

ОСНОВЫ МАГНЕТОХИМИИ

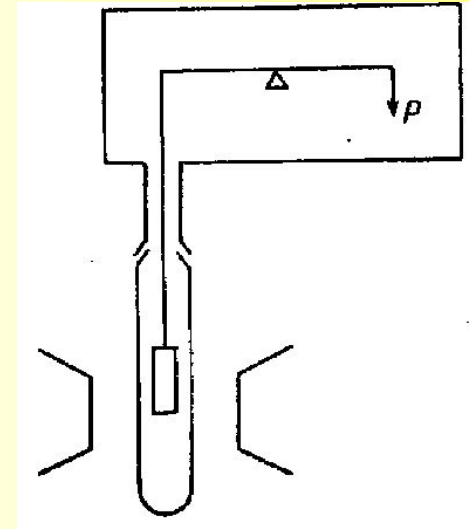
ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ: ЧТО МЫ ИЗМЕРЯЕМ?

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H}$$

χ - магнитная восприимчивость

M - намагниченность

H - напряженность магнитного поля



Диамагнетики: < 0

χ

Парамагнетики: > 0

$$\mu = \sqrt{8\chi T} = g\sqrt{S(S+1)}$$

ПОВЕДЕНИЕ ИДЕАЛЬНЫХ ПАРАМАГНЕТИКОВ

ЗАКОН КЮРИ - ЗАВИСИМОСТЬ МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ В ПОЛЕ ПОСТОЯННОЙ НАПРЯЖЕННОСТИ

$$\chi_m = \frac{Ng^2\mu_\beta^2}{3kT} S(S+1)$$

N - число Авогадро

g - фактор Ланде

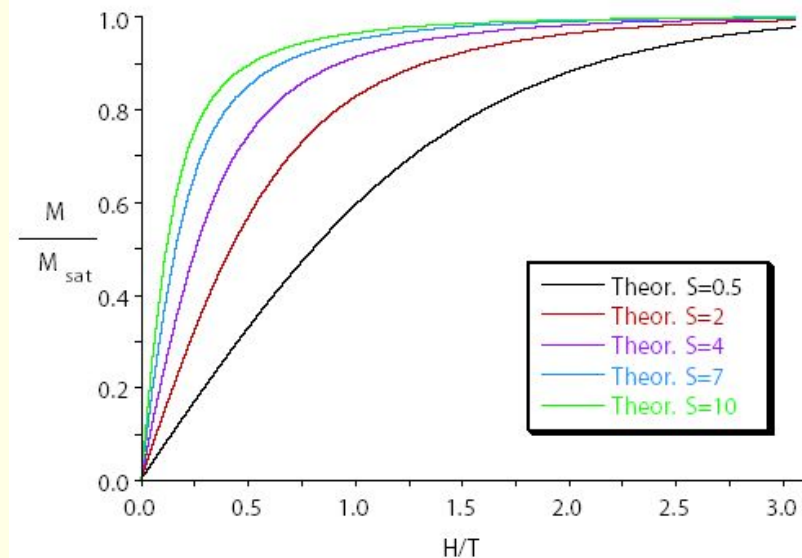
μ_β - магнетон Бора

k - постоянная Больцмана

ФУНКЦИЯ БРИЛЛЮЭНА - ЗАВИСИМОСТЬ МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ ОТ НАПРЯЖЕННОСТИ МАГНИТНОГО ПОЛЯ

$$M = Ng\mu_\beta S \cdot B_S(y)$$

$$B_S(y) = \frac{2S+1}{2S} \coth\left(\frac{2S+1}{2S} y\right) - \frac{1}{2S} \coth\left(\frac{1}{2S} y\right)$$



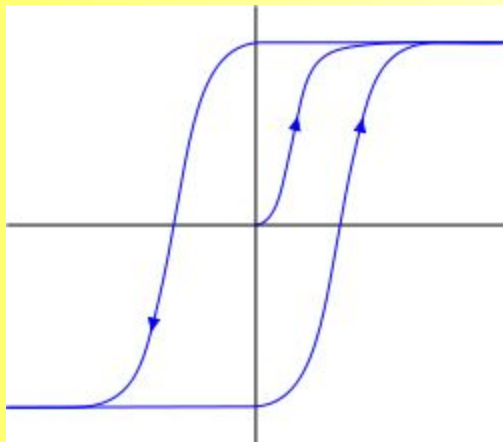
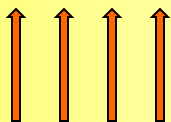
Количество парамагнитных атомов в частице	Новое взаимодействие или явление
1	Парамагнетик
2	Антиферромагнетик или ферромагнетик
3	Спиновое замешательство
4	Молекула-домен

Свойство	Значение χ_v типичных представителей при 25°C
Диамagnetизм	$-0,72 \cdot 10^{-6}$ (вода) $-14 \cdot 10^{-6}$ (висмут)
Парамагнетизм	$0,15 \cdot 10^{-6}$ (кислород) $14 \cdot 10^{-6}$ (вольфрам)
Ферромагнетизм	До 650 (железо) До 8000 ($\text{Sm}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Co}_5$)
Антиферромагнетизм	До 10^{-2} (MnO)
Ферримагнетизм	До 60 (BaFeO_4)

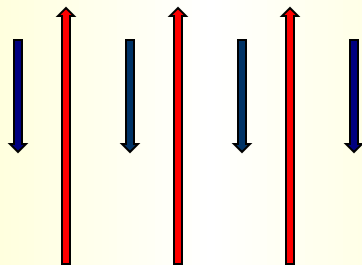
КОЛЛЕКТИВНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ СПИНОВ

Ферромагнитное упорядочение

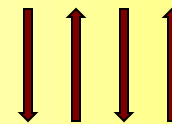
необходимое условие:
ферромагнитный обмен



