \right) \right] + \right. \\
 & + \left[\left(\frac{\beta^2}{kT} \right) - (2) \left(\frac{4}{3} \right) \left(\frac{\beta^2}{\lambda} \right) \right] \exp \left(- \frac{\lambda}{kT} \right) + \left[\left(\frac{\beta^2}{kT} \right) - (2) \left(\frac{4}{3} \right) \left(\frac{\beta^2}{\lambda} \right) \right] \exp \left(- \frac{\lambda}{kT} \right) \Big\} + \\
 & + 2 \left[\exp \left(\frac{\lambda}{2kT} \right) + \exp \left(\frac{\lambda}{2kT} \right) + \exp \left(- \frac{\lambda}{kT} \right) \right]. \tag{5.24}.
 \end{aligned}$$

После преобразований получаем:

$$\begin{aligned}
 \chi_A &= \frac{N\beta^2}{3kT} * \frac{8 + (3y - 8) \exp(-3y/2)}{y[2 + \exp(-3y/2)]} \\
 \mu_{\text{эфф}}^2 &= \frac{8 + (3y - 8) \exp(-3y/2)}{y[2 + \exp(-3y/2)]} \tag{5.25},
 \end{aligned}$$

где $y = \lambda/kT$ - безразмерный параметр.

Эти выражения позволяют проанализировать поведение системы в различных температурных интервалах. Первое, на что следует обратить внимание - это то, что закон Кюри (Кюри-Вейсса) в широком интервале температур не должен выполняться. Рассмотрим зависимость эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эфф}}$ от безразмерного параметра $kT/\lambda = 1/y$, который иногда называют *приведенной температурой* (рис. 5.18).

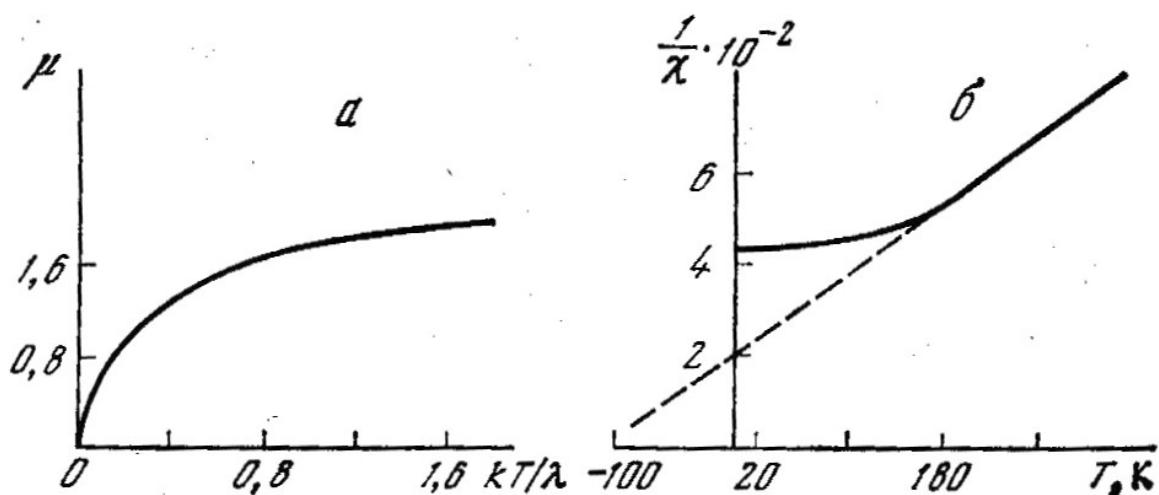


Рис. 5.18. Температурная зависимость $\mu_{\text{эфф}}$ (а) и $1/\chi$ (б) для терма 2T_2 при $\lambda > 0$

Характер зависимости понятен из схемы энергетических уровней (рис. 5.17). При высоких температурах заселены оба уровня с энергиями $-\lambda/2$

и λ . При понижении температуры по мере уменьшения заселенности верхнего уровня его вклад в $\mu_{\text{эфф}}$ уменьшается, что приводит к понижению $\mu_{\text{эфф}}$.

Проанализируем особенности восприимчивости при высоких температурах более детально. В этой области $\lambda/kT = y \ll 1$, поэтому экспоненты в (5.25) можно разложить в ряд Тейлора:

$$e^x \approx 1 + x + x^2/2 + \dots \quad (5.26).$$

Сохранив в разложении только первые 3 члена, имеем

$$\begin{aligned} \chi_A &= \frac{N\beta^2}{3kT} * \frac{8 + (3y - 8)(1 - 3y/2 + 9y^2/8)}{y[2 + (1 - 3y/2 + 9y^2/8)]} \approx \\ &\approx \frac{N\beta^2}{3kT} * \frac{8 + 3y - 9y^2/2 - 8 + 12y - 9y^2}{2y + y - 3y^2/2} \approx \\ &\approx \frac{N\beta^2}{3kT} * \frac{5 - 9y/2}{1 - y/2} \approx \frac{5N\beta^2}{3k} * \frac{1}{T + 0.4\lambda/k} \end{aligned} \quad (5.27).$$

Таким образом, при достаточно высоких температурах магнитная восприимчивость терма 2T_2 описывается уравнением Кюри-Вейсса с константой Вейсса $\theta = -0,4\lambda/k$.

В пределе высоких температур для терма 2T_2 получаем, что

$$\chi_A \approx 5N\mu_B^2/3kT \quad (5.28)$$

и

$$\mu_{\text{эфф}} = (3kT\chi_A/N\mu_B^2)^{1/2} = \sqrt{5}\mu_B \quad (5.29).$$

Легко видеть, что это значение совпадает с теоретическим пределом для свободного иона:

$$\mu_{\text{эфф}} = [4S(S+1) + L(L+1)]^{1/2}\mu_B. \quad (5.30).$$

при $S=1/2$ и $L=1$.

Это не совсем очевидный результат, поскольку в свободном ионе орбитальный момент для d электрона $l=2$. Таким образом, при наложении кубического поля происходит лишь **частичное** «замораживание» орбитального момента.

Что происходит при низких температурах?

В этом случае заселен только нижний квадруплет (см. рис. 5.17) и восприимчивость из (5.24) может быть записана следующим образом:

$$\chi_A = N [(2(-2(-4/3)) \beta^2/\lambda \exp(\lambda/2kT)]/4 \exp(\lambda/2kT) = 4 \beta^2/\lambda * N/3 \quad (5.31).$$

Видно, что она не зависит от температуры.

Поскольку $\chi/N = (\beta^2/3kT)\mu_{\text{эфф}}^2$, то $\mu_{\text{эфф}}^2 \sim T$. При $T \rightarrow 0$ $\mu_{\text{эфф}} \rightarrow 0$, что мы и видим из рисунка (5.18).

Разобранный случай соответствует $kT/\lambda > 0$, т. е. $\lambda > 0$. Такая ситуация реализуется, например, для октаэдрических комплексов Ti(III) и V(IV) с конфигурацией d^1 .

Примерами систем с основным состоянием 2T_2 и $\lambda < 0$ являются тетраэдрические комплексы Cu(II) и Ni(I) с конфигурацией d^9 . Поскольку $\lambda < 0$,

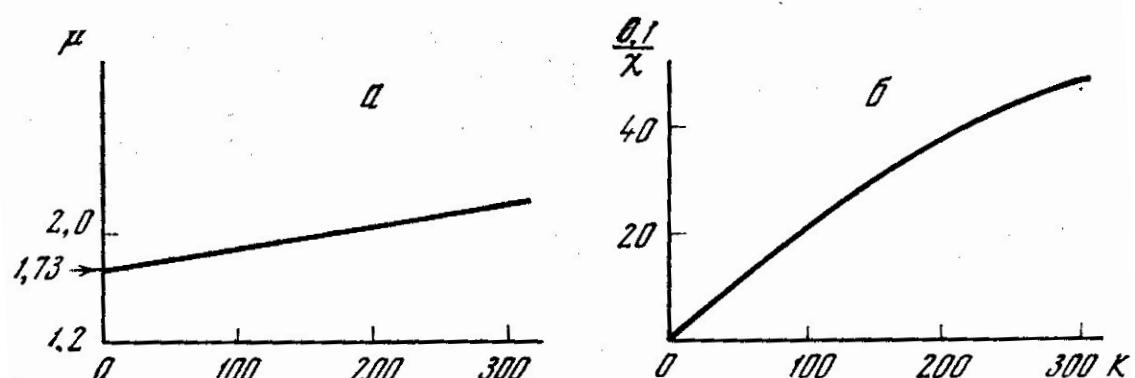


Рис. 5.19. Температурная зависимость $\mu_{\text{эфф}}$ (а) и $1/\chi$ (б) для терма 2T_2 при $\lambda < 0$

диаграмма (5.17) имеет обращенный порядок уровней. Это приводит к температурной зависимости эффективного магнитного момента, представленной на рис. 5.19. Интересно отметить, что при низких температурах $\mu_{\text{эфф}}$ стремится к «чисто спиновому» пределу $\mu_{\text{эфф}}(0) = \sqrt{3}\mu_B \approx 1.73 \mu_B$. Этот результат легко понять, если учесть, что характер расщепления единственного населенного при $T \rightarrow 0$ уровня $E = \lambda$ такой же, как и для электрона в S – состоянии.

Влияние температуры на магнитный момент триплетных состояний.

Рассматривая поведение терма 2T_2 в кубическом поле, мы убедились в том, что спин-орбитальное взаимодействие снимает вырождение основного

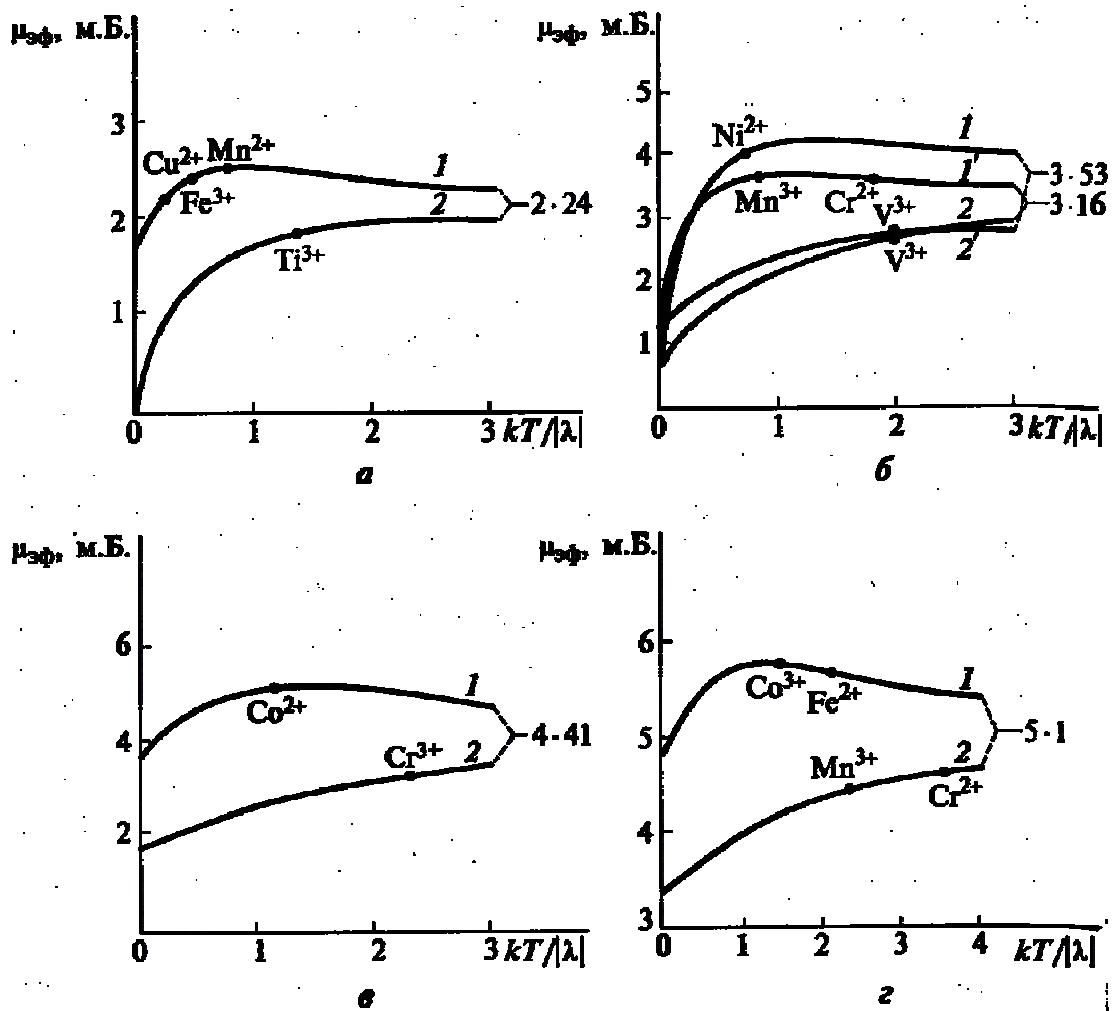


Рис. 5.20. Изменение эффективного магнитного момента центрального иона в зависимости от температуры для триплетных основных состояний в полях разной симметрии и силы:

а - терм 2T_2 ; 1 - $\lambda < 0$, d^9 – конфигурация центрального иона, тетраэдрическое поле; 2 - $\lambda > 0$, d^1 – конфигурация центрального иона, октаэдрическое поле;

б - терм 3T_1 ; 1 - $\lambda < 0$, d^8 – конфигурация, тетраэдрическое поле; 1' - $\lambda < 0$, d^4 – конфигурация, сильное октаэдрическое поле; 2 - $\lambda > 0$, d^2 – конфигурация, сильное октаэдрическое поле; 2' - $\lambda > 0$, d^2 – конфигурация, слабое октаэдрическое поле;

в - терм 4T_1 ; 1 - $\lambda < 0$, d^7 – конфигурация, слабое октаэдрическое поле; 2 – $\lambda > 0$, d^3 – конфигурация, тетраэдрическое поле;

г - терм 5T_2 ; 1 - $\lambda < 0$, d^6 – конфигурация, слабое октаэдрическое поле; 2 – $\lambda > 0$, d^4 – конфигурация, тетраэдрическое поле

триплетного состояния, то есть происходит расщепление энергетических уровней, заселенность которых изменяется при изменении температуры в соответствии с распределением Больцмана. Это приводит к тому, что магнитный

момент зависит от температуры. Сказанное справедливо и для других трехкратно вырожденных термов: 3T_1 , 4T_1 , 5T_2 . На рис. 5.20 представлены температурные зависимости эффективных магнитных моментов для термов 2T_2 , 3T_1 , 4T_1 и 5T_2 .

Следует отметить, что тригональное или тетрагональное искажение кубического поля существенно усложняют картину.

Рассматривая эту задачу, мы пренебрегали какими-либо вкладами возбужденного уровня 2E_g . Такое приближение справедливо для многих систем. Однако вклад возбужденного состояния в величину g -фактора можно определить методом ЭПР, чувствительность которого в этом случае выше. При реализации спин-орбитального взаимодействия g -фактор меняется от $4\beta H/3\lambda$ до $4\beta H/3\lambda + 4\lambda H/3\Delta$, где Δ — это $10Dq$. Зеемановский член второго порядка смешивает основной уровень с возбужденным, а степень смешивания зависит от Δ .

Терм 2E в кубическом и тетрагональном поле

В рассмотренном выше примере мы убедились, что под влиянием кристаллического поля орбитальный момент терма 2T_2 подавляется, однако подавление не всегда бывает полным (5.30). Этим объясняется сложная температурная зависимость магнитной восприимчивости и магнитного момента. Иначе ведет себя в кубическом поле терм 2E . Этот терм является нижним для тетраэдрических комплексов Ti^{3+} , V^{4+} , ... (d^1 — один электрон в e -оболочке) и для октаэдрических комплексов Cu^{2+} , $Ni^{+...+}$, ... (d^9 — одна дырка в e -оболочке).

Терм 2E является четырехкратно вырожденным, поскольку один электрон или одна дырка могут находиться на уровнях $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} . С учетом спинов, это четыре состояния. Однако установлено, что для терма 2E отсутствует спин-орбитальное расщепление, и зеемановские коэффициенты первого порядка для $d_{x^2-y^2} \downarrow$ и $d_{z^2} \downarrow$ составляют: $E^{(I)}_{1,2} = E^{(I)}_{3,4} = \pm g\beta/2$. Поскольку все уровни в отсутствие магнитного поля вырождены, зеемановские коэффициенты второго поряд-

ка $E^{(2)}_i=0$. Подставляя все полученные значения в уравнение Ван-Флека, и полагая для простоты, что $E^{(0)}_i=0$, получаем

$$\chi_A = N \frac{\sum_{i=1}^4 [g^2 \beta^2 / 4kT] e^0}{\sum_{i=1}^4 e^0} = \frac{Ng^2 \beta^2}{4kT} \quad (5.32).$$

Это выражение совпадает с (4.27) при $S=1/2$. Таким образом, E – термы в кубических полях обладают только спиновым магнетизмом.

При понижении симметрии от кубической до тетрагональной основное состояние E расщепляется на синглеты A_1 (d_{z^2}) и B_1 ($d_{x^2-y^2}$), а возбужденный терм T_2 – на дублет E ($\{d_{xz}, d_{zy}\}$) и синглет B_2 (d_{xy}). Известно, что расстояние между основным и возбужденным термами невелико. Поэтому при расчете энергетического спектра должна быть учтена возможность примешивания возбужденного состояния. Процедура определения энергетических уровней была рассмотрена нами на примере основного терма 2T_2 . В этом случае мы ее опускаем и приводим полученные выражения для восприимчивости. В силу того, что симметрия понижена, результатом решения уравнения Ван-Флека являются два значения: $\chi_{\parallel} = \chi_z$ и $\chi_{\perp} = \chi_x = \chi_y$.

$$\chi_{\parallel} = \frac{N\beta^2}{kT} \left(1 - \frac{4k_z \lambda}{\Delta_2} \right)^2 + \frac{8N\beta^2 k_z^2}{\Delta_2} \quad (5.33),$$

где Δ_2 – расстояние между термами $^2B_{1g}$ и $^2B_{2g}$, а k_z – компонента фактора орбитального сокращения, учитывающего влияние ковалентности на магнитные свойства комплексов. Обычно $0.8 \leq k < 1$.

$$\chi_{\perp} = \frac{N\beta^2}{kT} \left(1 - \frac{k_x \lambda}{\Delta_3} \right)^2 + \frac{2N\beta^2 k_x^2}{\Delta_3} \quad (5.34).$$

Здесь Δ_3 – расстояние между термами $^2B_{1g}$ и 2E_g .