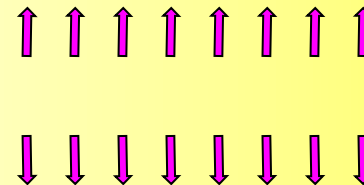
Ферримагнитное упорядочение



Антиферромагнитное упорядочение



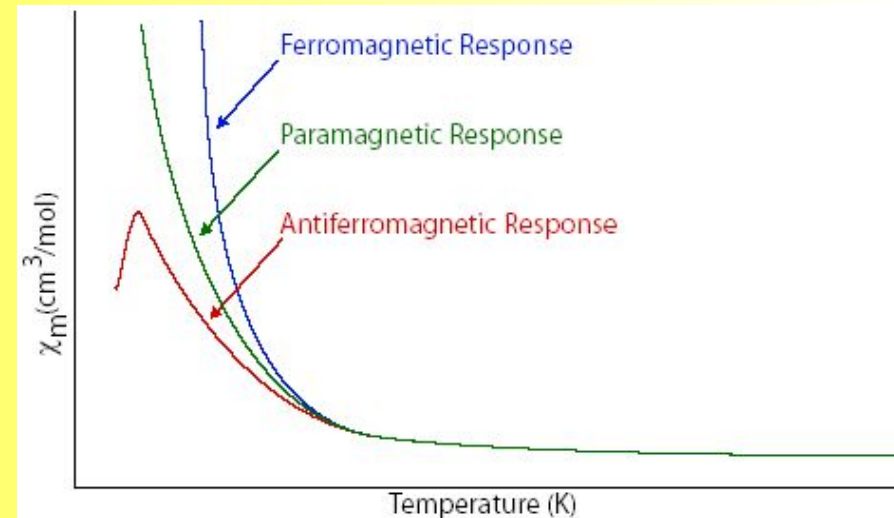
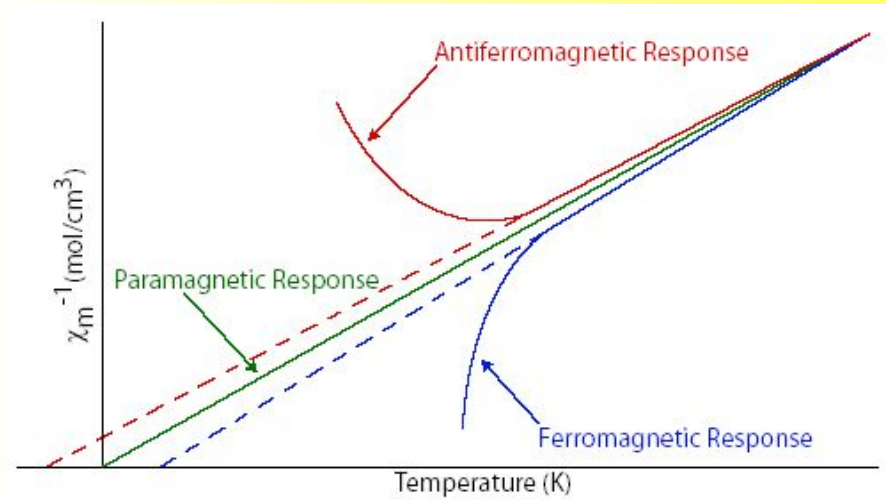
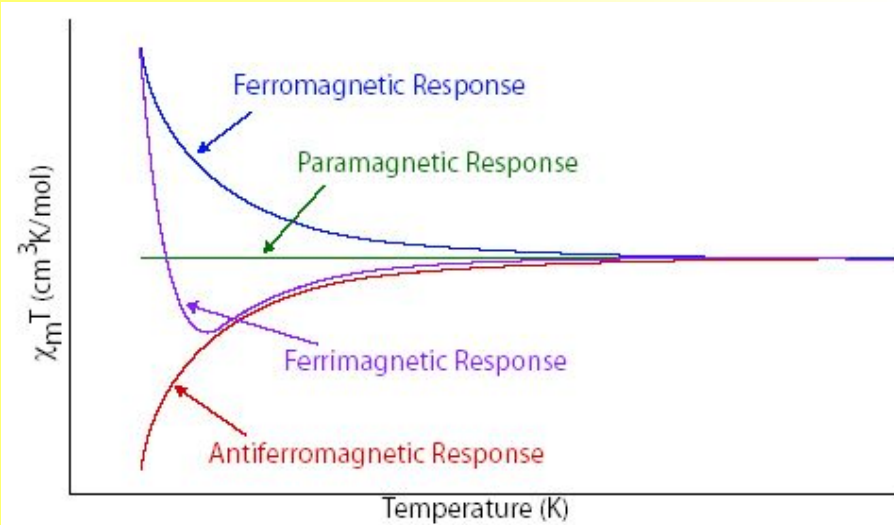
Метамагнетизм



Явление "молекула-домен"

Суперпарамагнетизм

ЗАВИСИМОСТЬ МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ДЛЯ СОЕДИНЕНИЙ С РАЗНЫМ ТИПОМ УПОРЯДОЧЕНИЯ СПИНОВ



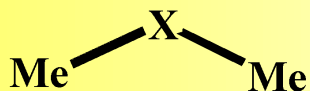
ЗАКОН КЮРИ-ВЕЙССА

$$\chi_m = \frac{C}{T - \Theta}$$

ОБМЕННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ



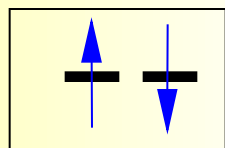
Прямое взаимодействие



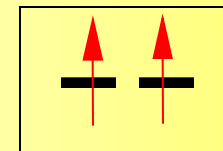
Сверхобмен



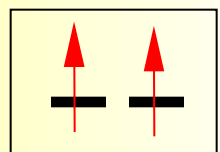
Обмен через пространство



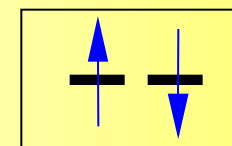
возбужденное состояние



$\Delta E \sim J$



основное состояние



$J > 0$

ферромагнитное
взаимодействие

$J < 0$

антиферромагнитное
взаимодействие

$$H = -2J S_1 S_2$$

$$H = -2 \sum_{i < j} J_{ij} S_i S_j$$

$$E(S) = -J [(S(S+1) - S_1(S_1+1) - S_2(S_2 + 1))]$$

\hat{S}_i и \hat{S}_j - операторы спинов i -го и j -го атомов,

J_{ij} - обменный параметр, характеризующий взаимодействие i -го и j -го атомов

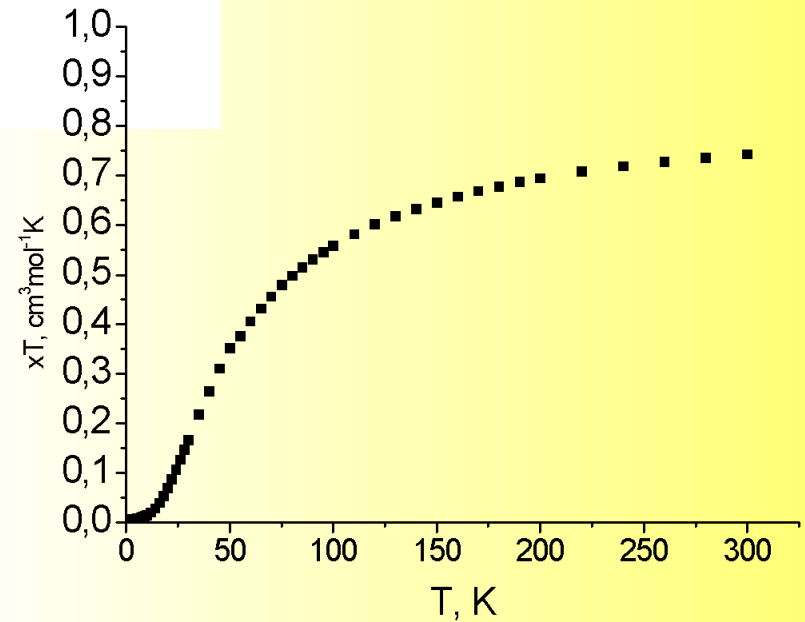
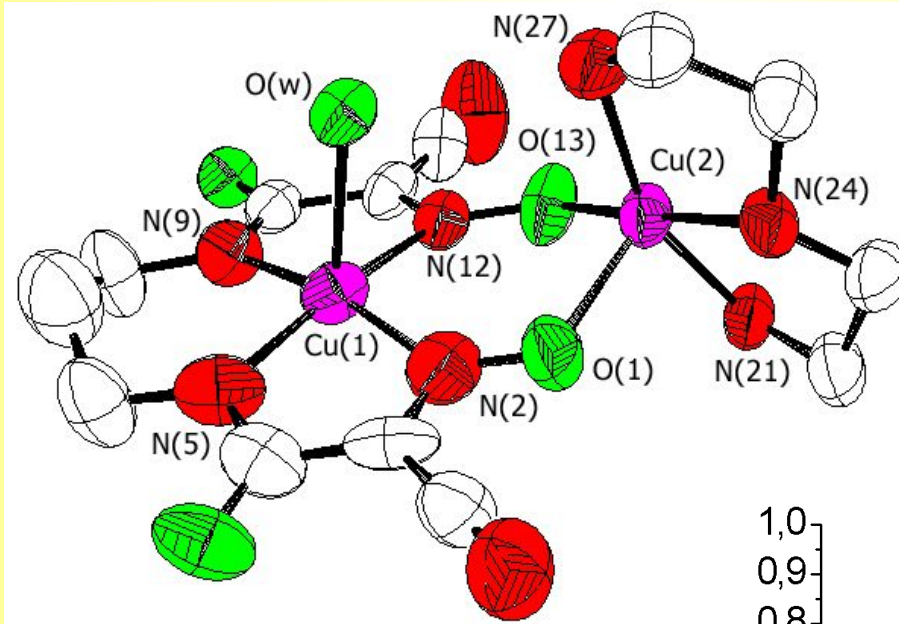
УРАВНЕНИЕ ВАН-ФЛЕКА

$$\chi_M = \frac{(1-\rho)N\beta^2 g^2 \sum_S S_T(S_T+1)(2S_T+1)e^{-E_S/kT}}{3kT \sum_S (2S_T+1)e^{-E_S/kT}} + \frac{2\rho Ng^2 \beta^2}{3kT} + TIP$$

$$H = -2J S_1 S_2$$

$$E(S) = -J [(S(S+1) - S_1(S_1+1) - S_2(S_2+1))]$$

СИМУЛЯЦИЯ ДАННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТА (ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗНАЧЕНИЙ J, g и др.)



СИМУЛЯЦИЯ ДАННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТА (ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗНАЧЕНИЙ J, g и др.)

$$H = -2J S_1 S_2$$

$$P1 = J (\text{cm}^{-1}), P2 = g; P3 = zJ', P4 = \text{TIP (emu)}$$

$$k=0,69505;$$

$$A=-2*P1/(k*x);$$

$$B=3+\exp(A);$$

$$\text{chi}=6*0,125*P2^2/(B*x); \quad \leftarrow \chi = 6 \cdot 0,125 \cdot g^2 / (3 + \exp(-2 \cdot J / (k \cdot T))) / T;$$

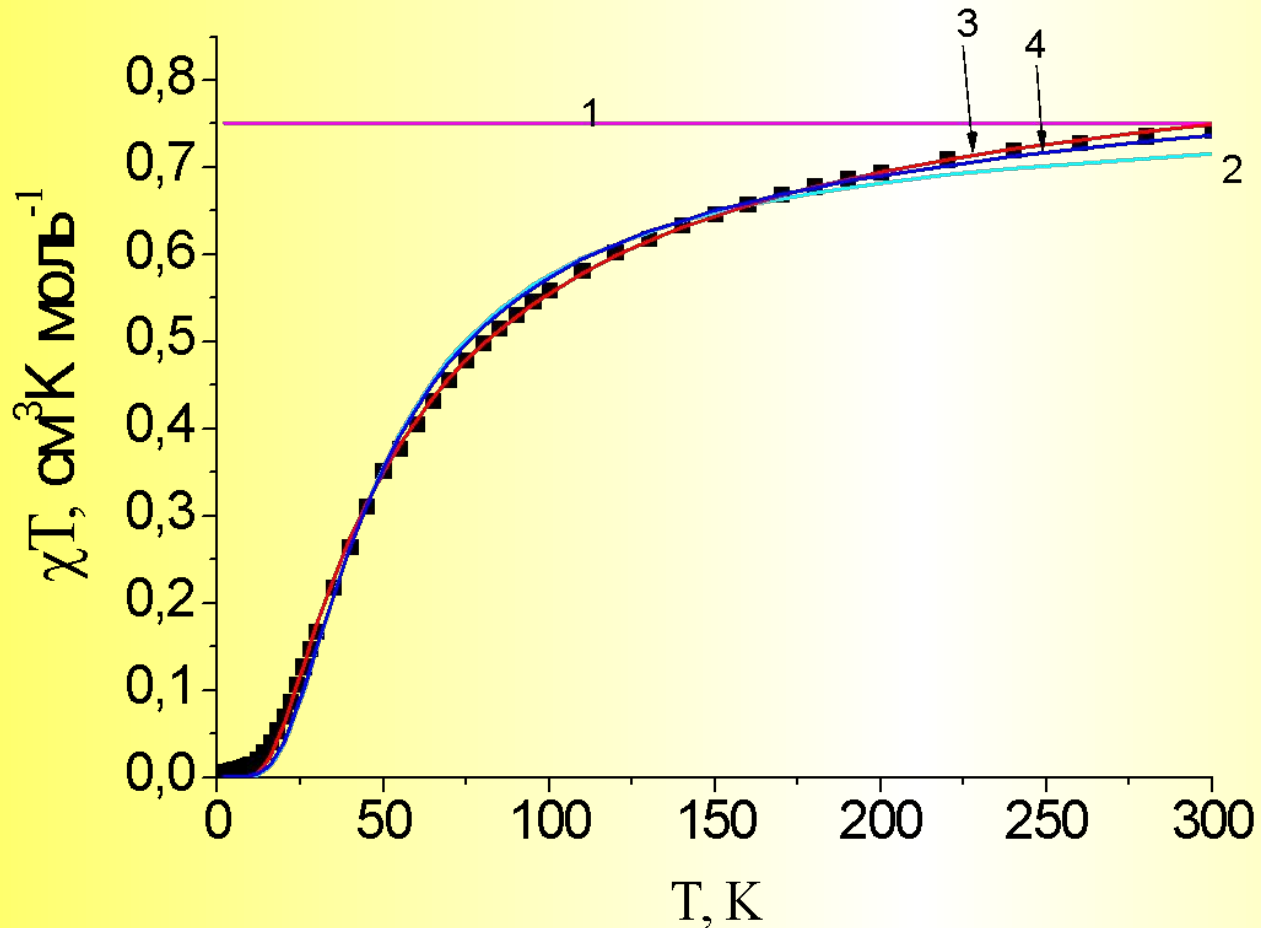
$$y=x*\text{chi}/(1-\text{chi}*P3*3,837/(P2^2))+P4*x$$

$$\chi_{MF} T = \frac{\chi_M T}{1 - \frac{zJ\chi_M}{N_A g^2 \mu_B^2}}$$

$$R^2 = \frac{\sum_i (\chi_{i(\text{calc})} T - \chi_{i(\text{exp})} T)^2}{\sum_i (\chi_{i(\text{exp})} T)^2}$$

СИМУЛЯЦИЯ ДАННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТА (ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗНАЧЕНИЙ J, g и др.)

P1 = J (cm^{-1}), P2 = g; P3 = zJ' , P4 = TIP (emu)



2

P1	-30.23848	0.50831
P2	2.0328	0.0084
P3	0	0
P4	0	0

3

P1	-26.9967	0.28232
P2	2.1592	0.00892
P3	-39.1054	2.5303
P4	0	0

4

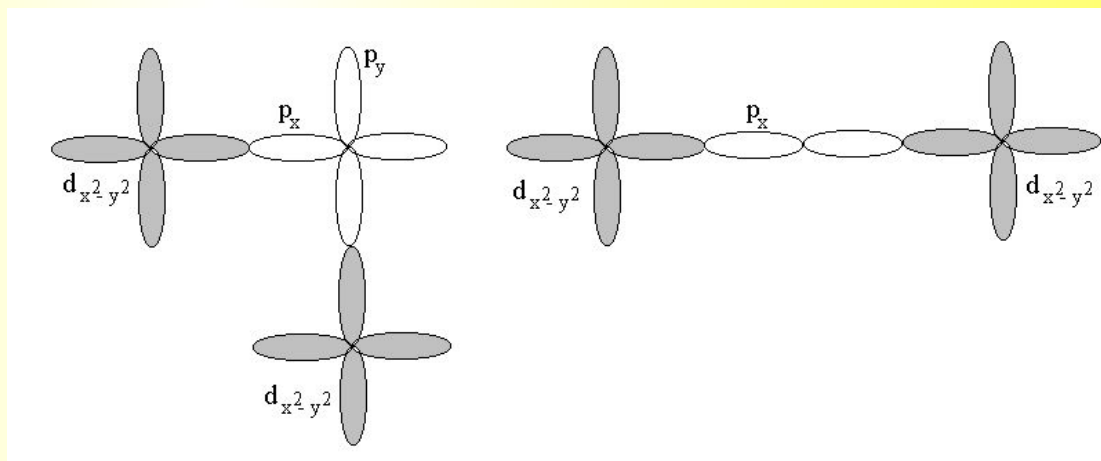
P1	-30.09251	0.51741
P2	2	0.02198
P3	0	0
P4	0.00015	0.00007