Второе слагаемое в выражениях (5.33) и (5.34) описывает температурно-независимый парамагнетизм Ван-Флека, а первые слагаемые могут быть приведены к форме, характерной для чисто спиновой восприимчивости. Для этого необходимо ввести так называемый *эффективный g-фактор*.

$$g_{\parallel} = 2(1 - 4k_z \lambda / \Delta_2); \quad g_{\perp} = 2(1 - k_x \lambda / \Delta_3) \quad (5.35).$$

При этом выражения (5.33) и (5.34) преобразуются следующим образом:

$$\begin{aligned}\chi_{\parallel} &= \frac{N\beta^2 g_{\parallel}^2}{4kT} + N\alpha_{\parallel} \\ \chi_{\perp} &= \frac{N\beta^2 g_{\perp}^2}{kT} + N\alpha_{\perp}\end{aligned}\quad (5.36).$$

Формулы (5.36) хорошо описывают температурную зависимость любых комплексов с осевой симметрией кристаллического поля и замороженным орбитальным моментом. Спин может быть произвольным $S \geq 1/2$.

Для порошковых тел необходимо произвести усреднение:

$$g = \sqrt{(g_{\parallel}^2 / 3 + 2g_{\perp}^2 / 3)} \quad (5.37).$$

Формулы пригодны и для кубического поля. В этом случае

$$g_{\parallel} = g_{\perp} = g = 2(1 - 2k\lambda/10Dq) \quad (5.38).$$

Для $3d$ -элементов $\lambda \sim 200 \div 800$; $10Dq \sim 10000 \text{ см}^{-1}$, поэтому $\Delta g = |g_2 - g_1| \sim 0.01 - 0.2$.

В силу того, что для конфигураций $d^1 \lambda > 0$ и $g < 2$, магнитные моменты систематически ниже спиновых величин. В случае d^9 -конфигураций, наоборот, $\lambda < 0$ и $g > 2$, и моменты превышают чисто спиновые значения.

Все результаты, полученные для терма 2E , могут быть перенесены на терм 5E . Между этими термами существует близкая аналогия. Терм 2E представляет собой один электрон или одну дырку в e -оболочке сверх конфигурации, в которой все орбитальные состояния или полностью вакантны, или полностью заняты ($L=0$). Терм 5E можно представить как один электрон или одну дырку в e -оболочке сверх терма 6S , в котором все орбитальные состояния заполнены ($L=0$). Таким образом, в орбитальном пространстве термы 2E и 5E имеют одинаковые волновые функции.

Термы 6A_1 , 4A_2 , и 3A_2 в кубическом поле.

В слабых кубических полях (O_h и T_d) основными невырожденными состояниями являются термы 6A_1 , 4A_2 , и 3A_2 (см. 5.13). Магнитная восприимчивость и эффективный магнитный момент этих термов хорошо описывается

чисто спиновыми формулами. Однако вместо g -фактора, здесь также используется «эффективный» g -фактор.

В табл. 5.9 приведен ряд примеров соединений, в которых реализуется такое состояние.

Табл. 5.9.

Экспериментальные и теоретические (чисто спиновые) значения эффективных моментов для соединений с основными орбитально-невырожденными состояниями

Конфигурация	Соединение	Симметрия	Терм	$\mu_{\text{эфф}}, \mu_B$ теория	$\mu_{\text{эфф}}, \mu_B$ (экспер.)
d^1	VCl ₄	Тетраэдрич.	2E	1.73	1.72
d^3	K ₃ ReCl ₆	Октаэдрич.	$^4A_{2g}$	3.87	3.84
d^4	Cr(SO ₄) ²⁻ *6H ₂ O	Октаэдрич.	5E_g	4.90	4.82
d^5	K ₂ Mn(SO ₄) ₂ *6H ₂ O	Октаэдрич.	$^6A_{1g}$	5.92	5.92
d^6	(Et ₄ N) ₂ FeCl ₄	Тетраэдрич.	5E	4.90	5.40
d^7	Cs ₂ CoCl ₆	Тетраэдрич.	4A_2	3.87	4.71
d^8	(NH ₄) ₂ Ni(SO ₄) ₂ *6H ₂ O	Октаэдрич.	$^3A_{2g}$	2.83	3.23
d^9	K ₂ Cu(SO ₄) ₂ *6H ₂ O	Октаэдрич.	2E_g	1.73	1.91

Для терма 6A_1 ($\lambda=0$), в кубическом поле $g=2$, и момент близок к классическому чисто спиновому. Значительные отклонения могут быть связаны в основном с понижением симметрии кристаллического окружения.

- Термы 4A_2 , и 3A_2 рассмотрим на конкретных примерах комплексов хрома (Ш) (d^3) и никеля(II) (d^8) соответственно.

Как известно, свободному иону с электронной конфигурацией d^3 соответствует терм $^4F_{3/2}$. Октаэдрическое поле приводит к основному состоянию 4A_2 и возбужденным уровням 4T_2 и 4T_1 ,

Энергия 4T_2 на 18000 см⁻¹ выше, чем энергия 4A_2 , поэтому вкладом последнего в восприимчивость можно пренебречь. Поскольку основное состояние — орбитальный синглет (A), то орбитального вклада в магнитную восприимчивость он не дает. Магнетизм определяет уравнение, выведенное для чисто спинового магнитного момента с $S=3/2$.

Рассмотрим далее влияние тетрагонального искажения на комплекс хрома(Ш). Как показано на рис.5.21, это искажение снимает вырожденность состояний с $m_s = \pm \frac{1}{2}$ и $m_s = \pm \frac{3}{2}$.

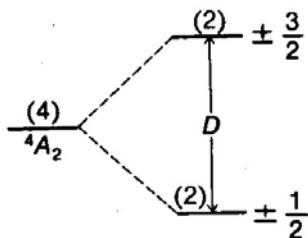


Рис. 5.21. Расщепление состояния 4A_2 тетрагональным полем D

Расщепление тетрагональной компонентой описывается параметром D . Поскольку такое расщепление существует и в отсутствие поля, то оно является одним из многих эффектов, которые, как мы уже говорили, носят название *расщепления в нулевом поле*. Считаем, что приложенное поле параллельно главной молекулярной оси (Z). В этом случае зеемановские члены первого порядка E_n^1 равны соответственно $\frac{1}{2}g_z\beta$ и $\frac{3}{2}g_z\beta$. Для E_i^0 более низкий энергетический уровень принимается за нуль, а более высокому приписывается значение D . Уравнение Ван-Флека принимает вид:

$$\begin{aligned}\chi_z &= \left[\frac{2\left(\frac{1}{2}g_z\beta\right)^2}{kT} \exp(0) + \frac{2\left(\frac{3}{2}g_z\beta\right)^2}{kT} \exp\left(-\frac{D}{kT}\right) \right] / \left[2 \exp(0) + 2 \exp\left(-\frac{D}{kT}\right) \right] \\ &= \frac{g_z^2\beta^2}{4kT} \frac{\left[1 + 9 \exp\left(-\frac{D}{kT}\right) \right]}{\left[1 + \exp\left(-\frac{D}{kT}\right) \right]}\end{aligned}\quad (5.39)$$

Таким образом, при $D/kT \ll 1$ (это справедливо для очень небольших искажений или для очень высоких температур) выражение для χ_z сводится к $(\frac{5}{4})Ng_z^2\beta^2/kT$, т.е. к чисто спиновому пределу, когда $\mu_{\text{эфф}}^2 = 4S(S+1)$ $\mu_B^2 = 15\mu_B^2$. Если же искажение велико или $T \rightarrow 0$, то $\chi_z \rightarrow Ng_z^2\beta^2/4kT$, что можно записать как $\chi_z = Ng_z^2\beta^2/3kT * 4S(S+1)$, где $S=1/2$.

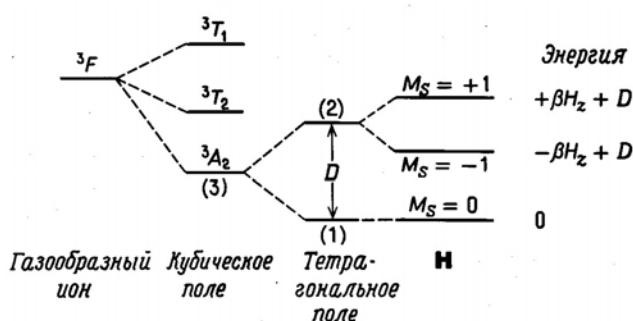


Рис. 5.22. Расщепление состояния 3A_1 тетрагональным полем D

Рассмотрим комплекс никеля(II) с небольшим тетрагональнымискажением. В свободном состоянии электронной конфигурацией d^8 соответствует терм 3F_4 . Расщепление для тетрагонально искаженного кубического поля показано на рис.5.22.

Подставляя значения энергий, указанных на рисунке, в уравнение Ван-Флека, получаем:

$$\frac{\chi_{\text{II}}}{N} = \frac{(0)\exp(-0) + \frac{(-g_z\beta)^2}{kT}\exp\left(-\frac{D}{kT}\right) + \frac{(g_z\beta)^2}{kT}\exp\left(-\frac{D}{kT}\right)}{1 + 2\exp\left(-\frac{D}{kT}\right)}$$

$$\chi_{\text{II}} = \frac{2Ng_z^2\beta^2}{kT} \frac{\exp\left(-\frac{D}{kT}\right)}{1 + 2\exp\left(-\frac{D}{kT}\right)}. \quad (5.40)$$

Для небольших искажений ($D/kT \ll 1$), когда экспоненты можно разложить в ряд Тейлора, получаем:

$$\chi_{\text{II}} \approx \frac{2Ng_z^2\beta^2}{3kT} \left(1 - \frac{D}{kT}\right) \quad (5.41).$$

Для $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ экспериментально найденное значение g_z составляет 2.25, а $D = -2.24 \text{ см}^{-1}$, что приводит к величине $\chi_{\parallel} = 4260 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль}$. Эксперимент дает $4230 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль}$, тогда как, согласно уравнению, в котором учитывается только чисто спиновое взаимодействие, χ_{\parallel} должна быть равна $3359 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль}$. Соотношение моментов показано в табл. 5.9.

Магнитные моменты многих систем с термами A и E могут отличаться по величине от чисто спиновых значений не только из-за понижения симметрии окружения, но и вследствие примешивания возбужденных состояний. Для синглета A этот эффект учитывается следующим соотношением:

$$\mu_{\text{эфф}}^2(A) = \mu_{\text{спиновый}}^2 \left(1 - \frac{4\lambda}{10Dq}\right) + \frac{8N\beta^2}{10Dq} \quad (5.42),$$

последний член описывает не зависящий от температуры парамагнетизм, на- веденный полем. Член $4\lambda/10Dq$ обусловлен примешиванием возбужденных со- стояний в результате спин-орбитального взаимодействия.

В комплексах с основным термом – дублетом E , момент, обусловленный примешиванием возбужденного состояния, выражается как

$$\mu^2_{\text{эфф}}(E) = \mu^2_{\text{спиновый}} \left(1 - \frac{2\lambda}{10Dq}\right) + \frac{4N\beta^2}{10Dq} \quad (5.43).$$

Как можно видеть из проведенного выше обсуждения, магнитные моменты комплексов переходных металлов часто достаточно характерны для основного электронного состояния и структуры комплекса. В литературе известно много примеров использования такого рода данных.

5.6.5. Низкоспиновые комплексы. Спиновое равновесие

Состояния многоэлектронных ионов в комплексах формируются под влиянием конкурирующего действия межэлектронного отталкивания, стабилизирующего состояние с максимальным спином, и кристаллического поля, стабилизирующего состояние с максимально заполненным нижним t_{2g} или e_g -уровнем. Если преобладает первый эффект, то говорят, что состояние описывается схемой слабого поля. В противном случае реализуется схема сильного по- ля.

В табл. 5.10 показано заполнение t_2 и e -уровней электронами в октаэдрических комплексах (или дырками — в тетраэдрических). Поскольку между эти- ми двумя случаями существует однозначное соответствие, а единственное различие сводится лишь к изменению знака λ , имеет смысл рассмотреть только октаэдрические комплексы.

Из таблицы следует, что для октаэдрических комплексов с конфигурациями d^2 , d^3 и d^8 при увеличении поля лигандов никакой существенной пере- стройки электронных оболочек не происходит. Поэтому для таких комплексов при увеличении $10Dq$ следует учесть только конфигурационное взаимодейст- вие.

Табл.5.10.

Высокоспиновые и низкоспиновые конфигурации

Число d-электронов	Высокоспиновая конфигурация	Низкоспиновая конфигурация
0 (Sc ³⁺ , Ti ⁴⁺)	$(t_{2g})^0(e_g)^0$ $\mu=0$	-
1 (Ti ³⁺ , V ⁴⁺)	$(t_{2g})^1(e_g)^0$ $\mu=1.73$	-
2 (V ³⁺)	$(t_{2g})^2(e_g)^0$ $\mu=2.83$	-
3 (Cr ³⁺ , Mn ⁴⁺)	$(t_{2g})^3(e_g)^0$ $\mu=3.87$	-
4 (Mn ³⁺)	$(t_{2g})^3(e_g)^1$ $\mu=4.90$	$(t_{2g})^4(e_g)^0$ $\mu=2.83$
5 (Mn ²⁺ , Fe ³⁺)	$(t_{2g})^3(e_g)^2$ $\mu=5.92$	$(t_{2g})^5(e_g)^0$ $\mu=1.73$
6 (Fe ²⁺ , Co ³⁺)	$(t_{2g})^3(e_g)^3$ $\mu=4.90$	$(t_{2g})^6(e_g)^0$ $\mu=0$
7 (Co ²⁺)	$(t_{2g})^3(e_g)^4$ $\mu=3.87$	-
8 (Ni ²⁺)	$(t_{2g})^4(e_g)^4$ $\mu=2.83$	-
9 (Cu ²⁺)	$(t_{2g})^5(e_g)^4$ $\mu=1.73$	-
10 (Cu ¹⁺ , Zn ²⁺)	$(t_{2g})^6(e_g)^4$ $\mu=0$	-

Для октаэдрических комплексов с конфигурациями d^4 - d^7 переход к случаю сильного поля сопровождается радикальной перестройкой d-оболочки. Естественно, рассмотрение магнитных свойств этих комплексов в случаях сильного и слабого полей необходимо проводить совершенно независимо.

Наиболее проста ситуация в случае конфигурации d^6 . Для этой конфигурации шесть электронов полностью занимают t_{2g} -оболочку, основное состояние 1A_1 с $L=0$, $S=0$ и магнитные свойства сводится к температурно-независимому парамагнетизму. Довольно просто решается также вопрос о магнитных свойствах низкоспиновых комплексов с конфигурацией d^7 . Для них основным является состояние 2E . Для октаэдрических комплексов с конфигурацией d^4 основным

состоянием в сильном поле является терм 3T_1 . В случае конфигурации d^5 , согласно табл.5.5, нижним является терм 2T_2 .

Таким образом, магнитные свойства низкоспиновых комплексов довольно просто и их анализ можно свести к рассмотренным случаям высокоспиновых комплексов.

Некоторое отличие между этими двумя ситуациями связано с разницей в значениях констант спин-орбитального взаимодействия для термов сильного и слабого полей. В случае высокоспиновых комплексов значение λ дается формулой (5.2) $\lambda = \pm \xi/2S$. Эта формула справедлива и для низкоспиновых комплексов, но выбор знака будет определяться степенью заполнения только t_2 , а не всей d -оболочки. Например, для высокоспиновых комплексов с конфигурацией $d^4 \lambda > 0$, а для низкоспиновых — $\lambda < 0$.

При промежуточных кристаллических полях возможна реализация такой ситуации, когда энергии высокоспинового и низкоспинового состояний комплекса очень близки. Если $\Delta E \approx kT$, то относительные населенности этих состояний сравнимы и меняются с температурой. Магнитная восприимчивость таких комплексов, очевидно, должна описываться формулой

$$\chi(T) = \frac{f_1\chi_1(T) + f_2\chi_2(T)\exp(-\Delta E/kT)}{f_1 + f_2\exp(-\Delta E/kT)} \quad (5.44),$$

где f_1 и f_2 — степени вырождения состояний с восприимчивостью χ_1 и χ_2 ; $\Delta E = E_2 - E_1$.

Таким образом, при повышении температуры магнитный момент комплекса изменяется от величин, характерных для состояния с меньшей энергией, до промежуточных значений.

В настоящее время известно достаточно большое количество комплексных соединений, магнитные свойства которых определяются спиновым равновесием. В некоторых случаях явление спинового равновесия оказывается в определенном смысле сопряженным с взаимодействием по всей кристаллической решетке, и это явление приобретает характер фазового перехода из одного спинового состояния в другое.

ГЛАВА 6

МАГНЕТИЗМ ОБМЕННЫХ КЛАСТЕРОВ

Метод статической магнитной восприимчивости чрезвычайно эффективен в исследовании полиядерных комплексных соединений. Обширную группу полиядерных комплексов составляют соединения, содержащие взаимодействующие парамагнитные ионы переходных металлов и проявляющие нетривиальные магнитные свойства, которые не сводятся к магнетизму, характерному для моноядерных соединений. В качестве примера на рис. 6.1 показана политерма магнитной восприимчивости для MgV_2O_5 , содержащего ионы четырехвалентного ванадия ($3d^1$) с одним неспаренным электроном. Вместо гиперболы, соответствующей закону Кюри, мы видим кривую с широким максимумом, которая переходит в гиперболу только при высоких температурах.