Основные факторы, которые влияют на J:

Знак J:

Ортогональность или неортогональность (перекрывание)

магнитных орбиталей



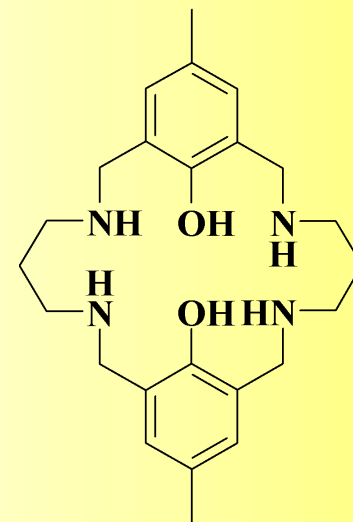
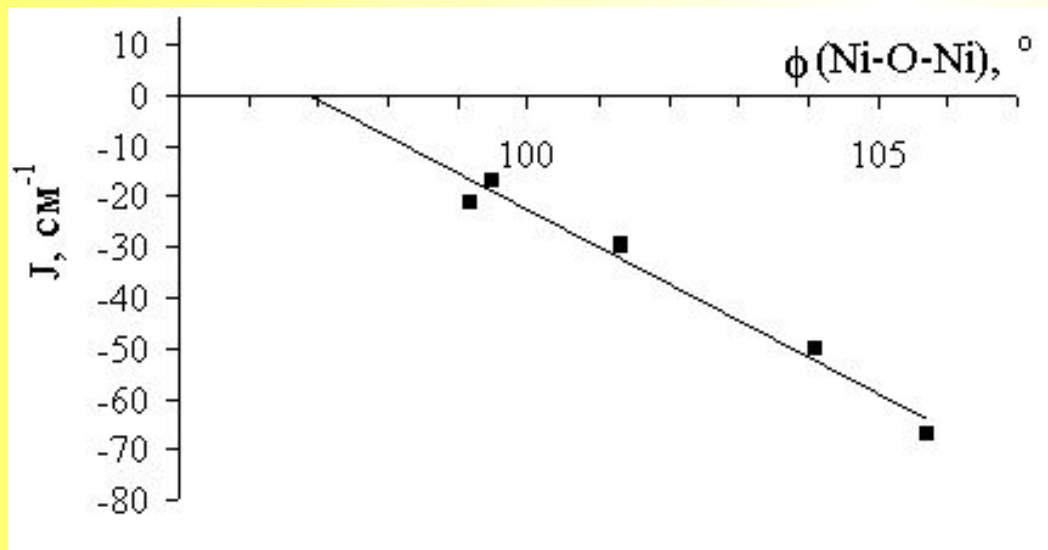
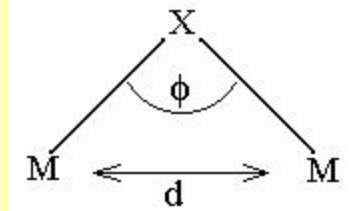
Модуль J:

1. Расстояния между ионами металла.
2. Природа мостикового лиганда и наличие донорных/акцепторных групп.
3. Геометрия группы M-X-M.

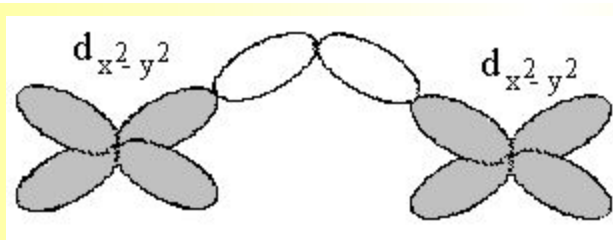
Зависимость величины J от угла Ni-O-Ni в комплексах $Ni_2(L)X_n$

$$H = -2JS_1S_2$$

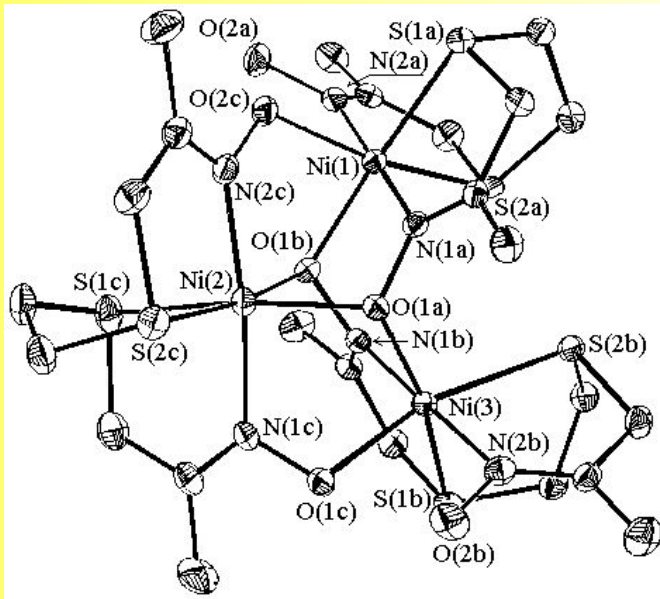
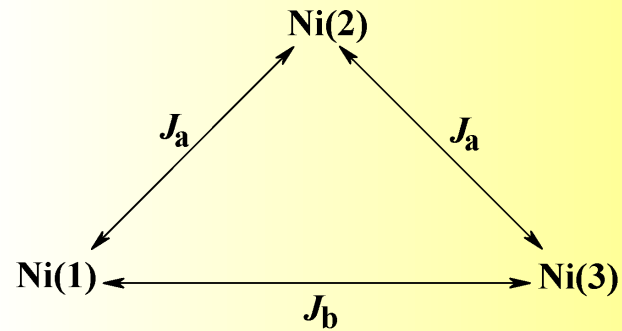
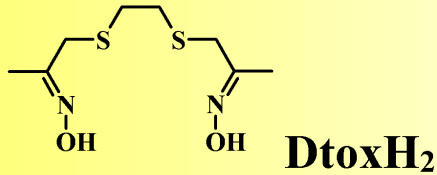
K. Nanda, L. K. Thompson, J. N. Bridson, K. Nag *Chem. Commun.* **1994**, 1337.



**X = H₂O, NCS⁻, CH₃OH,
имидазол, пиридин**



ПРИМЕР: МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТРЕХЪЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ Ni(II)



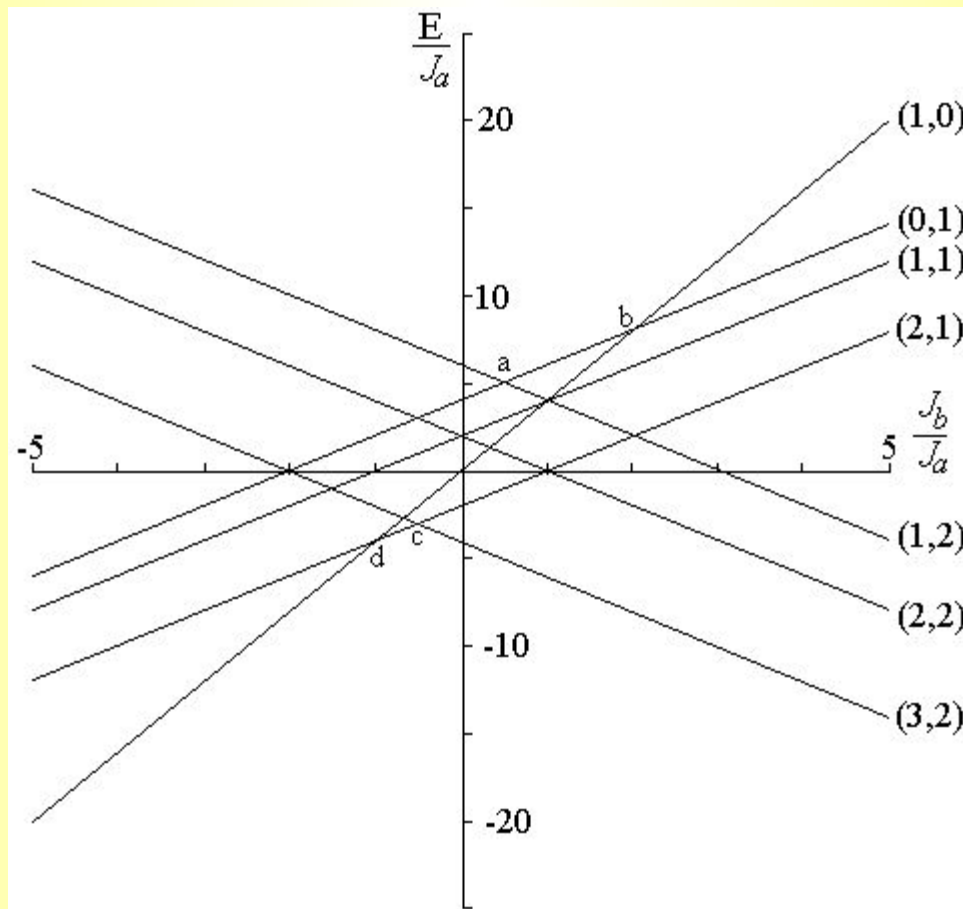
$$\hat{H} = -2J_a (\hat{S}_1 \hat{S}_2 + \hat{S}_2 \hat{S}_3) - 2J_b \hat{S}_3 \hat{S}_1$$

$$E = -J_a(S_T(S_T+1) - S^*(S^*+1)) - J_b S^*(S^*+1)$$

$$J_a = -14,4(6) \text{ cm}^{-1}, J_b = -8(1) \text{ cm}^{-1},$$

$$g = 2,166(6)$$

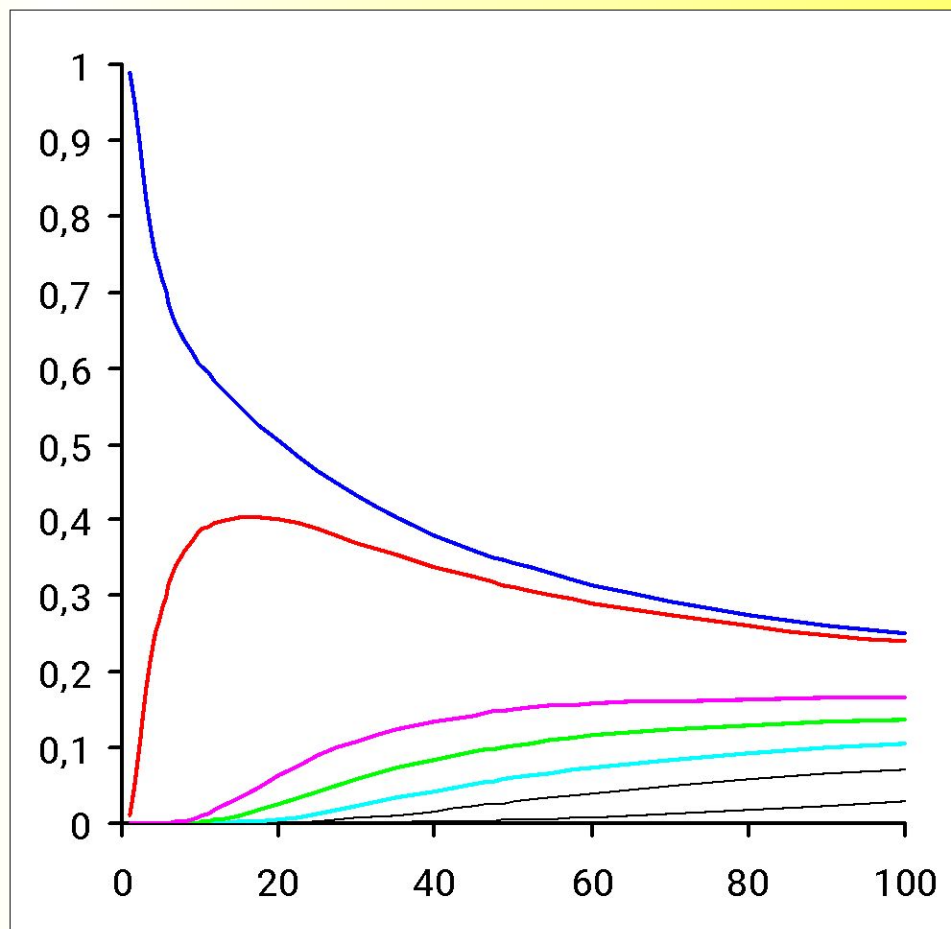
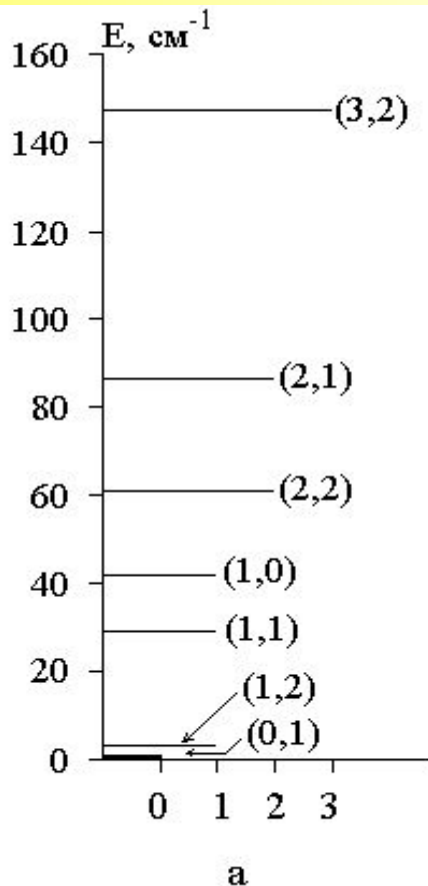
Схема взаимного расположения уровней энергии в трехъядерных комплексах Ni(II) с симметрией C_{2v} и выше