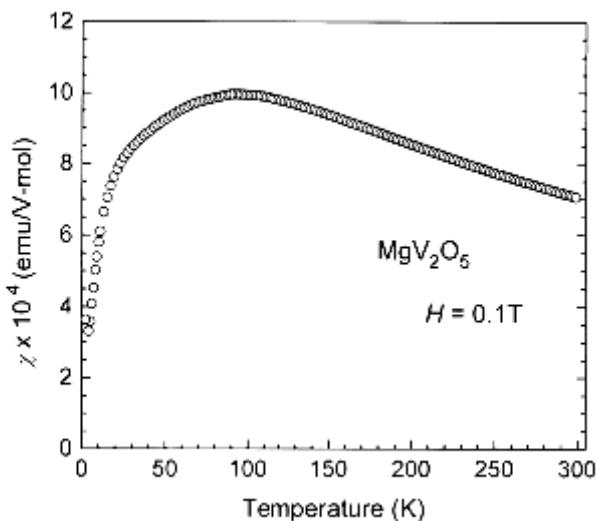


Рис.6.1. Температурная зависимость магнитной восприимчивости MgV_2O_5

К магнитным свойствам этого типа приводит так называемое обменное взаимодействие — квантовый эффект, вызывающий скоррелированное поведение спинов не слишком удаленных парамагнитных ионов. В магнетохимии полиядерные комплексы с обменно-связанными парамагнитными ионами обычно называют **обменными кластерами** (рис.). В случаях, рассмотренных нами ранее, свойства моля ионов определялись непосредственно из энергетических уровней единичного иона. Сложность состояла только в учете всех факторов, определяющих энергетический спектр электронов этого единичного иона и адекватном температурном усреднении. При рассмотрении обменных класте-

ров возникает проблема учета взаимодействия между парамагнитными центрами, которое вызывает большие изменения энергетического спектра.

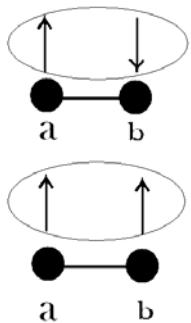


Рис.6.2. Обменные кластеры «a-b» с параллельной и антипараллельной ориентацией спинов

Характер обменных взаимодействий, с одной стороны, зависит от деталей геометрического и электронного строения соединений, с другой — определяющим образом влияет на их магнитные свойства. Поэтому общая проблема магнетизма обменных кластеров распадается на две относительно независимые задачи: 1) определение взаимосвязи магнитного поведения со значениями обменных параметров, характеризующих энергию и знак спин-спиновых взаимодействий, 2) определение зависимости значений обменных параметров от особенностей геометрического и электронного строения. Развитие методов решения этих задач составляет предмет феноменологической и микроскопической теорий обменных взаимодействий соответственно.

Общая схема получения информации из данных по восприимчивости:

1. Измеряется температурная зависимость магнитной восприимчивости рассматриваемого соединения;
2. В рамках одной или нескольких альтернативных моделей предполагаемого строения (геометрического или электронного) комплексного соединения рассчитываются теоретические значения магнитной восприимчивости или эффективного магнитного момента;
3. Проводится сравнение экспериментальных и теоретических значений. При хорошем совпадении данных соответствующая модель строения принимается как наиболее вероятная;
4. В отдельных случаях желательно иметь дополнительные аргументы в пользу адекватности принятой модели, которые можно получить с помощью

рентгеноструктурного метода, ЭПР, инфракрасной, электронной спектроскопии и т. д.

6.1. Обменный эффект и модель Гейзенберга-Дирака-Ван-Флека (ГДВФ)

Для того, чтобы ввести понятие обменного взаимодействия, рассмотрим образование двухэлектронной связи в молекуле водорода (теория Гайтлера – Лондона). Гамильтониан системы, состоящей из двух одинаковых атомов, содержащих по одному неспаренному электрону, имеет вид:

$$\hat{H} = \hat{H}_a + \hat{H}_b + \hat{H}_{ab} \quad (6.1),$$

где \hat{H}_a и \hat{H}_b относятся к изолированным центрам, а \hat{H}_{ab} описывает их взаимодействие. Пусть в основных состояниях центров a и b неспаренные электроны 1 и 2 занимают невырожденные орбитали Φ_a и Φ_b . Тогда в отсутствие взаимодействия волновая функция системы имеет вид $\Phi_a(1)\Phi_b(2)$. Одним из основополагающих положений квантовой механики является принцип неразличимости электронов: т.е. состояние системы не изменяется при произвольных перестановках электронов. Таким образом, в отсутствии взаимодействия рассматриваемая система является двукратно вырожденной. С учетом неразличимости тождественных частиц решением уравнения Шредингера будет также волновая функция – $\Phi = \Phi_a(2)\Phi_b(1)$. Поэтому в качестве функций нулевого приближения следует взять линейные комбинации, обладающие правильными свойствами симметрии:

$$\Psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2 \pm 2\delta}} [\Phi_a(1)\Phi_b(2) \pm \Phi_b(1)\Phi_a(2)] \quad (6.2),$$

где $\delta = \Phi_a | \Phi_b$ — интеграл перекрывания.

Принцип Паули допускает только такие состояния многоэлектронных систем, которые антисимметричны к перестановкам двух электронов. Следовательно, полные волновые функции системы двух электронов со спинами $S = 1/2$ и их проекциями α и β имеют вид:

$$\Psi_{1,2,3} = \Psi_- \begin{Bmatrix} \alpha(1)\alpha(2) \\ [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)]/\sqrt{2} \\ \beta(1)\beta(2) \end{Bmatrix} \quad (6.3),$$

$$\Psi_4 = \Psi_+ [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]/\sqrt{2}$$

где функции $\Psi_{1,2,3}$ и Ψ_4 принадлежат полному спину $S=1$ и 0.

Вычислив матричные элементы гамильтониана \hat{H} получаем приближенную разность энергий триплетного и синглетного состояний:

$$E(S=1) - E(S=0) = -2(K - \delta^2 Q)/(1 - \delta^4) = -2J_{12} \quad (6.4)$$

Величины Q и K :

$$\begin{aligned} Q &= \langle \Phi_a(1)\Phi_b(2) | \hat{H}_{ab} | \Phi_a(1)\Phi_b(2) \rangle \\ K &= \langle \Phi_a(1)\Phi_b(2) | \hat{H}_{ab} | \Phi_b(1)\Phi_a(2) \rangle \end{aligned} \quad (6.5)$$

называются кулоновским и обменным интегралами соответственно, J - энергетическая характеристика системы, называемая обменным параметром.

Таким образом, синглет-триплетное расщепление (6.4), получившее название **обменного**, имеет чисто электростатическую природу и обусловлено различной симметрией орбитальных функций синглетного и триплетного состояний. Оно снимает «перестановочное» вырождение, обусловленное неразличимостью электронов, причем величина расщепления равна $2J$. Однако формально его можно рассматривать как некоторое взаимодействие, ориентирующее спины электронов. Поэтому вводится эффективный гамильтониан обменного взаимодействия, приводящий к таким же расщеплениям:

$$\hat{H}_{\text{обм}} = -2J_{12}\hat{S}_1\hat{S}_2 \quad (6.6).$$

Выражая скалярное произведение $\hat{S}_1\hat{S}_2$ через оператор квадрата полного спина

$$2\hat{S}_1\hat{S}_2 = (\hat{S}_1 + \hat{S}_2)^2 - \hat{S}_1^2 - \hat{S}_2^2 = \hat{S}^2 - \hat{S}_1^2 - \hat{S}_2^2 \quad (6.7),$$

где $\hat{S} = \hat{S}_1 + \hat{S}_2$, находим, что собственные значения оператора (6.6) равны:

$$E(S) = -J_{12}[S(S+1) - S_1(S_1+1) - S_2(S_2+1)] \quad (6.8).$$

Отсюда

$$E(S=1) = -1/2J_{12}, \quad E(S=0) = 3/2J_{12} \quad (6.9),$$

$$\text{и } E(S=1) - E(S=0) = -2J_{12} \quad (6.10),$$

что совпадает с (6.4). Таким образом, в рассматриваемой системе для описания обменных расщеплений действительно можно использовать гамильтониан (6.6). Этот гамильтониан называется спиновым гамильтонианом (СГ).

СГ может быть обобщен на более сложные случаи, в том числе и на случай двух различных ионов A и B , имеющих на внешней оболочке M и N электронов соответственно. Мы опустим математические выкладки и приведем конечный результат.

$$\hat{H} = -2J\hat{S}_A\hat{S}_B \quad (6.11).$$

Спиновый гамильтониан такого вида получил название изотропного гамильтониана Гейзенберга—Дираха—Ван-Флека (ГДВФ) по имени авторов работ, которые развили и обосновали это приближение. (Изотропным он называется потому, что в нем используется скалярное произведение спинов.)

6.2. Диаграммы спиновых уровней для димеров

Для биядерного кластера с произвольными спинами взаимодействующих ионов

$$E(S) = -J[S(S+I) - S_1(S_1+I) - S_2(S_2+I)] \quad (6.12),$$

Причем, в соответствии с правилами сложения моментов

$$S = S_1 + S_2, S_1 + S_2 - I, \dots, |S_1 - S_2| \quad (6.13).$$

На рис. 6.3 приведена диаграмма спиновых уровней, построенная в соответствии с (6.12) для димера с $S_1=S_2=5/2$, отвечающая этому решению. Хорошо видно, что от знака обменного взаимодействия зависит, какой суммарный спин (а, следовательно, и магнитный момент) отвечает минимуму энергии.

1. В случае $J>0$ нижним является уровень с максимальным спином $S=S_1+S_2=5$. Это означает, что при понижении температуры заселенность этого уровня будет увеличиваться, а магнитный момент системы ($\mu_{\text{эфф}}=g\sqrt{(S_{\max}(S_{\max}+1))}$) будет повышаться и стремиться к максимальной величине. По аналогии с ферромагнитными материалами, которые ведут себя похожим образом, обмен при $J>0$ принято называть ферромагнитным.

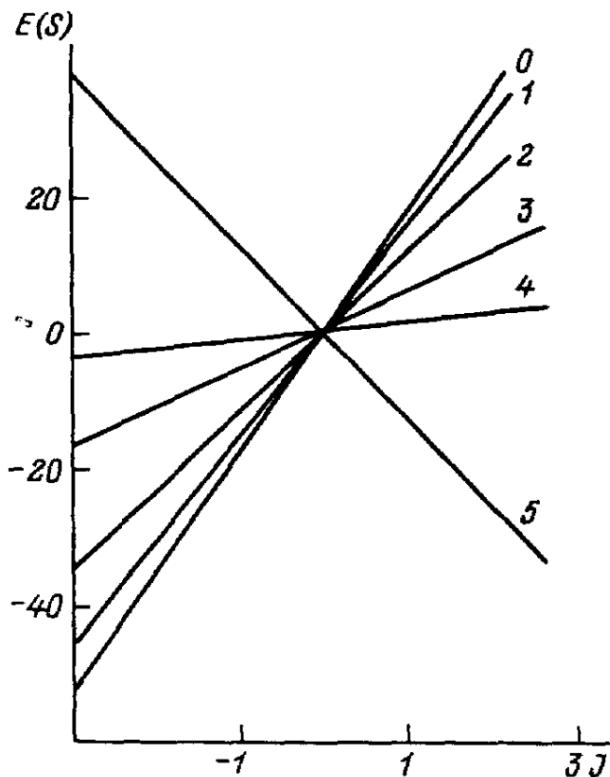


Рис. 6.3. Диаграмма спиновых уровней для димера с $S_1 = S_2 = 5/2$

2. В случае $J < 0$ нижним является уровень с минимальным спином $S = |S_1 - S_2| = 0$ и понижение температуры должно вызывать уменьшение магнитного момента. Поэтому по аналогии с антиферромагнитными материалами обмен в этом случае называют антиферромагнитным. В общем случае это не обязательно $\mu_{\text{эфф}} = 0$, так как при $S_1 \neq S_2$ $S_{\min} \neq 0$, но все равно это минимальная в данной системе величина момента.

3. При сильном антиферромагнитном обмене $|J| \gg kT$ во всем интервале температур будет заселен только нижний уровень $S=0$, и димер будет проявлять свойства тривиального диамагнетика. Если $S_a \neq S_b$, то для нижнего уровня $S \neq 0$, то димер будет вести себя как нормальный ланжевеновский парамагнетик с не зависящим от температуры магнитным моментом $\mu_{\text{эфф}} = g\sqrt{(S_{\min}(S_{\min} + 1))}$

4. В том случае, когда параметр обменного взаимодействия $|J|$ со-поставим по величине с тепловой энергией ($|J| \sim kT$), изменения температуры должны существенно влиять на относительные заселенности спиновых уровней с различными магнитными моментами, причем скорость и направление изменения μ зависят от величины и знака J .

Изложенные в п.п.1-4 закономерности указывают на возможности метода статической магнитной восприимчивости при исследовании обменных кластеров. Во-первых, согласно рассмотренным формулам, низкотемпературные пределы магнитных моментов (когда заселенным оказывается преимущественно уровень с минимальной энергией) могут принимать характерные значения, которые нетрудно связать со спинами и степенями окисления ионов, а во-вторых, сопоставляя теоретические и экспериментальные температурные зависимости магнитной восприимчивости можно определить величину J .

6.3. Обобщение гамильтониана ГДВФ на случай многоядерных комплексов

Существенным является обобщение рассмотренного гамильтониана для многоядерных комплексов:

$$\hat{H} = -2 \sum_{i,j} J_{i,j} \hat{S}_i \hat{S}_j \quad (6.14),$$

где индексы i, j нумеруют парамагнитные ионы. Число независимых параметров J_{ij} можно существенно сократить, если известна симметрия кластера. Например, для трехядерного кластера гамильтониан в общем случае имеет вид:

$$\hat{H} = -2J_{1,2}\hat{S}_1\hat{S}_2 - 2J_{2,3}\hat{S}_2\hat{S}_3 - 2J_{1,3}\hat{S}_1\hat{S}_3 \quad (6.15),$$

но если кластер имеет симметрию равнобедренного треугольника, то очевидно, что $J_{23}=J_{31}=J_2$

$$\hat{H} = -2J_1\hat{S}_1\hat{S}_2 - 2J_2(\hat{S}_2\hat{S}_3 + \hat{S}_1\hat{S}_3) \quad (6.16).$$

Дальнейшее повышение симметрии приводит к максимальному упрощению гамильтониана:

$$\hat{H} = -2J(\hat{S}_1\hat{S}_2 + \hat{S}_2\hat{S}_3 + \hat{S}_1\hat{S}_3) \quad (6.17).$$

Таким образом, знание структуры или, по крайней мере, симметрии многоядерного комплекса позволяет уменьшить число независимых обменных параметров в гамильтониане. Это особенно важно с экспериментальной точки

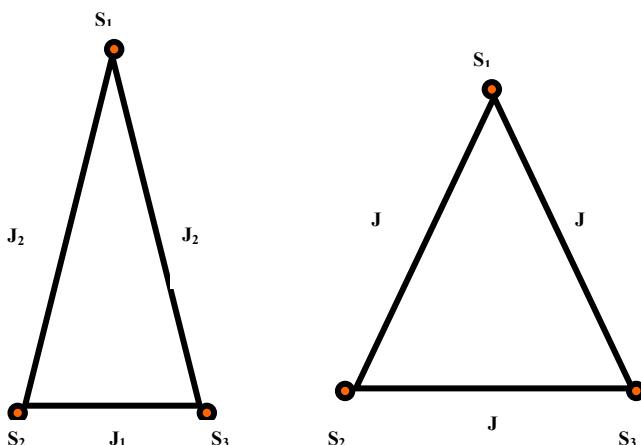


Рис.6.4. Схематичное изображение тримерных кластеров

зрения, т.к. уменьшение числа определяемых параметров делает более точной и однозначной процедуру их определения.

Возможна и обратная постановка задачи: по полученным из эксперимента соотношениям значений $J_{i,j}$ судить о симметрии кластера. Например, если для адекватного описания температурной зависимости магнитной восприимчивости некоторого тримера с одинаковыми парамагнитными ионами потребовалось привлечение модели с существенно различными обменными параметрами, то можно предположить, что тримерная молекула структурно искажена.

6.4.Ограничения модели ГДВФ

Модель ГДВФ не является универсальной в силу ряда ограничений. Первое и самое важное из них состоит в абсолютной неприменимости модели для орбитально-вырожденных систем.

Существуют и ряд других ограничений, которые требуют введения в модель ГДВФ специальных поправок. Эти поправки связаны с так называемыми неприменимости модели для орбитально-вырожденных систем.

1. При рассмотрении обменного эффекта предполагается, что перекрывания между орбиталями ионов очень малы. В теории обмена показывается, что перекрывание может быть учтено с помощью поправки на **биквадратичный** обмен, которая вводится в гамильтониан.

В решении гамильтониана появляется дополнительный член:

$$E(S) = -J[S(S+1) - S_a(S_a+1) - S_b(S_b+1)] - j[S(S+1) - S_a(S_a+1) - S_b(S_b+1)]^2 \quad (6.18).$$

Этот член не приводит к дополнительным расщеплениям, а только смещает уровни с определенными значениями полного спина S . Это можно легко показать, если вычислить разность $E(S_{max}) - E(S_{min})$.

Экспериментально биквадратичный обмен проявляется для систем с большими значениями полного спина. Так показано, что для обменно-связанных пар ионов Mn^{2+} со спинами $5/2$ отношение $j/J \approx 0.05$.

2. *Ассиметричный обмен.* Его появление является следствием спин-орбитального взаимодействия, которое игнорируется в модели ГДВФ, но может быть учтено введением оператора ассиметричного обмена:

$$\hat{H}_{as} = D[\hat{S}_a \times \hat{S}_b] \quad (6.19).$$

Величина параметра ассиметричного обмена дается оценочной формулой:

$$|D| \approx \frac{|g-2|}{g} J, \quad (6.20),$$

где g это g -фактор, J -обменный параметр в модели ГДВФ. Таким образом, для рассматриваемых орбитально-невырожденных систем $|D| \ll |J|$, а при $g=2$ $D=0$.

Ассиметричное обменное взаимодействие очень мало и обнаруживается только при самых низких температурах.

3. *Анизотропный обмен.* Он также обусловлен спин-орбитальным взаимодействием и может быть учтен введением в гамильтониан соответствующих поправок:

$$\hat{H}_d = \sum_{\alpha, \beta} J^{\alpha, \beta} (\hat{S}_{a, \alpha} \hat{S}_{b, \beta} + \hat{S}_{a, \beta} \hat{S}_{b, \alpha}) \quad (6.21),$$

где индексы α и β нумеруют компоненты векторных операторов $\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z$.

Параметр оператора анизотропного взаимодействия имеет порядок величины $|J^{\alpha, \beta}| \approx (\frac{|g-2|}{g})^2 J$. Влияние этого параметра проявляется только при низких температурах. Это же можно сказать и о диполь-дипольном взаимодействии между магнитными моментами ионов ($\mu = -g\beta S$), которое также включают в оператор анизотропного обмена.