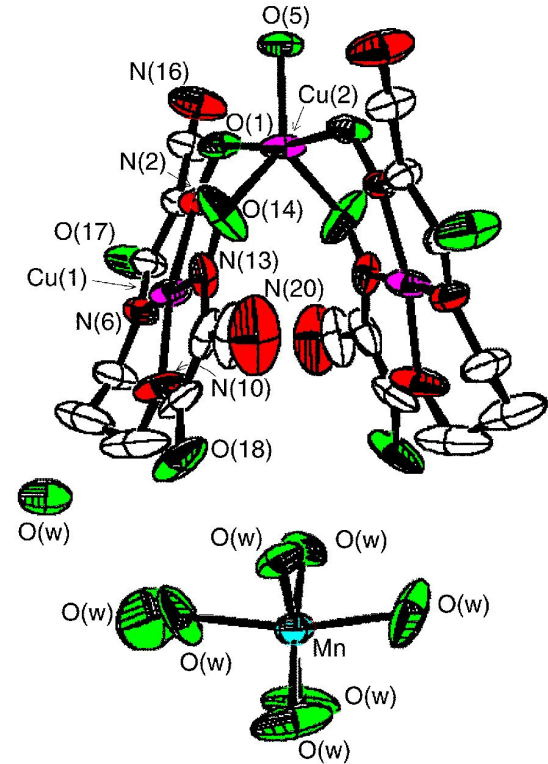
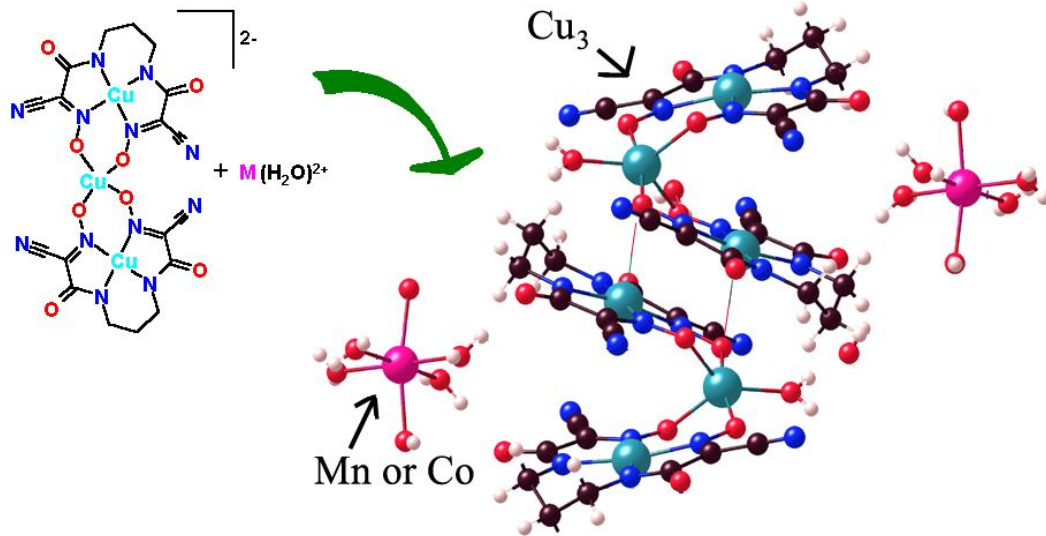
Энергии и заселенности спиновых уровней в $\text{Ni}_3(\text{Dtox})(\text{DtoxH})_2(\text{ClO}_4)_2$

Обозначения спинов (S_T , S^*)

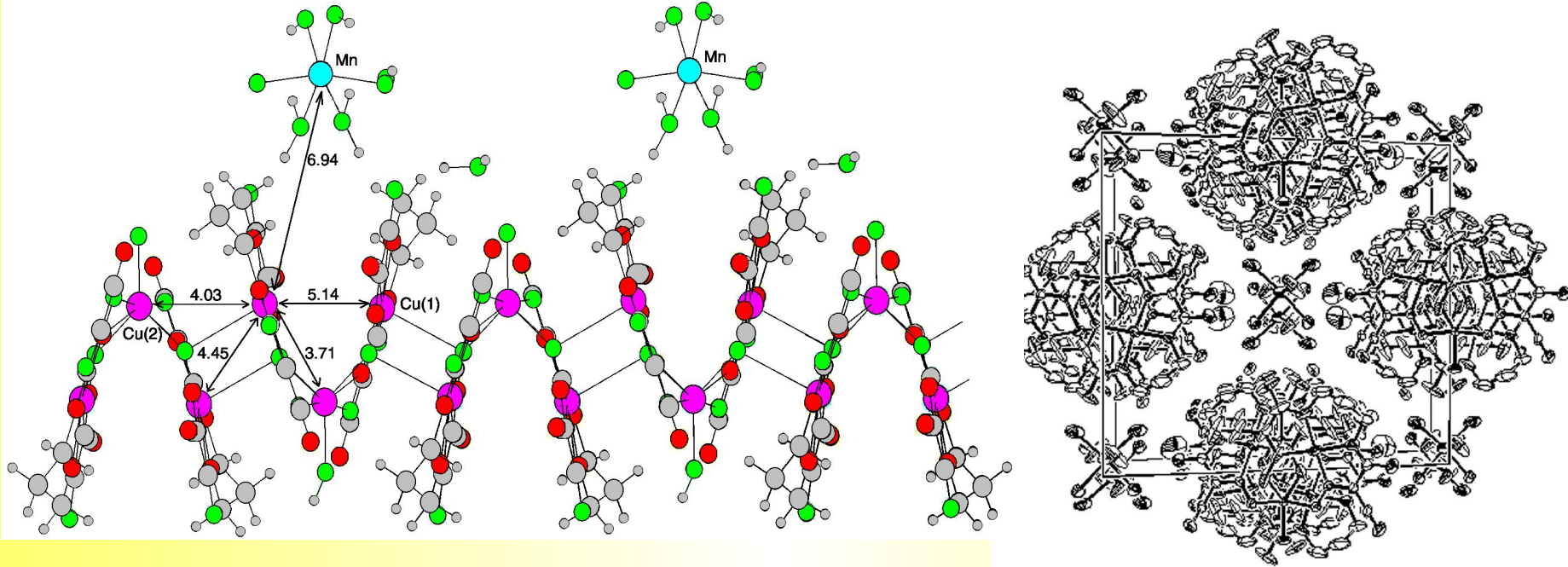
Промежуточный спин S^* принимает значения от $|S_1+S_2|$ до $|S_1-S_2|$,
а S_T (полный спин) принимает значения от S^*+S_3 до S^*-S_3



ПРИМЕР: МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НЕВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ И ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ПОДРЕШЕТОК



ПРИМЕР: МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НЕВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ И ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ПОДРЕШЕТОК



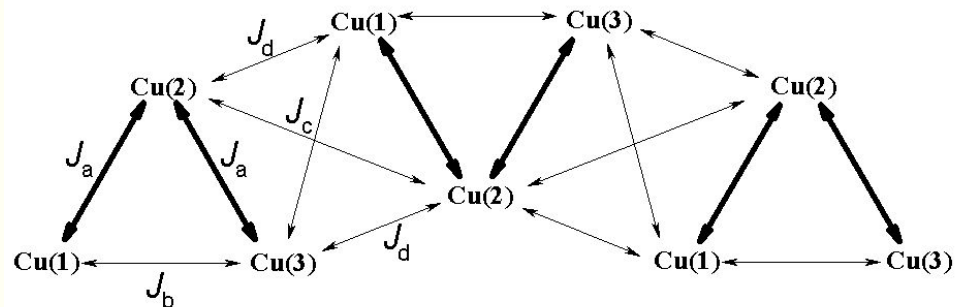
$$\chi T(\text{Cu}_3\text{Mn}) = \chi T(\text{Cu}_3) + \chi T(\text{Mn})$$

$$H = -2J_a(S_{1(\text{Cu})}S_{2(\text{Cu})} + S_{2(\text{Cu})}S_{3(\text{Cu})}) - 2J_b(S_{1(\text{Cu})}S_{3(\text{Cu})})$$