В большинстве случаев обменный параметр $|J|$, вычисленный в соответствии с моделью ГДВФ, составляет $10\text{--}1000\text{ см}^{-1}$. По сравнению с ним все поправки, рассмотренные выше, обычно малы и часто ими можно пренебречь.

6.5. Механизмы обмена

Для того чтобы в полиядерных кластерах осуществился обмен необходимо, чтобы неспаренные электроны двух соседних ионов взаимодействовали. Если ионы находятся достаточно близко, то взаимодействие может быть обеспе-

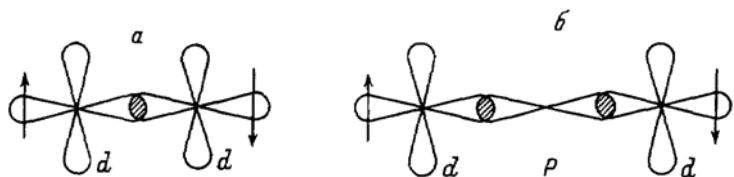


Рис. 6.5 Схемы прямого (а) и косвенного обмена (б)

печено прямым перекрыванием орбиталей (рис. а), то есть прямым обменом. Но с увеличением расстояния между атомами такой обмен должен бы исчезать. Однако экспериментально установлено, что в соединениях переходных металлов, содержащих мостиковые лиганды, величина обменного параметра может достигать значений $100\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ даже при длине цепочки металл—лиганд—металл в $5\text{--}6\text{ \AA}$. Такое взаимодействие, возникающее за счет делокализации неспаренных электронов по протяженным молекулярным орбиталам, включающим орбитали мостиковых лигандов, получило название сверхобмена, или косвенного обмена (рис. б).

Согласно теории Крамерса-Андерсона, правильную оценку параметра сверхобмена $-2J$ можно получить, если сверхобмен рассматривать как прямое взаимодействие между магнитными орбиталями Φ_a и Φ_b , включающими не только d -функции ионов металла, но и волновые функции окружающих их лигандов, на которые вследствие эффектов ковалентности делокализуются электроны ионов металла. Одним из основных результатов теории является следующее выражение, которое чаще всего используется для анализа обменных взаимодействий:

$$-2J = -2\langle \Phi_a \Phi_b | e^2 / r_{1,2} | \Phi_b \Phi_a \rangle + 2b^2 / U \quad (6.22),$$

Здесь b –интеграл переноса электронов между центрами, а U - энергия переноса, необходимая для перевода системы в возбужденное состояние с двумя электронами на центре (для всех d- элементов $U\sim 10\text{эВ}$.

Имеются два основных механизма обмена, которые могут реализоваться как при прямом, так и при косвенном обмене:

1. Этот механизм реализуется, если орбитали неспаренных электронов перекрываются. В этом случае неспаренный электрон одного центра может делокализоваться к другому центру и притягиваться к его положительно заряженному остову. При косвенном обмене делокализация неспаренных электронов есть результат образования протяженных многоцентровых молекулярных орбиталей. Принципиально этот механизм не отличается от механизма образования химической связи, поэтому ему соответствует антиферромагнитное взаимодействие ($J<0$). Антиферромагнитному вкладу соответствует второе слагаемое в ().

2. Другой вклад связан с отталкиванием неспаренных электронов двух центров ($e^2/r_{1,2}$). Поскольку и при прямом, и при косвенном обмене есть область «существования» неспаренных электронов двух центров, то в обоих случаях наблюдается межэлектронное отталкивание, приводящее к ферромагнитному вкладу ($J>0$). Этот вклад примерно на порядок меньше первого. Однако он может стать преобладающим, если взаимодействующие орбитали ортогональны, и вклад, обусловленный делокализацией, близок к нулю. Ферромагнитный вклад описывается первым членом выражения (6.22).

При сильном антиферромагнитном прямом обмене ($|J|>>kT$) механизм взаимодействия аналогичен образованию ковалентной металл-металл связи. В этом случае связи настолько прочны, что вещества ведут себя как диамагнетики, несмотря на наличие неспаренных электронов. Условием образования таких связей является наличие в структуре соединения коротких металл-металл расстояний. Гуденаф предложил эмпирическое уравнение, которое позволяет оценить величину критического межатомного расстояния ($R^{3d}_{\text{крит.}}$).

$$R_{\text{круп}}^{3d} \approx [3.05 - 0.05m - 0.03(z - z_{Ti}) - 0.04S_i(S_i + 1)] \quad (6.23),$$

где m – степень окисления; S_i - спиновое квантовое число; z - атомный номер переходного металла. Так для ионов Ti^{3+} вычисленное по (6.23) критическое межатомное расстояние, составляет 2.87 \AA .

На основе изложенных выше соображений можно в частности предсказать зависимость параметра антиферромагнитного обмена J от электроотрицательности лигандов.

Согласно теории Андерсона, величина $|J|$ должна возрастать при усилении делокализации неспаренных электронов на мостиковые лиганды, то есть при увеличении степени ковалентности связи металл–лиганд. Однако, как известно из теории химической связи, степень ковалентности растет с уменьшением электроотрицательности лиганда. Следовательно, в этом же ряду можно ожидать усиление антиферромагнитного взаимодействия.

И действительно, в соответствии с этим выводом обменные взаимодействия, например, в линейном антиферромагнетике CuBr_2 сильнее, чем в соответствующем хлориде CuCl_2 .

6.6. Типы обмена

Качественный вывод о знаке обменного взаимодействия часто можно сделать на основе анализа условий перекрывания орбиталей: если интеграл перекрывания равен нулю, то обмен ферромагнитен, в противном случае обмен скорее всего антиферромагнитен. Проведение такого анализа проще всего для двух случаев: когда группа атомов металл–лиганд–металл расположена на одной прямой, и когда она образует угол 90° . Поскольку эти типы обмена, кроме того, очень часто встречаются в реальных кластерах, для их обозначения используют специальные термины: обмен на 180° и обмен на 90° . Ввиду важности этих двух случаев рассмотрим их подробнее.

Пусть два неспаренных электрона, принадлежащих ионам a и b , взаимодействуют через мостиковый лиганд L . В реальном комплексе, конечно, есть другие концевые или мостиковые лиганды, причем последние могут свя-

зывать данные парамагнитные ионы между собой или с другими парамагнитными ионами комплекса. Однако роль концевых лигандов в основном сводится к участию в создании кристаллического поля определенной симметрии, поэтому для простоты ограничимся одним лигандом.

В комплексе неспаренные электроны расположены на «магнитных» молекулярных орбиталях.

$$\begin{aligned}\Phi_1 &= \alpha_1 \Phi_a + \beta_1 \Phi_L + \gamma_1 \Phi'_L + \dots, \\ \Phi_2 &= \alpha_2 + \beta_2 \Psi_L + \gamma_2 \Psi'_L + \dots,\end{aligned}\quad (6.24),$$

где Φ_a , Φ_b — d -орбитали ионов металла, Φ_L , Ψ_L — s- и p-орбитали мостиковых лигандов, которые перекрываются с d -орбиталями ионов металла. Для того

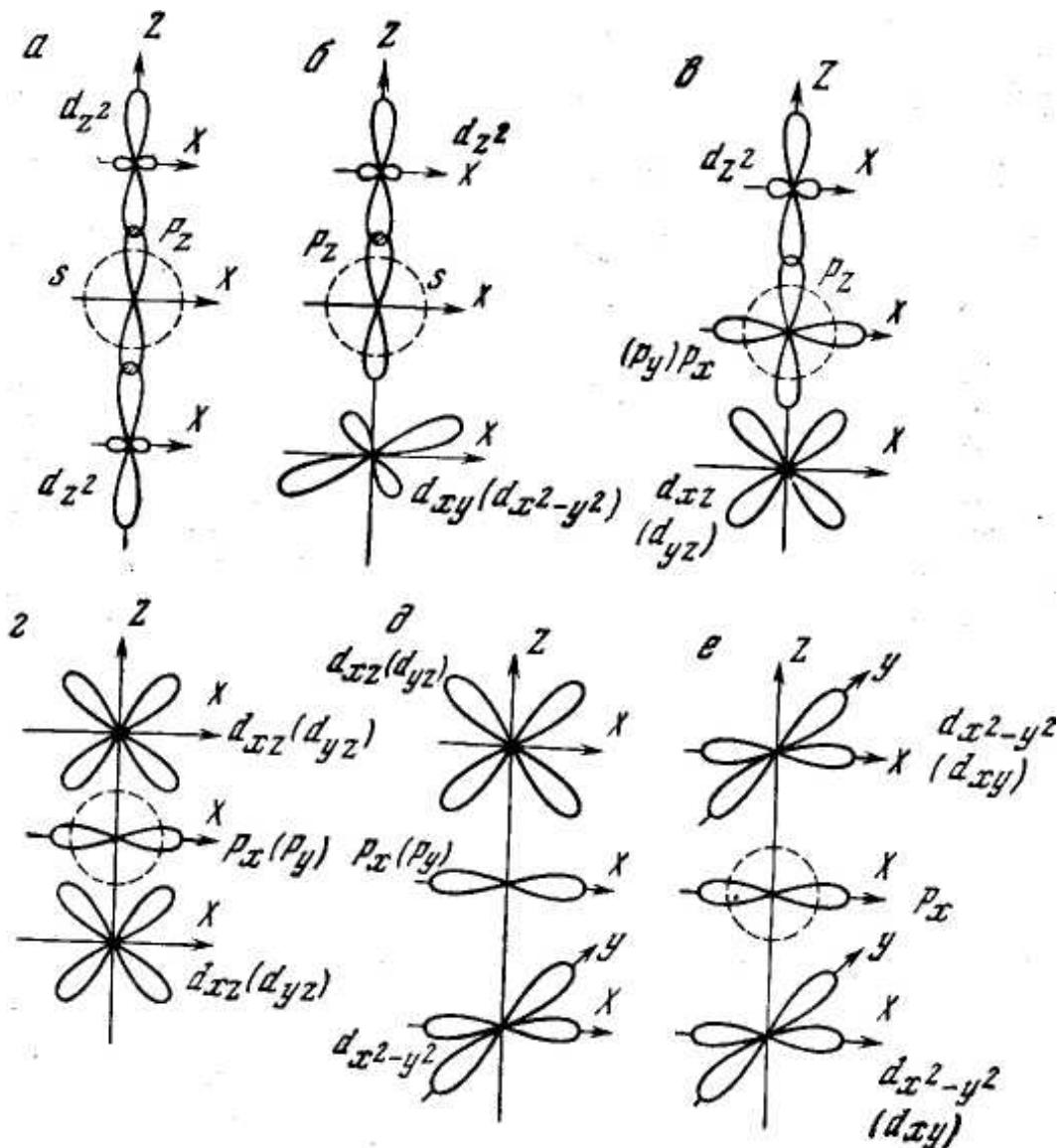


Рис. 6.6. Взаимное расположение орбиталей ионов металла и лигандов в случае обмена на 180° и общей оси Z

чтобы решить вопрос о знаке взаимодействия, нужно рассмотреть перекрывания вдоль цепочки $(\Phi_a - \Phi_L)$, $(\Phi_L - \Phi_L^I)$ $(\Phi_L^I - \Phi_L)$, $(\Phi_L - \Phi_b)$. В соответствии с принятой системой обозначений, \parallel указывает на наличие, а \perp на отсутствие перекрывания орбиталей. Тогда для простого случая, изображенного на рис. 6.5 b, можно записать: $(d_{xy} \parallel p_x \parallel d_{xy})$. Следовательно $J < 0$. Это типичная ситуация для так называемого 180° обмена.

На рис. 6.6 представлен ряд других случаев взаимного расположения орбиталей металлов и лигандов, приводящих к возникновению такого обмена.

Поскольку максимальной протяженностью вдоль оси обладают орбитали d_{z2} , ясно, что наибольшие перекрывания возникают в случае, представленном на рис. a. Соответствующие пути обмена имеют вид: $(d_{z2} \parallel p_z \parallel d_{z2})$, $(d_{z2} \parallel s \parallel d_{z2})$.

С этими путями обмена связаны сильные антиферромагнитные вклады, причем во втором случае вклад гораздо меньше, так как s-орбита распределена по энергии ниже p-орбитали и интеграл перекрывания с ней также меньше. Можно упомянуть также о ферромагнитных вкладах $(d_{z2} \parallel s \perp p_z \parallel d_{z2})$, $(d_{z2} \parallel p_z \perp s \parallel d_{z2})$, связанных с ортогональностью s- и p-орбиталей, однако они много меньше рассмотренных выше, и мы их учитывать не будем. Сильные антиферромагнитные вклады возникают также в следующем случае (см. рис. 2): $(d_{xz} \parallel P_x \parallel d_{xz})$ или $(d_{yz} \parallel p_y \parallel d_{yz})$, когда между d- и p-орбиталями образуется π -связь. Поскольку s-функция одинаковым образом перекрывает с двумя лепестками d-функции, то полный интеграл перекрывания $\langle d_{xz} | s \rangle$ или $\langle d_{yz} | s \rangle$ равен нулю и соответствующий путь обмена $(d_{xz} \perp s \perp d_{xz})$ или $(d_{yz} \perp s \perp d_{yz})$ приводит к ферромагнитному вкладу, который мал по сравнению с антиферромагнитным .

Этими двумя случаями число ситуаций, приводящих к сильным антиферромагнитным вкладам в косвенный обмен, исчерпывается. В других случаях возникают преимущественно ферромагнитные вклады.

Для всех случаев, приведенных на рассмотренной схеме, характерно то, что у металлических ионов и лиганда имеется общая ось (z). Однако 180° обмен

возможен и когда оси Z локальных систем координат перпендикулярны общей плоскости XY . Некоторые возможные способы расположения орбиталей представлены на рис. 6.7.

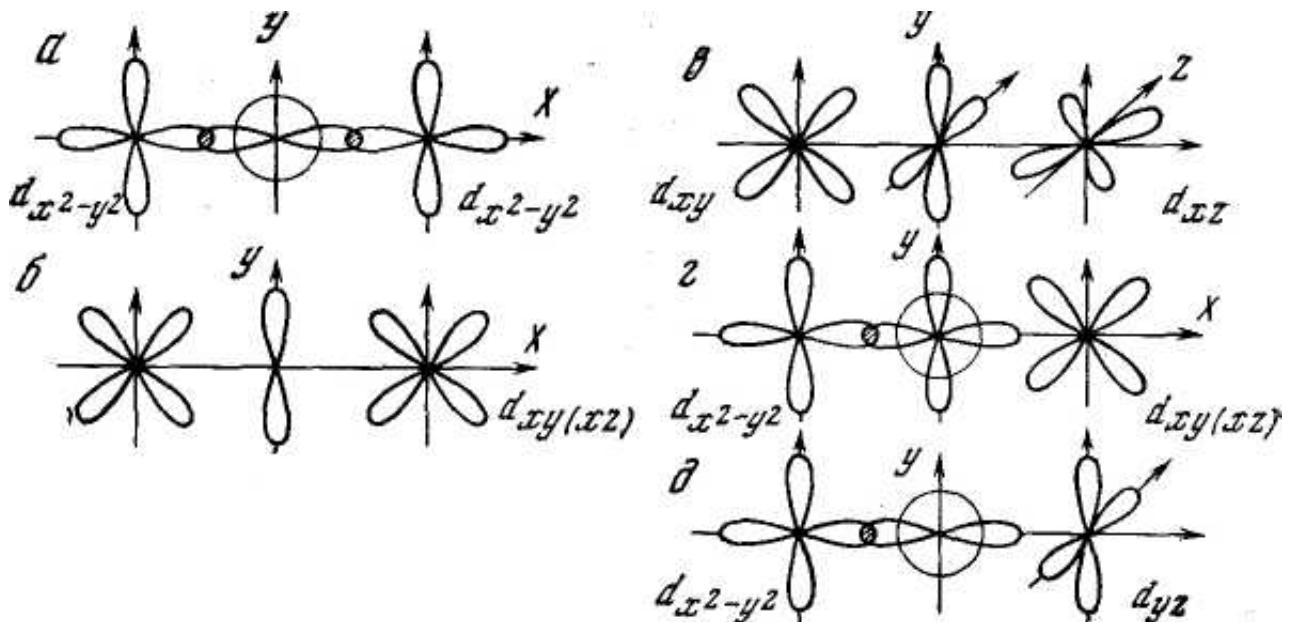


Рис.6.7. Взаимное расположение орбиталей ионов металла и лигандов в при обмене на 180° в случае общей плоскости

Прежде всего, отметим, что орбитали d_z , вытянуты преимущественно вдоль оси Z и очень слабо перекрываются с орбиталями лигандов, расположенных в плоскости XY . Поэтому мы их рассматривать не будем.

Как и в предыдущем случае, начнем с анализа ситуаций, в которых реализуются наиболее сильные антиферромагнитные взаимодействия.

Из рис. 6.7 следует, что наибольшие перекрывания и наибольшие антиферромагнитные вклады возникают в случае, представленном на рис. *a*, для которого пути обмена могут быть записаны как ($d_{x^2-y^2} \parallel p_x \parallel d_{x^2-y^2}$) и ($d_{x^2-y^2} \parallel s \parallel d_{x^2-y^2}$). Значительно меньшие ферромагнитные вклады мы игнорируем. Для случая (см. рис. *b*), иллюстрирующего пути обмена ($d_{xy} \parallel p_y \parallel d_{xy}$) и ($d_{xz} \parallel p_z \parallel d_{xz}$), характерны сильные перекрывания и, следовательно, сильный антиферромагнитный обмен.

Остальные схемы на рис.6.7 иллюстрируют ситуации, в которых реализуется ферромагнитный обмен. Так, схеме на рис.6.7 *c* соответствует путь обме-

на ($d_{xy} \parallel p_y \perp p_z \parallel d_{xz}$), для которого межэлектронное отталкивание велико и параметр обмена принимает довольно большие значения. Есть и другие ферромагнитные пути обмена рис. 2, д.

Подчеркнем, что для большинства рассмотренных схем мы ограничились анализом только тех путей обмена, которые способствуют наибольшим перекрываниям орбиталей лиганда и ионов металла. Для этих путей степень делокализации неспаренных d электронов на лиганды максимальна, и обменное взаимодействие, обусловленное притяжением к остову второго атома или межэлектронным отталкиванием, достигает наибольших величин.