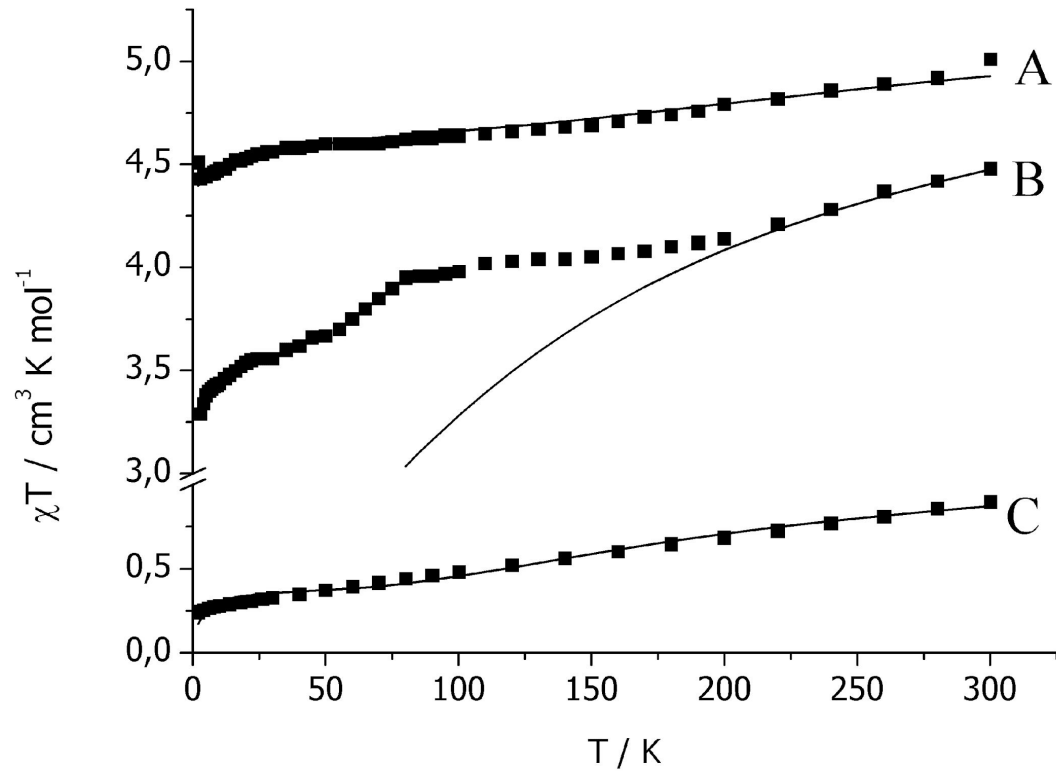
$$E = -J_a(S_T(S_T+1) - S^*(S^*+1)) - J_bS^*(S^*+1)$$

$$S^* = |S_1 + S_2| \dots |S_1 - S_2|$$

$$S_T = |S^* + S_3| \dots |S^* - S_3|$$

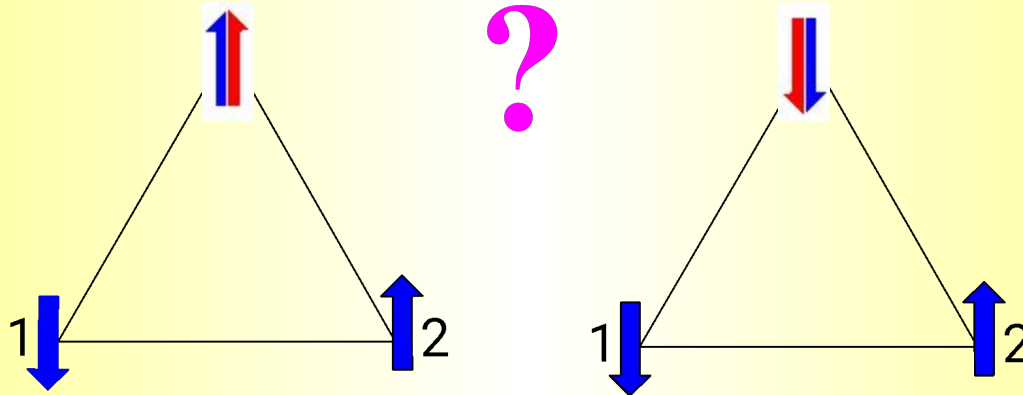


ПРИМЕР: МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НЕВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ И ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ПОДРЕШЕТОК



A = Cu₃Mn
B = Cu₃Co
C = Cu₃Ba

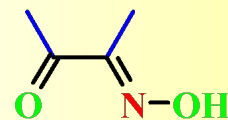
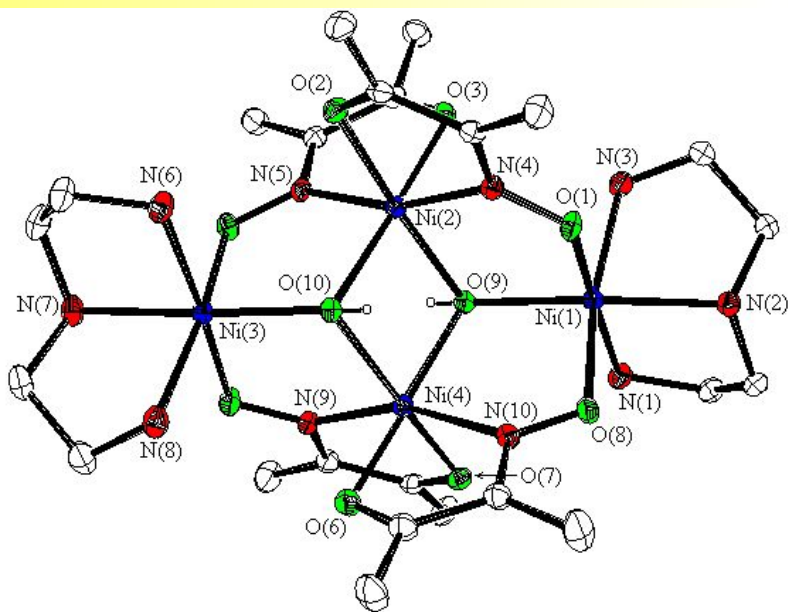
СПИНОВОЕ ЗАМЕШАТЕЛЬСТВО В ПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСАХ



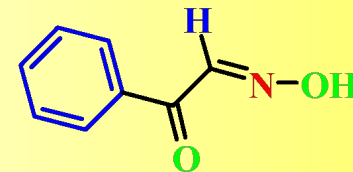
Условия возникновения спинового замешательства:

- 1) в полиядерном комплексе есть топологическое спиновое замешательство;
- 2) основное состояние комплекса вырождено;
- 3) два или больше уровней, которые образуют основное состояние, имеют одинаковые значения спинов.