Таким же образом рассмотрим обмен на 90° .

Для обмена на 90° , когда угол металл—лиганд—металл составляет 90° , число возможных ситуаций очень велико, поэтому на рис. приведены только наиболее типичные. Начнем с анализа взаимного расположения орбиталей, благоприятствующего возникновению сильных антиферромагнитных взаимодействий.

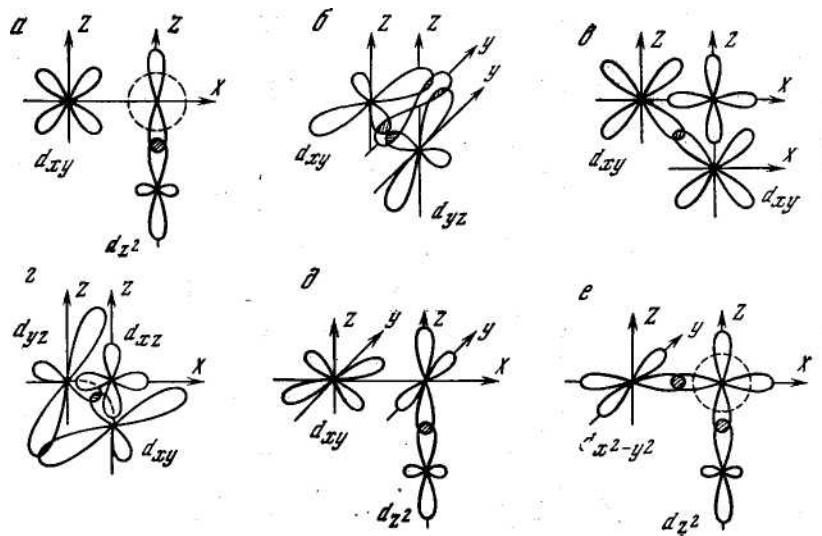


Рис. 6.8. Взаимное расположение орбиталей ионов металла и лигандов в случае обмена на 90°

На рис. 6.8 *a* представлена схема расположения орбиталей, которой соответствует путь обмена ($d_{xy} \parallel P_y \parallel d_{z^2}$), так, что $J < 0$. Учет других орбиталей лиганда приводит к меньшим ферромагнитным вкладам.

Большой антиферромагнитный вклад возникает также в случае (рис. 6.8 *б*) вследствие реализации пути обмена ($d_{xy} \parallel P_y \parallel d_{xy}$). Расположение орбиталей, изображенное на рис. 6.8.*в*, интересно тем, что для него возможно появление не только косвенного ферромагнитного обмена ($d_{xz} \parallel p_z \perp p_x \parallel d_{xz}$), но и прямого антиферромагнитного вклада ($d_{xz} \parallel d_{xz}$).

Аналогичная ситуация существует в случае (рис. 6.8.*г*), где возможны пути обмена ($d_{x2-y2} \parallel p_x \perp p_z \parallel d_{z2}$) и ($d_{x2-y2} \parallel s \parallel d_{z2}$). Рис.6.8 *д* иллюстрирует взаимное расположение орбиталей, благоприятствующее возникновению сильных ферромагнитных взаимодействий: ($d_{xy} \parallel p_y \perp p_z \parallel d_{z2}$), ($d_{xy} \perp \parallel d_{z2}$).

Менее определенные выводы можно сделать в случае (рис. 6.8 *е*), для которого наиболее важными являются пути обмена ($d_{x2-y2} \parallel p_x \perp p_z \parallel d_{z2}$) и ($d_{x2-y2} \parallel s \parallel d_{z2}$), соответствующие ферро- и антиферромагнитному вкладам.

Другие возможные схемы расположения орбиталей лиганда и ионов металла в случае обмена на 90° к каким-либо принципиально новым особенностям не приводят.

6.7. Радиальная зависимость сверхобмена

Вывод об убывающем характере зависимости сверхобмена от расстояния между центрами (R) не вызывает сомнений. При больших расстояниях металл—лиганд химическая связь и обусловленные ею взаимодействия исчезают. Однако для детального анализа закономерностей проявления сверхобмена необходимо знать и конкретный вид этой зависимости.

Первые систематические исследования в данной области установили эмпирическую закономерность для оксидов переходных металлов, из которой следует, что

$$-2J \sim R^{-n} \quad (6.25),$$

где $n = 10 \div 12$. Указанная зависимость справедлива не только для оксидов, но и для кубических перовскитов AMF_3 с $M = Mn, Co, Ni$.

Тот факт, что простое соотношение пригодно для различных систем свидетельствует о том, что радиальная зависимость энергии сверхобмена обусловле-

на неким общим механизмом. Таким механизмом является закономерное уменьшение интеграла перекрывания металл—лиганд при увеличении R . При этом также сокращается параметр ковалентности связи α , который пропорционален интегралу перекрывания. Этим обусловлено и то, что $-2J \sim \alpha^4$.

6.8. Связь обмена и донорной способности лигандов

На основании соотношения $-2J \sim \alpha^4$ можно сделать важный вывод. Как известно, повышение донорной способности лиганда приводит к увеличению степени ковалентности α , что, согласно приведенному соотношению, должно сопровождаться резким усилием обмена. Это действительно так. Например, в ряду соединений с мостиковыми лигандами F^{1-} , O^{2-} , S^{2-} , Se^{2-} , для которого характерно повышение степени ковалентности σ - и π -связей, величина обменного параметра $2|J|$ возрастает.

6.9. Угловая зависимость сверхобмена

Изменения углов металл—лиганд—металл, как и другие изменения в структуре кластера, должны влиять на условия перекрывания орбиталей и, следовательно, на значения обменных параметров. Это хорошо видно на примере сопоставления структуры и магнитных свойств ряда димерных комплексов Cu^{2+} с двумя гидроксильными мостиками.

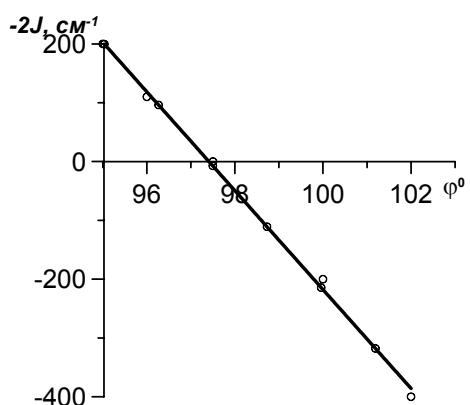
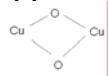


Рис.6.9. Угловая зависимость сверхобмена для димерных комплексов двухвалентной меди с обменным фрагментом



Эти комплексы имеют в общем близкие структуры, и угол $Cu—O—Cu$ составляет $\phi \sim 90^\circ$. Неспаренные электроны ионов Cu^{2+} (d^9) в димерах занимают орбитали $d_{x^2-y^2}$. Взаимодействие между орбиталями $d_{x^2-y^2}$ при $\phi = 90^\circ$ должно

приводить к довольно сильному ферромагнетизму. Экспериментальные данные согласуются с этим выводом (рис. 6.9).

Отклонения угла от 90° приводят к нарушению условий симметрии, обеспечивающих равенство нулю интегралов перекрывания между орбиталями неспаренных электронов. Вследствие этого даже при сравнительно небольших изменениях φ от 90° антиферромагнитные вклады начинают преобладать, и величина $2J$ резко уменьшается.

Интересно отметить, что эта угловая зависимость обменного параметра довольно хорошо аппроксимируется линейной функцией

$$2J = (74,53 \varphi + 7270) \text{ см}^{-1} \quad (6.26).$$

Угловая зависимость сверхобмена часто описывают формулой

$$J = J_{90} \sin^2 \varphi + J_{180} \cos^2 \varphi \quad (6.27),$$

где J_{90} и J_{180} — значения параметров взаимодействия при обмене на 90° и 180° соответственно.

Формула (6.27) довольно часто используется в теории сверхобмена для аппроксимации угловой зависимости обменного параметра, но, однако, более реалистичной является формула

$$J = J_{90} \sin^2 \varphi + J_{180} \cos^2 \varphi + J_1 \cos \varphi + J_0 \quad (6.28),$$

которая при малых J_1 и J_0 переходит в (6.27), а при малых J_{90} и J_{180} и $\varphi \approx 90^\circ$ — в (6.26). Последнее утверждение требует некоторых пояснений:

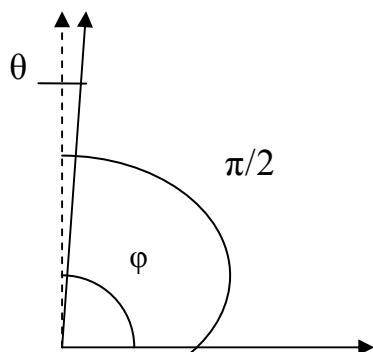


Рис. 6.10. Некоторые угловые соотношения

$\cos \varphi = \sin \theta$; при $\varphi \approx \pi/2$ θ — малый угол (рис. 6.10). Из теории пределов известно, что при $\theta \rightarrow 0$ $\sin \theta \rightarrow \theta$, тогда $\cos \varphi \approx \pi/2 - \theta$, и уравнение (6.28) принимает

вид: $J = \pi/2 J_1 - J_1 \varphi + J_0$, где угол φ измеряется в радианах. Это линейная функция, аналогичная (6.26).

Следует отметить, что рассмотренные угловые зависимости сверхобмена не являются универсальными, а во многом определяются геометрией комплексных соединений.

Из вида формулы (6.28) следует, что относительные изменения обменных параметров J вблизи точки $\varphi = 180^\circ$ невелики. Следовательно, можно ожидать, что для антиферромагнитных кластеров с обменом на 180° значения параметров J будут мало чувствительны к небольшим вариациям геометрии обменного фрагмента, включающего парамагнитные ионы и мостиковые лиганды. Это заключение существенным образом используется в модели обменных каналов.

6.10. Модель обменных каналов

Мы рассмотрели зависимость величины J от геометрического строения и электронного в рядах родственных комплексов одного металла. Модель каналов, развитая в работах Калиникова и Ракитина, позволяет исследовать зависимость обменных параметров от числа неспаренных электронов на центрах при условии сохранения структуры обменного фрагмента.

Изложение существа модели обменных каналов удобнее начать с простого примера.

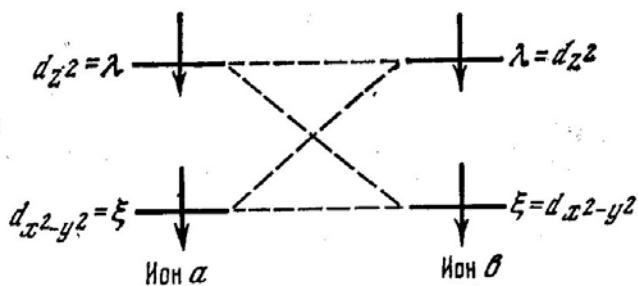


Рис. 6.11. Полузаполненные орбитали и каналы обмена для случая $S_a = S_b = 1$

Рассмотрим два взаимодействующих орбитально-невырожденных иона, причем каждый из ионов содержит несколько неспаренных электронов. Для каждой пары электронов, один из которых принадлежит иону a , а дру-

гой — иону b , полный обменный гамильтониан, который получается в результате суммирования по всем парам электронов, имеет вид:

$$\hat{H} = \sum_i \sum_j -2J \hat{S}_{ai} \hat{S}_{bj} \quad (6.29),$$

где индексы i и j нумеруют неспаренные электроны ионов a и b соответственно. Для случая двух электронов на ион (6.29) преобразуется в:

$$\hat{H} = -2J_{\xi\xi} \hat{S}_{a\xi} \hat{S}_{b\xi} - 2J_{\lambda\lambda} \hat{S}_{a\lambda} \hat{S}_{b\lambda} - 2J_{\xi\lambda} \hat{S}_{a\xi} \hat{S}_{b\lambda} - 2J_{\lambda\xi} \hat{S}_{a\lambda} \hat{S}_{b\xi} \quad (6.30).$$

Каждая из величин J_{ij} обусловлена взаимодействием определенной пары электронов, представляющим, таким образом, канал обмена. В данном случае число каналов равно 4. Можно показать, что в общем случае оно равно $4S_a S_b$. Таким образом:

$$J_{\Sigma} = \sum_i \sum_j J_{i,j} = 4S_a S_b J \quad (6.31).$$

Для рассмотренного случая $J = (J_{\xi\xi} - J_{\lambda\lambda} - J_{\xi\lambda} - J_{\lambda\xi})/4$.

Предполагается, что в рядах изоструктурных соединений, содержащих одинаковые лигандаe и парамагнитные ионы одного периода с близкими параметрами электронного строения, величины J_{ij} отличаются не слишком сильно. Это позволяет ввести предположение о переносимости указанных вкладов.

Свойство переносимости дает возможность откалибровать параметры J_{ij} по известным экспериментальным данным, а затем использовать их для предсказания магнитных свойств других систем, принадлежащих к рассматриваемому изоструктурному ряду.

Можно рассмотреть, например, перовскиты KMF_3 с $M = Cu^{2+}$ и Ni^{2+} . В этих кристаллах ионы переходных металлов связаны обменом на 180° через мостиковый ион F^- . В кристаллах $KCuF_3$ неспаренные электроны занимают орбитали $d_{x^2-y^2}$, а в кристаллах $KNiF_3$ — $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} . Поскольку ионы Cu^{2+} и Ni^{2+} являются соседями в периоде и имеют одинаковые степени окисления, то можно ожидать, что величины вкладов по одинаковым каналам близки.

Тогда, подставляя экспериментальное значение обменного параметра для KCuF_3

$$-131 \text{ см}^{-1} = 4 * 1/2 * 1/2 * J; J = -131 \text{ см}^{-1}$$

получаем оценочное значение параметра для KNiF_3 :

$$J / (4 * 1 * 1) = -131 \text{ см}^{-1} / 4 = 32.5 \text{ см}^{-1},$$

которое хорошо согласуется с экспериментальной величиной — 31 см^{-1} .

В общем виде основное содержание модели обменных каналов можно сформулировать в виде правила:

Величина обменного параметра J в гамильтониане Гейзенберга—Дирака—Ван-Флека равна сумме вкладов по всем межионным одноэлектронным каналам $J_{i,j}$, деленной на число таких каналов, равное $4S_aS_b$, причем величина «одноэлектронного» вклада мало зависит от числа неспаренных электронов на парамагнитных ионах.

Ряд условий, соблюдение которых необходимо для применимости модели обменных каналов, уже упоминалось: это изоструктурность соединений и не слишком сильные различия электронного строения парамагнитных ионов. Выполнение этих условий необходимо для того, чтобы перекрывания орбиталей, образующих канал, при замене ионов сильно не изменялись. Кроме того, модель обменных каналов не следует применять в случае обмена на 90° , так как в этом случае параметры взаимодействия очень чувствительны к небольшим вариациям структуры.

Формула (6.31) имеет глубокое физическое обоснование: обменные параметры модели ГДВФ представляют собой эффективные величины, определяющие интервалы между спиновыми мультиплетами. Суммарные же параметры (6.31) являются алгебраической суммой вкладов по одноэлектронным каналам и непосредственно связаны, таким образом, с конкретными механизмами обменных взаимодействий независимо от спинов ионов. Поясним это примером. Пусть геометрия кластера такова, что реализуется только один эффективный канал обмена с величиной вклада J_{aa} . Тогда при про-

движении по ряду кластеров от системы с $S_1 = S_2 = 1/2$, в которой реализуется только этот канал, к системе с $S_1 = S_2 = 5/2$ величина J будет уменьшаться от J_{aa} до $J_{aa}/25$, что может породить представление об ослаблении обменных взаимодействий вдоль такого ряда. Величина же $J_\Sigma = 4S_aS_bJ$ по всему ряду будет практически постоянна ($J_\Sigma = J_{aa}$), отражая факт неизменности обменных взаимодействий.

6.11. Типы обменных кластеров

В зависимости от особенностей структуры соединения могут реализоваться те или иные типы обменных кластеров. Так известно огромное количество димерных систем, то есть систем, магнитные свойства которых определяются обменно-связанными парами ионов. Такими системами могут быть как молекулярные, так и кристаллические соединения. Обменное взаимодействие может связывать и большее число центров. В зависимости от числа центров они называются тримерами, тетрамерами, пентамерами и.т. д. Причем, тетramerы и другие многоцентровые кластеры могут быть как плоскими, так и объемными. Отдельно можно выделить линейные цепи, которые могут иметь конечную длину, а могут быть бесконечными. Такие кластеры, например, могут образовываться в качестве промежуточных продуктов при синтезе полимерных комплексов. Бесконечные линейные цепи как и квадратные решетки, занимают промежуточное положение между трехмерными магнитными материалами и конечными кластерами. С одной стороны обменными взаимодействиями в них связано бесконечное число парамагнитных центров, что сближает их с трехмерными магнетиками (ферро- или антиферро-). С другой стороны линейные цепи и квадратные решетки, как и конечные кластеры, ни при какой температуре не переходят в магнитно-упорядоченное состояние.

6.11.1. Димеры

Остановимся подробнее на аналитическом описании температурной зависимости магнитной восприимчивости димеров. Во-первых, это наиболее про-

стой объект, а во-вторых, в большинстве случаев, аналитическое описание многоцентровых кластеров сводится также к рассмотрению совокупности парных взаимодействий.

Обратимся к основополагающему в магнетохимии уравнению Ван-Флека (см. ф-ла 5.11). Полагая $E_i^{(2)}=0$, получаем:

$$\chi_a = N \frac{\sum_i [(E_i^{(1)})^2 / kT] e^{-E_i^0 / kT}}{\sum_i e^{-E_i / kT}} \quad (6.32).$$

Как мы уже знаем, для расчета восприимчивости надо определить структуру энергетических уровней. Для этого рассмотрим пару обменно-связанных орбитально-невырожденных ионов со спинами S_a и S_b и изотропными g -факторами g_1 и g_2 . Решение спинового гамильтонiana в модели ГДВФ имеет, как мы показали, вид (см. ф-лу 6.8):

$$E(J, S) = -J[S(S+1) - S_a(S_a+1) - S_b(S_b+1)],$$

причем $S = S_a + S_b, S_a + S_b - 1, \dots |S_a - S_b|$.

Каждое состояние с определенным значением полного спина S в отсутствии поля $2S+1$ -кратно вырождено по проекциям спина, принимающим значения

$$M_s = S, S-1, \dots, -S \quad (6.33).$$

Магнитные моменты отдельных ионов равны

$$\mu_a = -g\beta S_a, \mu_b = -g\beta S_b \quad (6.34),$$

а их сумма

$$\mu = -g\beta(S_a + S_b) = -g\beta S \quad (6.35).$$

Отсюда зеемановские коэффициенты первого порядка

$$E_i^{(1)} = g\beta M_s \quad (6.36),$$

где M_s может принимать все значения из набора (6.33).

Подставляя все величины $E_i^{(1)}$ в уравнение Ван Флека и учитывая, что

$$\sum_{m_s=-S}^S M_s^2 = \frac{S(S+1)(2S+1)}{3} \quad (6.37),$$

получаем формулу для молярной восприимчивости димера, где суммирование производится по всем значениям полного спина.

$$\chi_m = Ng^2 \beta^2 \frac{\sum_S S(S+1)(2S+1) e^{-E(J,S)/kT}}{3kT \sum_S (2S+1) e^{-E(S,J)_i/kT}} \quad (6.38).$$

Эта формула описывает температурную зависимость моля димерных молекул. В магнетохимии принято рассчитывать восприимчивость на моль ионов металла. С учетом этого и температурно-независимого парамагнетизма ($N\alpha$) формула приобретает вид:

$$\chi_m = Ng^2 \beta^2 \frac{\sum_S S(S+1)(2S+1) e^{-E(J,S)/kT}}{n3kT \sum_S (2S+1) e^{-E(S,J)_i/kT}} + N\alpha \quad (6.39),$$

где $n=2$.

Это общая форма уравнения, описывающего температурную зависимость магнитной восприимчивости димерной фазы. Теоретические уравнения для частных случаев получаются в результате подстановки соответствующих значений S и g .

Так для случая $S_a=S_b=1/2$ уравнение приобретает вид

$$\chi_m = \frac{Ng^2 \beta^2}{2 \bullet 3kT} [1 + 1/3 \exp(-\frac{2J}{kT})]^{-1} + N\alpha \quad (6.40).$$

Эта формула называется уравнением Блини-Бауэрса по имени авторов работы, в которой она впервые была получена.

Вернемся к общему выражению (6.39) и проанализируем магнитные свойства димера в разных температурных областях (членом $N\alpha$ для простоты пренебрежем).

1. Высокие температуры: $|J| \ll kT$. При этом условии $E(J, S)/kT \sim 0$, $e^{-E(J, S)/kT} \sim 1$. Производя суммирование в числителе и знаменателе (6.39), получаем:

$$\begin{aligned}\chi'_m(T \rightarrow \infty) &= \frac{Ng^2\beta^2}{2 \bullet 3kT} [S_a(S_a + 1) + S_b(S_b + 1)] = \\ &= 1/2 \bullet \left[\frac{Ng^2\beta^2}{3kT} S_a(S_a + 1) + \frac{Ng^2\beta^2}{3kT} S_b(S_b + 1) \right]\end{aligned}\quad (6.41).$$

Видно, что восприимчивость димера при высоких температурах стремится к среднему значению восприимчивостей составляющих его парамагнитных частиц. Это означает, что при высоких температурах, когда $kT \gg |J|$, тепловое движение «разрушает» связь между спинами в кластере и парамагнитные ионы ведут себя как независимые частицы. В частном случае, когда $S_a = S_b = S$

$$\chi'_m(T \rightarrow \infty) = \frac{Ng^2\beta^2}{3kT} S(S+1) \quad (6.42).$$

Эта формула описывает чисто спиновую восприимчивость ансамбля невзаимодействующих одинаковых парамагнитных частиц.

Поскольку эффективный момент невзаимодействующих орбитально-невырожденных ионов равен:

$$\mu_{\text{эфф}} = \sqrt{3kT\chi/N\beta^2} = g\sqrt{S(S+1)}\mu_B, \quad \text{то для } (6.42) \quad \text{можно записать:}$$

$$\mu_{\text{эфф}}(T \rightarrow \infty) = \sqrt{(\mu_a^2 + \mu_b^2)/2}.$$

Обратим внимание на то, что магнитный момент в отличие от восприимчивости не является аддитивной величиной.

2. Низкие температуры: $|J| \ll kT$. В низкотемпературном пределе населен только нижний уровень. С помощью рассмотренной нами ранее корреляционной диаграммы (рис.6.3) или выражения (6.8) легко убедиться в том, что в случае ферромагнитного обмена ($J > 0$) нижним является уровень $\hat{S} = S_a + S_b$, а при $J < 0$ $\hat{S} = |S_a - S_b|$. При этом восприимчивость и магнитный момент в низкотемпературном пределе составляют

$$\chi'_m(T \rightarrow 0) = \frac{Ng^2\beta^2}{3kT} \tilde{S}(\tilde{S}+1)/2 \quad (6.43),$$

$$\mu_{\text{эфф}}(T \rightarrow 0) = g\sqrt{\tilde{S}(\tilde{S}+1)/2} \quad (6.44).$$

В частном случае $S_a = S_b = S$ при антиферромагнитном обмене

$$\chi'_m(T \rightarrow 0) \text{ и } \mu_{\text{эфф}}(T \rightarrow 0) = 0.$$

В экспериментальной практике чаще всего приходится сталкиваться именно с такими кластерами.

3. Промежуточные температуры.

Как мы уже установили, магнитная восприимчивость димера с ферромагнитным обменом при повышении температуры изменяется от

$$\frac{Ng^2\beta^2}{3kT}(S_a + S_b)(S_a + S_b + 1)/2 \text{ до } \frac{Ng^2\beta^2}{3kT}[S_a(S_a + 1) + S_b(S_b + 1)]/2, \text{ то есть уменьшается.}$$

Также ведет себя и магнитный момент. Это понятно, поскольку ферромагнитный обмен увеличивает магнитный момент кластера, а тепловое движение ослабляет этот эффект.

Для антиферромагнитных димеров зависимость магнитной восприимчивости более сложная.

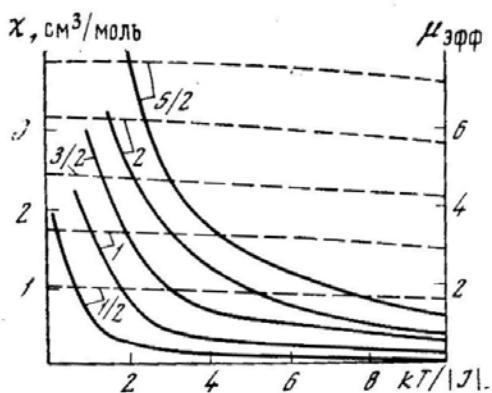


Рис. 6.12. Магнитная восприимчивость (сплошная линия) и эффективные магнитные моменты (пунктир) димеров с $S_a = S_b$ при $J > 0$

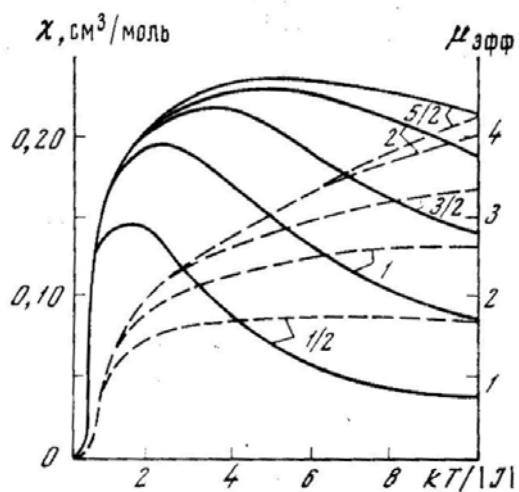


Рис. 6.13. Магнитная восприимчивость (сплошная линия) и эффективные магнитные моменты (пунктир) димеров с $S_a = S_b$ при $J < 0$

Ясно, что антиферромагнитный обмен уменьшает магнитный момент кластера, однако тепловое движение при повышении температуры не только ослабляет обменный эффект, но и оказывает общее разупорядочивающее действие на систему. Это хорошо видно из рис. При повышении температуры вначале превалирует первый фактор, а затем второй. В результате, температурная зависимость магнитной восприимчивости димеров с $S_a=S_b$ характеризуется широким максимумом, положение которого определяется величиной обменного параметра (J) и спинами ионов. Так, например, для $S_a=S_b=S=1/2$ $J=-1.247kT_c$ а для $S=5/2$ $J=-5.761kT_c$.

6.11.2. Другие виды кластеров

Известно большое количество объектов, в которых обменным взаимодействием связаны не пары ионов, а целые группы (тримеры, тетрамеры, пентамеры и т.д.). Они могут различаться не только количеством и сортом ионов, но и их взаимным расположением. В частности, они могут быть плоскими, а могут иметь объемное строение. Есть много объектов, содержащих обменно-связанные линейные цепи. Однако, при существенном усложнении математического описания, принципиально их поведение описывается теми же закономерностями, что и поведение димеров.

6.12. Мономерная примесь

Очень часто оказывается, что исследуемое вещество кроме кластеров содержит и мономерную фракцию. В комплексных соединениях это может быть

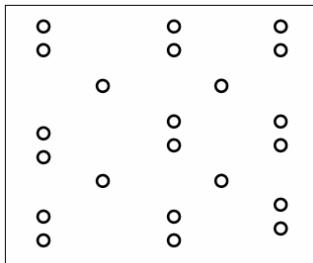


Рис. 6.14. Схема структуры, содержащей димеры и отдельные центры

обусловлено неполным протеканием реакции кластерообразования. Как правило значительную примесь мономера содержат вновь синтезируемые вещества,

исследование которых и представляет наибольший интерес. Во многих случаях это связано со структурными особенностями соединения (рис. 6.14), или с наличием в нем дефектов. При расчетах магнитной восприимчивости реальных кластеров возможность присутствия в образцах примеси мономера необходимо учитывать.

Полное выражение для магнитной восприимчивости такой системы имеет вид:

$$\chi = (1 - \sum_i \alpha_i) \chi_{\text{кластера}} + \sum_i \alpha_i \chi_i \quad (6.45),$$

где α — доля примеси мономерных частиц i -го сорта, χ_i — восприимчивость ансамбля частиц i -го сорта.

Рассмотрим конкретный пример применения модели ГДВФ для описания магнитных свойств соединений, содержащих обменно связанные кластеры. Политермы магнитной восприимчивости перовскито-подобных сложных мanganитов $Sr_4ZnMn_2O_9$ и $Sr_4MgMn_2O_9$ приведены на рис. 6.15. Они представляют собой немонотонные зависимости, характеризующиеся резким возрастанием в области низких температур и пологим максимумом вблизи 100 К.

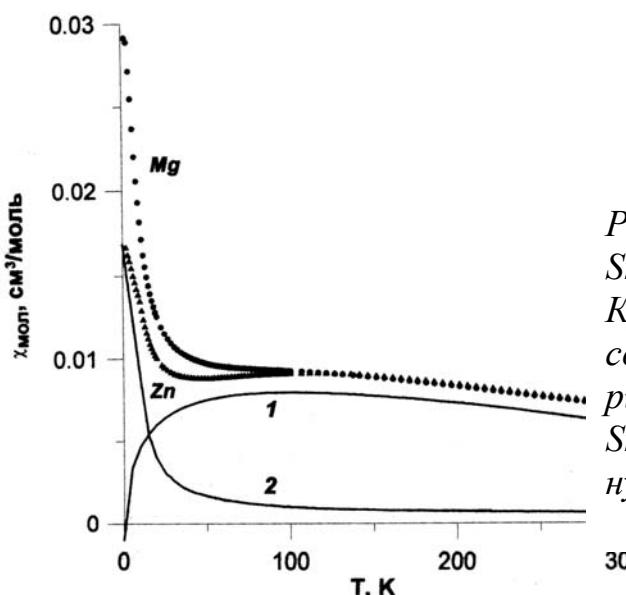


Рис. 6.15. Магнитная восприимчивость $Sr_4ZnMn_2O_9$ и $Sr_4MgMn_2O_9$ (а). Кривые 1 и 2 — результат разложения в соответствии с формулой (6.46) экспериментальной зависимости для $Sr_4ZnMn_2O_9$ на димерную (1) и мономерную (2) составляющие

Наличие максимума дает основания полагать, что в системе могут присутствовать димеры или другие кластеры. И, действительно, оказалось, что в

структурах этих соединений можно выделить пары ионов Mn⁴⁺, межатомные расстояния внутри которых существенно меньше, чем разделяющие эти пары.

Запишем конкретную форму выражения Ван-Флека для димеров Mn⁴⁺-Mn⁴⁺ ($S=3/2$). Для этого воспользуемся формулами (6.8) и (6.38). Вычислим все возможные значения энергии димера при суммарном спине, принимающем значения $S=3, 2, 1, 0$ (6.8) и подставим их в (6.38).

$$\chi_{Mn^{4+}-Mn^{4+}} = \frac{2Ng^2\mu_B^2}{kT} * \frac{e^{\frac{2J}{kT}} + 5e^{\frac{6J}{kT}} + 14e^{\frac{12J}{kT}}}{1 + 3e^{\frac{2J}{kT}} + 5e^{\frac{6J}{kT}} + 7e^{\frac{12J}{kT}}} \quad (6.46)$$

Построив зависимость $\chi_{(Mn^{4+}-Mn^{4+})}$ от температуры, можно убедиться, что она описывается кривой типа (1)- рис.6.15, то есть стремится к нулю при понижении температуры. В данном случае экспериментальные зависимости $\chi(T)$ представляют собой суперпозицию двух составляющих: первая связана с димерами Mn⁴⁺-Mn⁴⁺, а вторая, с теми ионами Mn⁴⁺, которые не связаны в димеры.

Учтем, что магнитный момент Mn⁴⁺ составляет $\sqrt{15}\mu_B$ и примем, что в моле вещества содержится xN_A парамагнитных центров не связанных в димеры. Тогда, парамагнитную составляющую можно записать как

$$\chi = C/T = N\mu^2\mu_B^2/3k_B T = 5xN_A\mu_B^2/k_B T \quad (6.47)$$

Общее выражение для температурной зависимости восприимчивости будет следующим:

$$\chi = \chi_{Mn^{4+}Mn^{4+}} + C/T = \frac{2N_A(1-x)g^2\mu_B^2}{k_B T} * \frac{e^{\frac{2J}{kT}} + 5e^{\frac{6J}{kT}} + 14e^{\frac{12J}{kT}}}{1 + 3e^{\frac{2J}{kT}} + 5e^{\frac{6J}{kT}} + 7e^{\frac{12J}{kT}}} + \frac{5xN_A\mu_B^2}{k_B T} \quad (6.48)$$

Используя это выражение для описания экспериментальных данных можно определить величину обменного параметра, а также оценить долю "свободных" ионов марганца (x). На рис.6.15 приведен результат разложения магнитной восприимчивости Sr₄ZnMn₂O₉ на димерную и мономерную составляющие. По результатам расчетов обменные параметры (J) для Sr₄ZnMn₂O₉, Sr₄MgMn₂O₉ составляют 203 и 215 см⁻¹ а $x = 2\%$ и 6 % соответственно. Такого рода мономерная примесь связана с дефектами, содержащимися в исследованных фазах, информация о которых очень важна.

ГЛАВА 7

НЕКОТОРЫЕ ПРИМЕРЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МАГНЕТОХИМИЧЕСКОГО ПОДХОДА К РЕШЕНИЮ ХИМИЧЕСКИХ ЗАДАЧ

Магнетохимический подход, основанный на измерении и анализе магнитной восприимчивости, может быть весьма эффективен при решении конкретных химических задач. В ряде случаев может быть получена информация, которую невозможно получить другими методами. В других случаях полученная информация дополняет или уточняет имеющиеся данные.

Рассмотрим ряд конкретных примеров.

7.1. Получение информации о дефектном состоянии, стехиометрии-соединения и степени окисления элементов

На примере известного соединения LiCoO_2 , имеющего гексагональную слоистую структуру, покажем, как можно на основании данных по магнитной восприимчивости обнаружить очень малые отклонения от стехиометрического состава. LiCoO_2 - это известный катодный материал, который используется в аккумуляторах для ноутбуков, видеокамер, мобильников и.т.д. Понятно, что свойства его должны строго контролироваться.

Содержащийся в LiCoO_2 трехвалентный кобальт ($3d^6$) имеет 6 d -электронов и по правилу Хунда суммарный спин должен быть равен $4*1/2=2$. Однако кристаллическое поле формирует низкоспиновое состояние иона Co^{3+} ($t_{2g}^6 e_g^0$), обладающее нулевым магнитным моментом. Поэтому магнитная восприимчивость стехиометрического кобальтита лития не содержит парамагнитной составляющей и в силу этого от температуры не зависит. Однако при определенных условиях может происходить частичное восстановление кобальтита ($\text{LiCo}^{3+}\text{O}_2 = \text{LiCo}^{(3-2\delta)+}\text{O}_{2-\delta} + \delta/2\text{O}_2\uparrow$) и появление ионов Co^{2+} . Сколько же их; чemu равно δ ? На этот вопрос мы можем ответить, анализируя температурную зависимость магнитной восприимчивости. Следует учесть, что ион двухвалентного кобальта Co^{2+} , появляющийся при частичном восстановлении кобальтита,

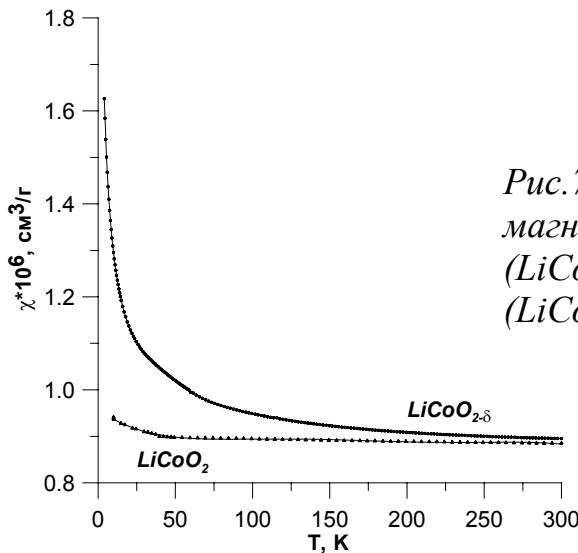


Рис.7.1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости дефектного ($\text{LiCoO}_{2-\delta}$) и практически стехиометрического (LiCoO_2) кобальтита лития

имеет 3 неспаренных d -электрона. Его электронное состояние может быть записано следующим образом: $t_{2g}^5 e_g^2$, и чистоспиновое значение магнитного момента для такой конфигурации $\mu = \sqrt{15} = 3.87 \mu_B$.

Экспериментальная гиперболическая зависимость магнитной восприимчивости $\text{LiCoO}_{2-\delta}$, приведена на рис.7.1. Она хорошо описывается обобщенным законом Кюри-Вейсса (4.22). Соответствующее значение константы Кюри составляет $C=0.656 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3 \cdot \text{К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$. Как известно, $C=N\mu_B^2\mu^2/3k_B$, где N – число парамагнитных центров в моле вещества μ – магнитный момент одного парамагнитного центра. Очевидно, что в моле $\text{LiCoO}_{2-\delta}$ содержится N_A ионов кобальта. Из них $2\delta N_A$ ионов Co^{2+} с $\mu = \sqrt{15} = 3.87 \mu_B$, остальные – это ионы Co^{3+} с нулевым магнитным моментом. Константа Кюри равна:

$$C=N_A \mu_B^2 [15 * 2\delta + 0 * (1-2\delta)] / 3k_B \quad (7.1).$$

Из (7.1) было вычислено значение δ . Оказалось, что оно составляет всего ≈ 0.0002 . Столь малая концентрация кислородных дефектов оказывает, однако, существенное воздействие на многие физико-химические и функциональные свойства кобальтита лития.

7.2. Изучение химических реакций

7.2.1. Изучение процесса полимеризации

Рассмотрим реакцию образования линейного полимера. Предположим, что χ_m и χ_p — молярные восприимчивости мономера и полимера, содержащего n молекул. Тогда в соответствии с аддитивной схемой Паскаля

$$\chi_p = n\chi_m + (n-1)\lambda \quad (7.2.),$$

где λ — конститутивная поправка на $n-1$ новых связей, возникших при образовании полимера из n мономерных единиц. Отсюда удельная восприимчивость полимера χ_p равна:

$$\chi_p = [n \chi_m + (n-1) \lambda] / n M \quad (7.3),$$

где M — молекулярный вес мономера.

Величины λ и χ_m известны или определяются независимо, величина χ_p — измеряется. Зная χ_p , легко рассчитать n .

Таким образом, измеряя зависимость χ_p от времени, можно определить временную зависимость степени полимеризации и тем самым исследовать кинетику соответствующего процесса.

7.2.2. Изучение процесса окисления

При окислении (или восстановлении) меняется зарядовое состояние ионов. Это приводит к изменению магнитных моментов. Поэтому, в ряде случаев

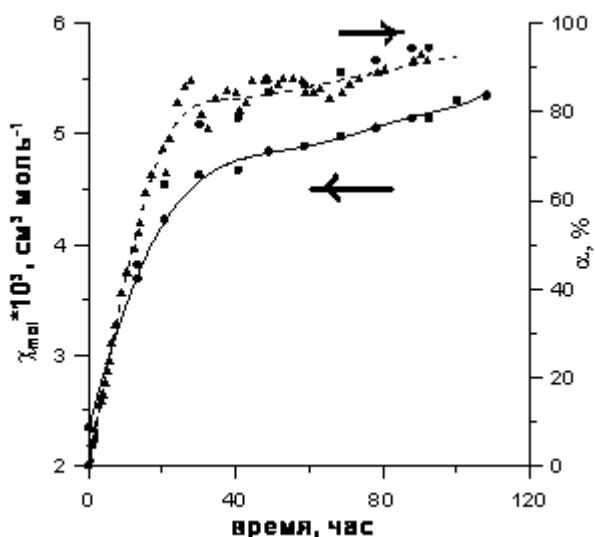


Рис. 7.2. Значения магнитной восприимчивости продукта окисления $LiMnO_2$ и приведенной степени превращения в зависимости от времени окисления

исследуя изменение магнитной восприимчивости в зависимости, например, от времени отжига, можно получить важную информацию о кинетике процесса.

В качестве примера приведем процесс низкотемпературного (600°C) окисления манганита лития LiMnO_2 (Mn^{3+}), в результате которого образуется шпинельная фаза, « $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ » (Mn^{4+}) - рис. 7.2.

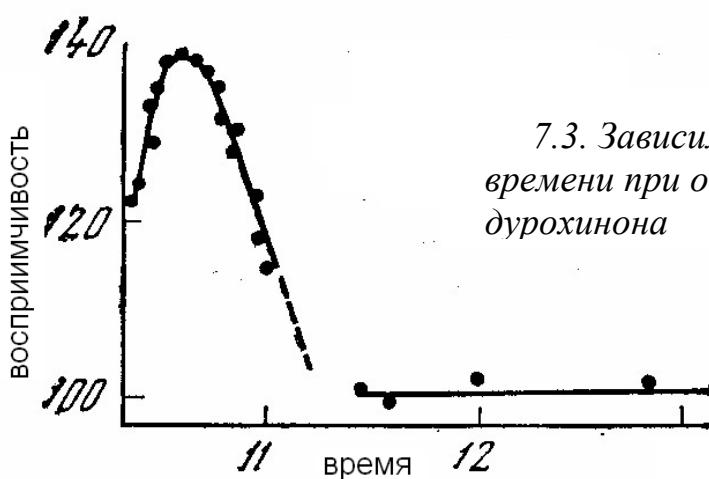
Полученные данные позволяют судить о кинетике реакции окисления, определить границу двухфазной области, а также проследить за изменением свойств образовавшейся шпинели.

7.2.3. Реакции с участием свободных радикалов

В свободных органических радикалах вследствие сильной делокализации неспаренного электрона орбитальный момент практически равен нулю. Поэтому эффективный магнитный момент близок к чисто спиновой величине ($\mu^2=3$). Мольная восприимчивость такой системы записывается:

$$\chi_m = \mu^2/8T = 0.375/T \quad (7.3.).$$

Экспериментально определив значения молярной восприимчивости парамагнитных частиц (радикалов), можно легко рассчитать их концентрацию в системе. Отметим, что магнетохимический метод определения констант диссоциации часто оказывается гораздо точнее стандартных фотоколориметрических методов, особенно в тех случаях, когда окрашенными являются не только радикальные формы, но и другие компоненты системы.



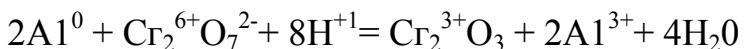
7.3. Зависимость восприимчивости от времени при обратимом восстановлении дулохинона

Характерным примером успешного использования метода магнитной восприимчивости в этой области является изучение обратимого восстановления дурохинона. Если небольшое количество дурохинона в спиртовом растворе смешать с глюкозой (восстановителем), то магнитная восприимчивость начнет постепенно увеличиваться, так как в ходе реакции образуются свободные радикалы. Через некоторое время она достигнет максимума, соответствующего наивысшей концентрации радикалов, и затем вследствие обратимости процесса вернется к первоначальной величине (см. рис. 7.3). Весь прирост магнитной восприимчивости обусловлен парамагнитным вкладом свободных радикалов. Поэтому в данном случае для вычисления парамагнитного вклада достаточно вычесть начальное или конечное значение восприимчивости, соответствующее вкладу диамагнитных компонент системы. На основе полученного значения парамагнитного вклада легко рассчитать с помощью формулы для парамагнитной восприимчивости концентрацию свободных радикалов и тем самым проследить за кинетикой процесса.

7.2.4. Сложные химические реакции

Этот пример демонстрирует прикладные возможности магнетохимического метода исследования. Хорошо известно, что для защиты металлов от коррозии широко используют так называемые компаунды — смеси веществ преимущественно неорганической природы, образующие защитные пленки на поверхности материалов после соответствующей обработки. Примером является компаунд, представляющий собой суспензию алюминиевого порошка в растворе H_3PO_4 с добавками CrO_3 и MgO . Защитная пленка образуется при нанесении данного компаунда на поверхность металла с последующей термической обработкой при $500^{\circ}C$. Привлечение магнетохимического метода позволило определить механизм формирования и защитного действия данного покрытия. Так, было установлено, что все покрытия после термообработки становятся парамагнитными в отличие от исходного практически диамагнитного компаунда. Появление парамагнетизма могло быть объяснено единственным образом: как ре-

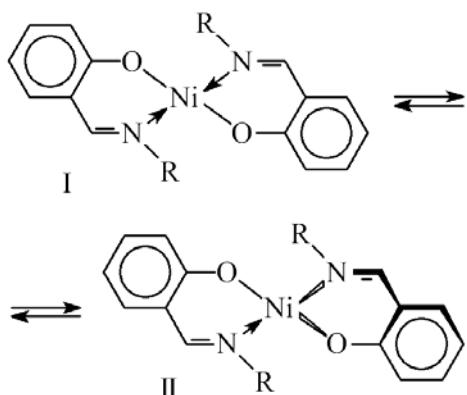
зультат окислительно-восстановительной реакции между бихромат-ионами Cr_2O^{2+} и металлическим алюминием, упрощенно представленной схемой



Образующиеся атомы хрома в степени окисления +3 в отличие от исходных атомов в степени окисления +6 обладают тремя неспаренными электронами. По известным из литературных данных значениям эффективного магнитного момента для атомов Cr^{3+} , удалось рассчитать его количественное содержание в защитном покрытии, практически совпавшее с позже полученными результатами классического аналитического исследования. Именно появление оксида хрома (Ш) способствовало образованию вместе с полифосфатами магния и алюминия стекловидной фазы покрытия. При этом оксид хрома (Ш) являлся основным компонентом, обусловливающим повышение твердости и стойкости покрытия. На основании результатов исследования были предложены практически важные пути направленного модифицирования состава и свойств защитных компаундных покрытий.

7.3. Получение информации о структуре координационных соединений и электронной конфигурации центрального иона

Магнитные свойства соединений 3d-элементов могут дать полезную информацию о структуре координационного узла комплексов. Так, например, с помощью этого метода для комплексных соединений двухвалентного никеля доказано наличие в растворах структурного равновесия квадрат—тетраэдр, изо-



$\text{R} = \text{Alk, Ar}$

Рис. 7.4. Схема структурного равновесия квадрат—тетраэдр

броженного на схеме (рис.7.4). Электронная конфигурация атома никеля такова: $[Ar]3d^84s^2$, а его двухвалентного иона - $[Ar]3d^8$. Рассматриваемый ион может образовать два типа тетракоординированных комплексов: а) квадратно-планаарные комплексы с dsp^2 -гибридными связями и б) тетраэдрические комплексы с sp^3 -гибридными связями.

Комплексы двухвалентного никеля, в которых координационный узел центрального иона имеет **планарное** строение (структуря I), являются **диамагнитными**. Объясняется это тем, что в образовании dsp^2 -координационных связей наряду с $4s$ -орбиталью и двумя $4p$ -орбиталами принимает участие и одна $3d$ -орбиталь. Поэтому для восьми $3d$ -электронов остаются четыре орбитали, т.е. все эти электроны в соответствие с принципом Паули должны быть спаренными (четыре пары на четырёх орбиталях).

В то же время комплексы с **тетраэдрическим** (или октаэдрическим) строением координационного узла (структуря II) являются парамагнитными. В образовании координационных связей sp^3 -типа участвует $4s$ -орбиталь и три $4p$ -орбитали иона никеля, то $3d$ -орбитали остаются незатронутыми и на них электроны располагаются как в свободном ионе (два неспаренных электрона). Расчитанный по формуле: $\mu_{\text{эфф}} = (n^*(n+2))^{1/2} \mu_B$ (см. главу 4), эффективный магнитный момент составляет $2.83 \mu_B$.

Таким образом, если изучаемое соединение двухвалентного никеля диамагнитно, то оно однозначно имеет планарное строение, и наоборот, если оно парамагнитно, то его строение непланарно. Учитывая, что результирующий магнитный момент (а точнее μ^2) многокомпонентной системы обладает свойством аддитивности, относительно легко может быть решена и аналитическая задача — определение концентрации каждого из компонентов (в нашем случае соединений I и II).

В литературе известно много примеров использования информации о магнитных моментах для установления координации центрального иона в комплексе. В качестве иллюстрации рассмотрим комплекс никеля(II).

В октаэдрическом поле комплекс никеля(II) имеет орбитально невырожденное основное состояние ${}^3A_2(t_{2g}^6e_g^2)$, поэтому никакого вклада от спин-орбитального взаимодействия ожидать не следует. Измеренные величины моментов обычно лежат в интервале $2,8 — 3,3 \mu_B$, что очень близко к чисто спиновому значению ($2.83 \mu_B$). Несколько увеличенные моменты получаются из-за небольшого смешивания с мультиплетным возбужденным состоянием, в котором заметную роль играет спин-орбитальное взаимодействие.

Основное состояние *тетраэдрического* комплекса никеля (II) — 3T_1 , т.е. по существу ($e_g^4t_{2g}^4$), и возможен большой вклад орбитального момента. В результате, при одинаковом количестве неспаренных электронов, магнитные моменты тетраэдрических комплексов составляют около $4\mu_B$, а октаэдрических комплексов $3.3 \mu_B$ или ниже.

7.4. Обнаружение малых количеств примесей

Одно из важнейших применений магнитных методов в химии твердого тела, как и при изучении катализаторов, состоит в анализе следов ферромагнитных и ферримагнитных примесей, неуловимых методами рентгенофазового и химического анализа. В качестве примера можно указать исследование продуктов термического разложения Cr_2O_3 . В ходе термолиза этого соединения была выделена фаза $\text{Cr}_2\text{O}_{4.87}$. Казалось бы, она должна содержать ионы Cr только в двух наиболее устойчивых степенях окисления +3 и +6. Однако на кривой температурной зависимости магнитной восприимчивости при $T \sim 390$ К была обнаружена отчетливая аномалия, указывающая на присутствие ферромагнитного компонента. Таким компонентом мог быть только оксид CrO_2 ($T_c = 390$ К). Полученные данные позволили уточнить механизм разложения.

7.5. Анализ катионного упорядочения

Известно, что величина магнитного момента иона зависит от кристаллического окружения. Так, например, значения эффективных магнитных моментов для ионов Co^{2+} , находящихся в кислородных тетраэдрах и октаэдрах, составляют $\mu_1 = 3.88 \mu_B$ и $\mu_2 = 5.20 \mu_B$ соответственно.

В ряде кристаллов со структурой перовскита, шпинели, граната и т.д. ионы металла часто могут одновременно находиться на кристаллографически неэквивалентных позициях. Причем характер распределения может меняться в зависимости, как от состава твердого раствора, так и от температуры, давления или облучения.

Для соединения, одновременно содержащего ионы тетраэдрического и октаэдрического Co^{2+} , можно записать:

$\mu_{\text{эфф}}^2 = \alpha \mu_1^2 + (1 - \alpha) \mu_2^2$, где α – доля ионов Co^{2+} в тетраэдрических позициях, а $\mu_{\text{эфф}}$ – эффективный магнитный момент, определенный из экспериментального значения магнитной восприимчивости.

$$\text{Отсюда } \alpha = (\mu_2^2 - \mu_{\text{эфф}}^2) / (\mu_2^2 - \mu_1^2).$$

Таким образом, по тому, как изменяется $\mu_{\text{эфф}}$, мы можем судить о катионном упорядочении.

Приведенными примерами аналитические возможности магнетохимического подхода не исчерпываются. Можно указать на использование метода магнитной восприимчивости в биохимии (особенно для анализа продуктов крови), для идентификации продуктов катализа, для исследования механизмов хемосорбции и т.д.

ГЛАВА 8.

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ

В последние два десятилетия в научную лексику вошел ряд новых терминов с префиксом «нано»: наночастица, наноструктура, нанотехнология, наноматериал и т.д. В большинстве случаев новые названия даны давно известным объектам или явлениям, однако появились и новые объекты, которые были недоступны исследователям еще 20 лет назад. К ним относятся фуллерены, квантовые точки, нанотрубки, нанопленки и нанопровода, т. е. объекты, размеры которых хотя бы по одному измерению лежат в нанометровом диапазоне (10×10^{-9} м). Повышенный интерес исследователей к нанообъектам вызван наличием у них необычных физических и химических свойств, что связано с проявлением так называемых «квантовых размерных эффектов». Последние возникают в том случае, когда размеры исследуемых систем сравнимы с длинами де-бройлевских волн распространяющихся в них электронов, фононов или экситонов.

Одной из главных причин изменения физических и химических свойств малых частиц по мере уменьшения их размеров является возрастание в них относительной доли «поверхностных» атомов, находящихся в иных условиях (координационное число, симметрия локального окружения и т.п.), чем атомы объемной фазы. С энергетической точки зрения уменьшение размеров частицы приводит к возрастанию доли поверхностной энергии в ее химическом потенциале.

В настоящее время уникальные физические свойства наночастиц интенсивно изучаются. Особое место среди них занимают магнитные свойства, в которых наиболее отчетливо проявляются различия между массивным (объемным) материалом и наноматериалом. В частности, показано, что намагниченность (в расчете на один атом) и магнитная анизотропия наночастиц могут быть заметно больше, чем у массивного образца, а отличия в температурах Кюри или Нееля и соответствующих макроскопических фаз достигают сотен градусов. Кроме того у магнитных наноматериалов обнаружен ряд необычных свойств:

гигантское магнетосопротивление, аномально большой магнетокалорический эффект и др.

Интерес к магнитным наночастицам, внедренным в различные матрицы, обусловлен прежде всего перспективами их практического применения. Они могут использоваться для катализа, для записи информации со сверхвысокой плотностью, для решения некоторых медицинских задач, для создания сверхмощных магнитов, элементов «спиновой» электроники (спинтранники), различных сенсоров и т.д.

Магнитные свойства наночастиц определяются многими факторами, среди которых следует выделить химический состав, тип кристаллической решетки и степень ее дефектности, размер и форму частиц, морфологию (для структурно неоднородных частиц), взаимодействие частиц с окружающей их матрицей и соседними частицами. Изменяя размеры, форму, состав и строение наночастиц, можно в определенных пределах управлять магнитными характеристиками материалов на их основе. Многочисленные эксперименты показали, что эффективный магнитный момент атома в наночастицах $3d$ металлов может быть больше его магнитного момента в объемном металле. Возможное объяснение такого различия состоит в том, что магнитный момент атома на поверхности частицы нужно рассматривать как локализованный, а в объемном металле, где имеет место зонный магнетизм, как делокализованный, для которого характерна меньшая величина.

В табл.8.1 на примере ферромагнетика показано, как зависят магнитные свойства материала от размера частиц.

8.1. Формы существования наночастиц

Магнитные наночастицы широко распространены в природе и встречаются во многих биологических объектах. Магнитные наноматериалы используются в системах записи и хранения информации, в новых постоянных магнитах, в системах магнитного охлаждения, в качестве магнитных сенсоров и т.п. Все это

объясняет большой интерес специалистов различного профиля к таким системам.

Табл. 8.1

Характер изменения магнитных свойств ферромагнетика при уменьшении размеров образца от макроскопического до атомного

Название объекта	Характерный размер	Специфические магнитные свойства
Макроскопический (объемный) образец	≥ 1 мкм	Спонтанная намагниченность ниже T_C . Возникновение ненулевого магнитного момента образца подавляется в результате образования доменной структуры.
Микроскопический образец	50 - 1000 нм	Магнитные характеристики сильно зависят от предыстории образца, способа его приготовления и обработки.
Однодоменные магнитные частицы (малые магнитные частицы) в диамагнитной матрице	1- 30 нм	Наличие температуры блокировки $a T_b < T_C$, ниже которой магнитный момент частицы сохраняет свою ориентацию в пространстве, а ансамбль частиц демонстрирует магнитный гистерезис. При температуре выше T_b частица переходит в суперпарамагнитное состояние. В области $T_b < T < T_C$ частица обладает спонтанной намагниченностью и ненулевым суммарным магнитным моментом, легко изменяющим ориентацию во внешнем поле.
Отдельный атом (ион)	~ 0.2 нм	«Обычные» парамагнитные свойства

Коротко рассмотрим типы материалов, содержащих магнитные наночастицы. Чаще всего рассматриваются α -, γ -Fe, «аморфное» железо, Fe_3O_4 (магнетит), FeO (вюстит), α - $FeOOH$ (гетит), другие соединения железа; феррофлюиды - так называемые магнитные жидкости, которые представляют собой суспензии коллоидных магнитных частиц, стабилизованных ПАВ в жидких сре-

дах; металлический Co и Ni, их оксиды; сплавы Fe-Co, Fe-Ni, гетерометаллические наночастицы ($\text{Fe}_{48}\text{Pt}_{52}$ и др.), ферриты (MeFe_2O_4 , где Me- Zn, Co, Mn, Mg и др), редкоземельные металлы и.т.д. Наноматериалы могут существовать в различных формах:

1. «Свободные» наночастицы в виде порошков или суспензий в газовой или жидкой среде.
2. Пленки или компактные материалы.
3. Наночастицы на поверхности подложки. Кристаллическая поверхность подложки оказывает «организующее» влияние на магнитные наночастицы, способствуя росту хорошо окристаллизованных частиц (эффект репликации), даже при их размерах, не превышающих 3 нм.
4. Наночастицы в матрицах. В качестве матриц могут выступать: цеолиты и молекулярные сита, стекла, немагнитные металлы, дисперсный углерод, полимеры, ионообменные смолы и т.д.
5. Магнитные наночастицы в биологических объектах. Задолго до того, как удалось синтезировать первые магнитные наночастицы, они были обнаружены в составе природных биологических комплексов. Установлено, что магнитные наночастицы играют значительную роль в процессах метаболизма и функционирования живых организмов. Наиболее распространенными магнитными наночастицами в живых организмах являются магнетит и ферригидрит (минеральное ядро ферритина).

Высокоупорядоченные квазиодномерные цепочки ансамбли магнитных наночастиц оксидов железа (Fe_3O_4 с примесью γ - Fe_2O_3) присутствуют в магнитных бактериях *Magnetotactic spirillum* и играют важную функциональную роль, обеспечивая ориентацию бактерий в магнитном поле Земли. Магнитные наночастицы встречаются не только в бактериях, но и в клетках высших живых организмов. Считается, что содержащиеся в клетках анизотропные наночастицы магнетита могут взаимодействовать с магнитным полем Земли и передавать соответствующую информацию другим биорецепторам организма. Полагают, что устойчивая пространственная ориентация многих высших жи-

вых организмов (например, при сезонной миграции птиц и рыб) связана с их способностью в каждый данный момент определять свое положение относительно магнитного поля Земли.

Ферритин наиболее распространенная форма негемового железа в живых организмах и растениях. Его основная роль сохранение биологического запаса железа. Этот водорастворимый белок состоит из «неорганического» ядра диаметром ~ 7 нм и белковой оболочки толщиной ~ 6 нм. Ядро содержит ~ 4500 ионов Fe^{3+} в форме гидратированного оксида, близкого по составу к FeOOH . По типу магнитной структуры ферритин относится к антиферромагнетикам, однако, из-за неполной компенсации магнитных моментов двух подрешеток ядро ферритина, как и другие магнитные наночастицы таких размеров, обладает не-нулевым магнитным моментом. Сам ферритин проявляет суперпарамагнитные свойства.

Магнитные наночастицы могут применяться в системах целенаправленного переноса биологически активных и лекарственных соединений, а также в качестве контрастных материалов в магниторезонансной томографии.

8.2. Особенности магнетизма наночастиц (элементы теории)

Интенсивное изучение наночастиц как особого класса объектов началось именно с обнаружения у них необычных магнитных свойств. Как известно, любой ферромагнетик разбит на домены. Этим объясняется тот факт, что суммарная намагниченность ферромагнетика равна нулю. В 1930 г. Френкель и Дорфман, показали, что частицы достаточно малого размера должны быть однодоменными. Дальнейшие исследования выявили значительное увеличение коэрцитивной силы ферромагнетика при переходе от многодоменной к однодоменной структуре, что важно для создания постоянных магнитов. Результаты расчета характерного размера частицы (для различных магнитных материалов), при котором она становится однодоменной, приведены в табл. 8.2.

Однако однодоменность частицы, хотя и играет очень важную роль в формировании свойств ферромагнетика, значимые изменения основных физи-

ческих характеристик материала наступают при уменьшении размеров его частиц до такого состояния, когда отношение числа поверхностных атомов N_n к общему числу N атомов в частице приближается к 0.5.

Табл. 8.2.

Критический диаметр однодоменной сферической частицы

Материал	Критический диаметр, нм
Co	~70
Ni	~44
Fe	~21
BaFe ₁₂ O ₁₉	~580
Fe ₃ O ₄	~128
γ - Fe ₂ O ₃	~166
SmCo ₅	~1500

Еще одним замечательным свойством наночастиц, позволившим экспериментально обнаружить их в середине XX в., является суперпарамагнетизм. Новый термин "суперпарамагнетизм" ввел в употребление С.П. Бин. Он означает, что поведение ансамбля однодоменных частиц может быть описано уравнением, аналогичным уравнению Ланжевена для атомного парамагнетизма. Особенность суперпарамагнетика состоит в том, что парамагнитными центрами в нем являются не отдельные атомы (ионы), а ферромагнитные однодоменные частицы, которые могут содержать до 10^5 атомов, связанных между собой обменными взаимодействиями, поэтому как магнитные моменты, так и достигаемые значения магнитной восприимчивости для суперпарамагнетика весьма велики. В силу того, что магнитный момент суперпарамагнитной частицы значительно превышает магнитный момент атома, явления насыщения в суперпарамагнитных веществах наблюдаются при гораздо более низких полях, чем в парамагнетиках ($\sim 10^3$ Э), и при достаточно высоких температурах ($\sim 50\text{--}400$ К). В магнетохимических измерениях это должно проявляться в появлении полевой

зависимости восприимчивости и в несоблюдении закона Кюри, который является предельным случаем формулы Ланжевена при $\mu H \ll k_B T$.

Приведем пример: для парамагнетика $\text{Gd}(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ эффективный магнитный момент иона равен $7 \mu_B$. Таким образом, значение поля H , при котором наблюдаются эффекты насыщения, для этого парамагнетика при комнатной температуре составит $H \approx 300k_B/7 \approx 10^6$ Э. Для частицы с эффективным магнитным моментом $10^4 \mu_B$ (это наночастица, содержащая ~ 1500 атомов) поле насыщения уменьшилось до $\sim 10^3$ Э.

Модель идеального суперпарамагнетика была в основных чертах разработана к началу 1960-х годов, но продолжает развиваться и в настоящее время. В простейшем варианте этой модели рассматривается система из N невзаимодействующих идентичных частиц с магнитным моментом μ . Для того чтобы частица вела себя как суперпарамагнитная, необходимо, чтобы время, за которое это равновесие достигается (τ), было бы меньше, чем время эксперимента. Время релаксации связано с объемом частицы (V) следующим выражением:

$$1/\tau = f_0 \exp(-KV/k_B T) \quad (8.1),$$

где f_0 -частотный фактор, имеющий величину $\sim 10^9$ сек $^{-1}$, K - константа анизотропии, V – объем частицы. Исходя из этого, сферическая частица железа с радиусом 115 Å релаксирует при комнатной температуре за 10^{-1} сек и, следовательно, будет находиться в термическом равновесии. Однако увеличение радиуса всего до 150 Å приводит к времени релаксации 10^9 сек, и такая частица будет исключительно устойчива. Для приблизительной оценки критического размера частицы выбирается $\tau = 10^2$ сек, что соответствует энергетическому барьеру (KI) эквивалентному $25k_B T$. Для частицы данного размера температура, при которой это равенство выполняется, названа температурой блокировки.

$$T_b = \frac{KV}{25k_B} \quad (8.2).$$

Выше этой температуры становятся вероятными тепловые флюктуации направлений момента μ , и совокупность частиц ведет себя в магнитном поле

подобно атомному парамагнетику. Ее поведение описывается тем же уравнением Ланжевена:

$$M = N\mu \{ \coth(\mu H/k_B T) - k_B T / \mu H \} \quad (8.3),$$

где M – намагниченность, N – число суперпарамагнитных частиц в единице объема (ср. с ф-лой 4.3).

Следует отметить, что формула (8.2) задает температуру блокировки для случая нулевого магнитного поля. С увеличением внешнего магнитного поля температура блокировки уменьшается. Так для наночастиц магнетита при увеличении поля от нуля до 700 Э температура блокировки уменьшается от 140 до 75К.

Из самого определения суперпарамагнитного состояния с необходимостью вытекают два следующих требования к экспериментальному подтверждению его наличия в исследуемой системе: первое - отсутствие гистерезиса на кривой намагничивания, второе- совпадение кривых намагничивания, полученных при различных температурах, при построении их в координатах $M-H/T$. Второе требование не распространяется на те случаи, когда эффектами взаимодействия между суперпарамагнитными частицами нельзя пренебречь. Суперпарамагнитное состояние описано в основном для многофазных систем, таких, например, как суспензия железных наночастиц в ртути, медная матрица, содержащая наночастицы ферромагнитного кобальта, и т. д. Кстати, существование суперпарамагнитных кластеров обнаружено и в твердых растворах, где они являются элементами структуры. Так магнитные свойства системы $\text{FeTiO}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ определяются ферромагнитными кластерами, обязанными своим возникновением склонности атомов титана к агрегации, вследствие чего образуются немагнитные прослойки, которые препятствуют установлению дальнего магнитного порядка. Аналогичная ситуации характерна и для шпинельных твердых растворов $\text{ZnFe}_2\text{O}_4-\text{NiFe}_2\text{O}_4$. При исследовании магнитных свойств образцов, содержащих наночастицы, как правило, измеряют кривую намагниченности вплоть до достижения намагниченности насыщения (рис.8.1).

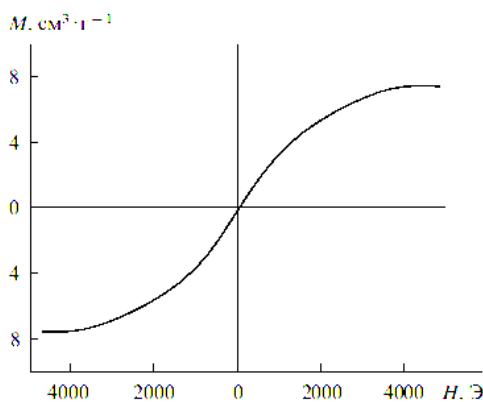


Рис. 8.1. Зависимость намагниченности от величины магнитного поля (при 295 K) для образца, содержащего наночастицы γ - Fe_2O_3 в полиэтиленовой матрице

Для определения температурной зависимости магнитного момента проводят два типа измерений: охлаждение в нулевом магнитном поле (Zero-Field Cooling, ZFC) и охлаждение в ненулевом поле (Field Cooling, FC). В методике ZFC образец охлаждают (обычно до температуры жидкого гелия) в отсутствие магнитного поля, а затем включают небольшое измерительное поле (1-100 Э) и начинают медленно увеличивать температуру, регистрируя значения магнитно-

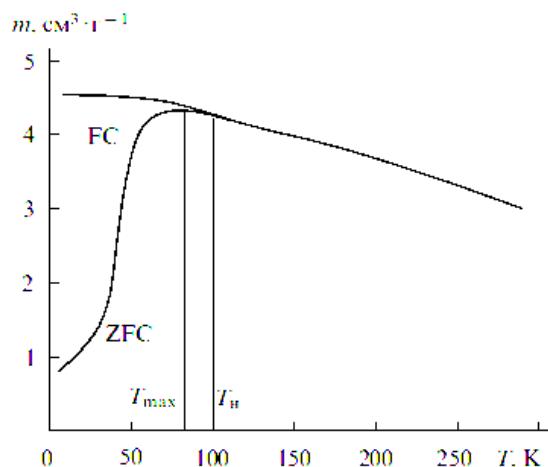


Рис. 8.2. Температурные зависимости магнитного момента для образца, содержащего наночастицы γ - Fe_2O_3 в полиэтиленовой матрице

го момента m . Для магнитных наночастиц кривые $m_{ZFC}(T)$ и $m_{FC}(T)$ обычно совпадают при достаточно высоких температурах, но начинают различаться ниже температуры T_N . При этом кривая $m_{ZFC}(T)$ имеет максимум при некоторой температуре T_{max} , а кривая $m_{FC}(T)$, как правило, монотонно возрастает вплоть до самых низких температур (рис.8.2). Температуру T_{max} часто отождествляют со средней температурной блокировкой (хотя есть и другие подходы).

Используя представления о суперпарамагнетизме, можно не только достаточно адекватно описать магнитные свойства ансамбля однодоменных наночастиц, но и оценить средние размеры частиц. Во-первых, такую возможность

предоставляет зависимость температуры блокировки от объема магнитного кластера (ф-ла 8.2).

Второй способ связан с анализом общего хода полевых и температурных зависимостей намагниченности реального объекта. Напомним, что он может быть и двухфазным и содержать магнитные наночастицы, распределенные в матрице другого состава. Намагниченность суперпарамагнитного вещества, вызванная действием внешнего поля, описывается следующим образом:

$$M = M_s \int \{cth[Vl_0(H + \omega M)] / kT - kT / [Vl_0(H + \omega M)]\}G(v)dV \quad (8.4),$$

где M_s - намагниченность насыщения образца при температуре T и в магнитном поле H , l_0 - намагниченность насыщения субстанции магнитного кластера, v и $G(v)$ объем и функция распределения магнитных кластеров по объемам, ω - константа взаимодействия между кластерами.

В малых полях, точно так же, как и для атомного парамагнетизма, функция Ланжевена (выражение в фигурных скобках) преобразуется в уравнение Кюри-Вейсса:

$$\chi = M / H = M_0 M_s / 3k(T - \omega M_0 M_s / 3k) = C / (T - \Theta') \quad (8.5),$$

где M_0 -намагниченность кластера определяется выражением:

$$M_0 = l_0 \int V G(v) dV = l_0 V_{cp} \quad (8.6).$$

Таким образом, средний размер кластера (V_{cp}) и константа межкластерного взаимодействия (ω), могут быть определены на основании анализа политетрм магнитной восприимчивости.

В соответствии с (8.5), расчетная формула для определения размеров магнитных наночастиц имеет следующий вид:

$$r = \left\{ \frac{9kCM}{4\pi M_s l_o \rho} \right\}^{1/3} \quad (8.7),$$

где M -молекулярный вес; ρ - плотность образца.

От размера наночастиц зависит и коэрцитивная сила магнитного материала. Это дает дополнительную возможность не только модифицировать свойства наноматериала, но и получать информацию о его структуре.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Калинников В.Т., Ракитин Ю.В. Введение в магнетохимию. М.: Наука, 1980. 302 с.
2. Ракитин Ю.В., Калинников В.Т. Современная магнетохимия. С.Петербург: Наука, 1984. 272 с.
3. Карлин Р.Л. Магнетохимия. М.: Наука, 1989. 400 с.
4. Селвуд П. Магнетохимия. М.: ГИФМЛ, 1958. 329 с.
5. Клемм В. Магнетохимия. М.: ГИФМЛ, 1939.
6. Вонсовский С.В. Магнетизм. М.: 1971. 1032 с.
7. Мартин Р.Л. Взаимодействие металл-металл в парамагнитных кластерах. В кн. Физические методы исследования и свойства неорганических соединений. М., 1970. 416 с.
8. Крупичка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. Т.1. М.: Наука, 1976. 353 с.
9. Цукерлат Б.С., Белинский М.И. Магнетохимия и радиоспектроскопия обменных кластеров. Кишинев, 1983. 280 с.
- 10.Дорфман Я.Г. Диамагнетизм и химическая связь. М., ГИФМЛ, 1961. 231с.
- 11.Р. Драго. Физические методы в химии. Т.2. М.: Мир. 1981. 422 с.
- 12.Физические методы исследования неорганических веществ. Под. ред. А.Б.Никольского, глава 7, М.:Академия.2006. с.212
- 13.И.Б.Берсукер. Электронное строение и свойства координационных соединений. Л.: Химия.1976.349 с.
- 14.В.В.Луков. Магнетохимический метод. Новые аспекты применения. Соросовский образовательный журнал, 1999, №8, с.50.
- 15.А.Н.Глебов, А.Р.Буданов . Магнетохимия: Магнитные свойства и строение веществ Соросовский образовательный журнал, 1997, №7, с.44.
16. С.П.Губин, Ю.А.Кокшаров, Г.Б.Хомутов, Г.Ю.Юрков. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства. Успехи химии. Т.74, № 6, с.533.