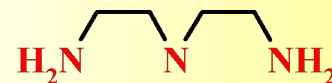
ПРИМЕР: МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТЕТРАЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ Ni(II)



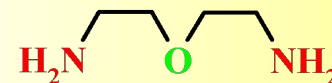
ModaH



InafH



Dien



Odien



Sdien

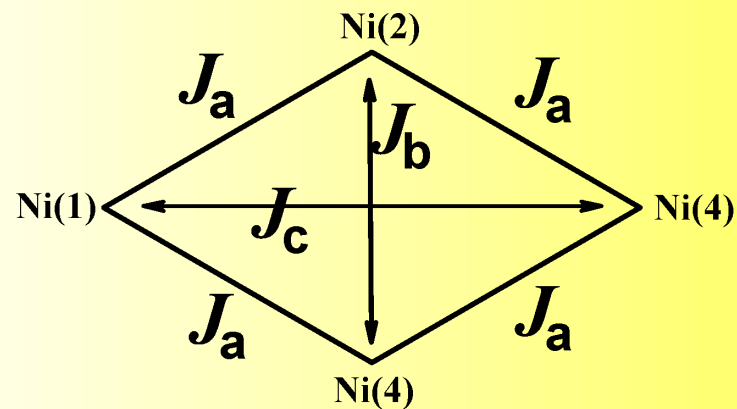
Расстояния между атомами никеля(II) и значения некоторых углов в тетраядерных комплексах

Комплекс	Расстояния, Å			Углы, градусы	
	Ni _c -Ni _c	Ni _c -Ni _t	Ni _t -Ni _t	Ni _c -O-Ni _c	Ni _c -O-Ni _t
Moda/Dien	3,067	3,408; 3,392	6,067	97,34	112,51; 110,88
Moda/Sdien	3,073	3,398; 3,389	6,052	97,24	111,72; 111,17
Moda/Odien	3,072	3,384; 3,386	6,033	97,55	112,22; 111,70

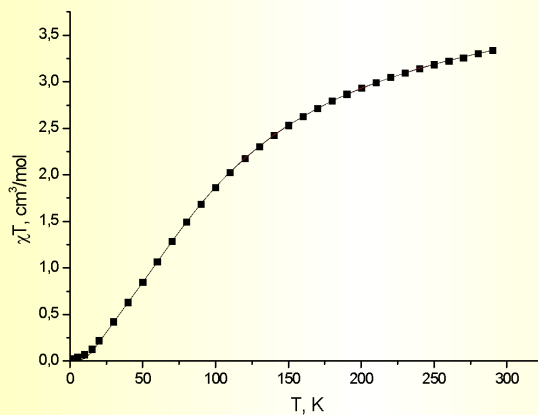
МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТЕТРАЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ Ni(II) С Moda^-

$$H = -2J_a(S_1 \cdot S_2 + S_1 \cdot S_4 + S_2 \cdot S_3 + S_3 \cdot S_4) - \\ - 2J_b(S_1 \cdot S_3) - 2J_c(S_2 \cdot S_4)$$

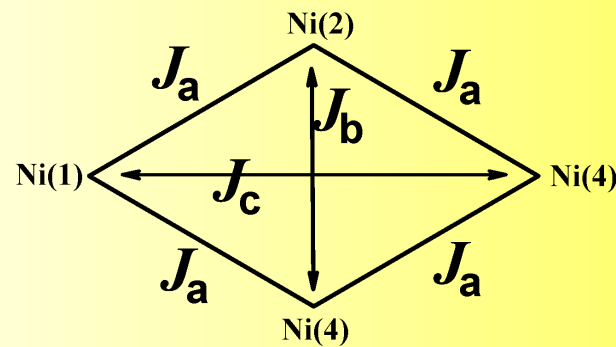
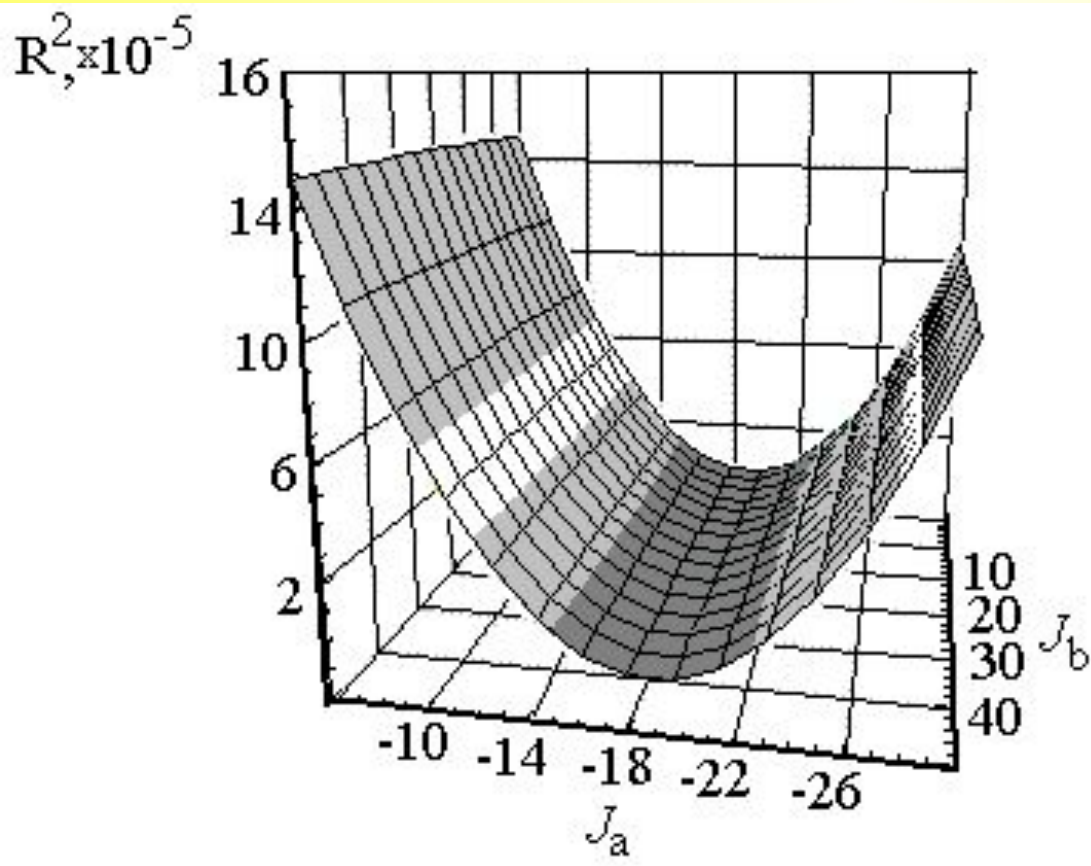
$$E = -J_a(S_T(S_T+1) - S_{34}(S_{34}+1) - S_{12}(S_{12}+1)) - \\ - J_b S_{34}(S_{34}+1) - J_c S_{12}(S_{12}+1)$$



Комплекс	g	J_a	J_b
$\text{Ni}_4(\text{OH})_2(\text{Dien})_2(\text{Moda})_4(\text{ClO}_4)_2$	2,033(1)	-18,21(5)	8,0(5)
$\text{Ni}_4(\text{OH})_2(\text{Sdien})_2(\text{Moda})_4(\text{ClO}_4)_2$	2,020(1)	-19,09(5)	8,3(5)
$\text{Ni}_4(\text{OH})_2(\text{Odien})_2(\text{Moda})_4(\text{ClO}_4)_2$	2,09(1)	-19,21(2)	14,0(3)



Зависимость ошибки симуляции магнетохимических
данных от J_a , J_b
для $\text{Ni}_4(\text{OH})_2(\text{Moda})_4(\text{Dien})_2(\text{ClO}_4)_2$



$g = 2,03$
 $J_c = 0$

$$R^2 = \frac{\sum_i (\chi_{i(\text{calc})} T - \chi_{i(\text{exp})} T)^2}{\sum_i (\chi_{i(\text{exp})} T)^2}$$

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТЕТРАЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ Ni(II) С Inaf

Комплекс	g	J_a	J_b	J_c
$Ni_4(OH)_2(Dien)_2(Inaf)_4(ClO_4)_2$	2,000(3)	-7,70(5)	-17,4(2)	-2,00(5)
$Ni_4(OH)_2(Odien)_2(Inaf)_4(ClO_4)_2$	2,06(1)	-8,2(1)	-17,2(4)	0

СПИНОВОЕ ЗАМЕШАТЕЛЬСТВО В ТЕТРАЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСАХ

