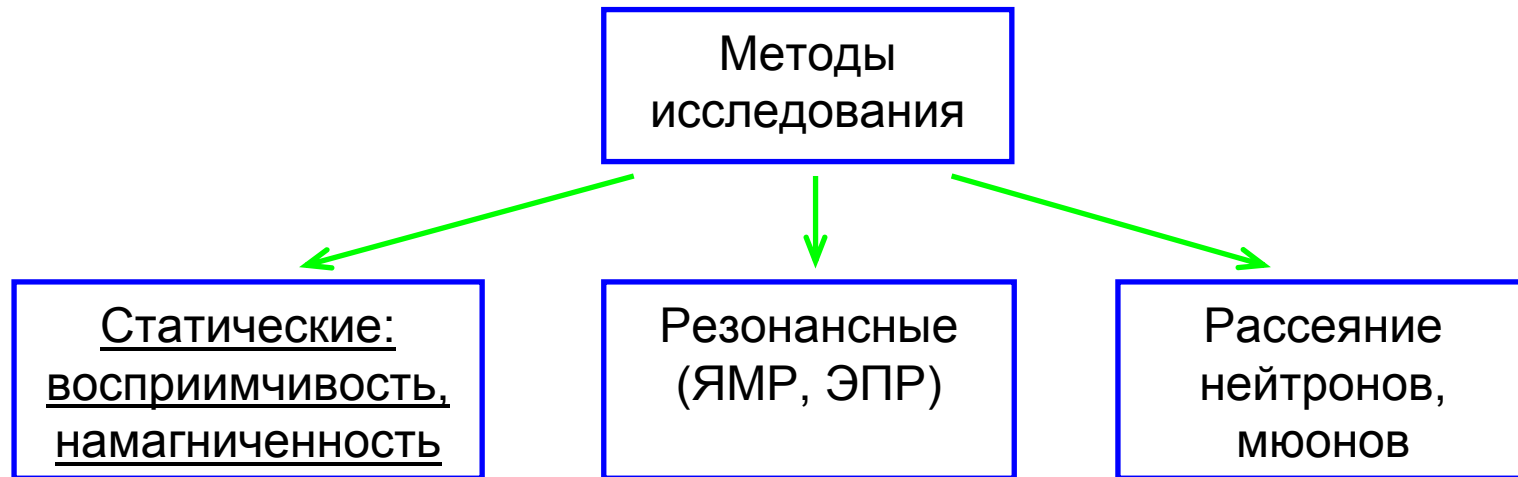


МАГНИТНЫЕ МЕТОДЫ В ХИМИИ

Электрон, нуклоны → магнитные моменты (μ)

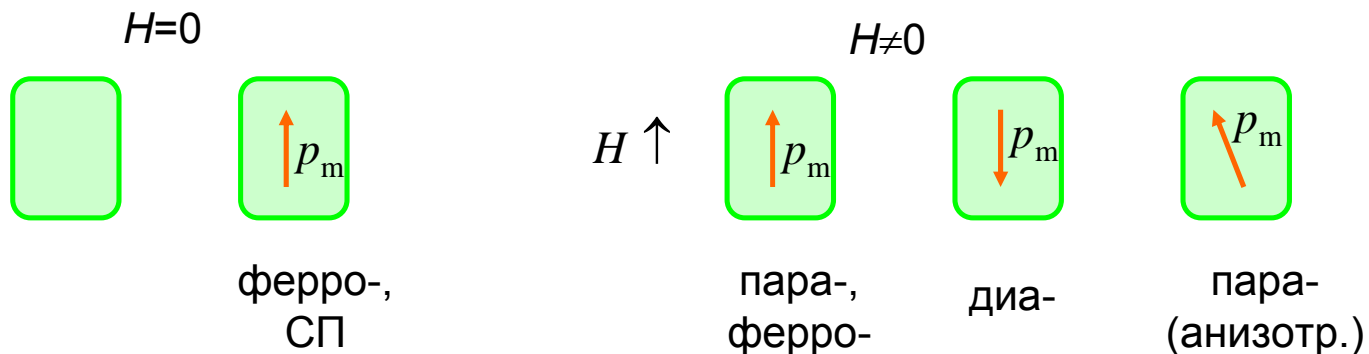
Движущиеся заряженные частицы → магнитное поле



Измеряется магнитный момент образца (макроскопический)
в постоянном, переменном магнитных полях

$\mu(\text{ядерн.}) \ll \mu(\text{электр.}) \rightarrow$ магнитные свойства определяются электронами

Основные определения



p_m – магн. момент образца материала
 M – намагниченность
 χ – магнитная восприимчивость

$$M = p_m/V$$

$$M_{уд} = p_m/m$$

диа-, пара- : $M \sim H$, $\chi = M/H$, $\chi_{уд} = M_{уд}/H$, $\chi_{мол} = \chi_{уд} M_r$

СГС: $B = (1+4\pi\chi)H = \eta H$, в вак. $B = H$, $\eta = 1$, $\chi = 0$

В переменном поле $\chi_{дин} = \chi' - i\chi''$

Диамагнетизм



эл. оболочки в атомах, эл. газ в металлах

$$\chi_{уд} \sim -10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$$

Парамагнетизм



наличие μ у неспар. эл-нов, эл. газ в металлах

$$\chi_{уд} \sim 10^{-6} - 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$$

Ферро(ферри-)магнетизм



упорядочение атомных μ

$$\chi_{уд} \gg 1; \chi = f(H)$$

Сверхпроводимость

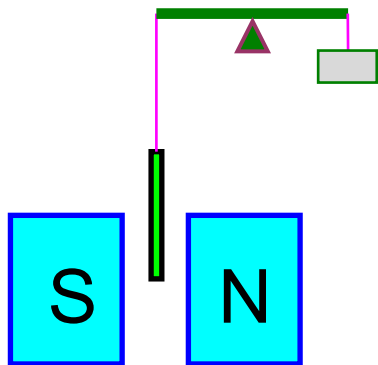


эл-ные пары, бозэ-конденсация

$$B = 0; 4\pi\chi = -1$$

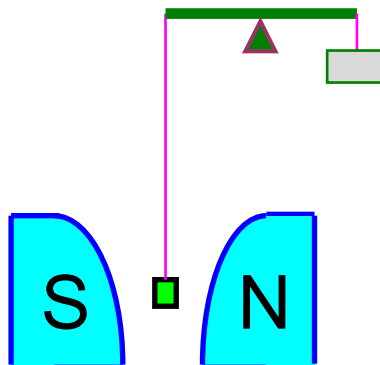
Методы измерения магнитных характеристик

Метод Гуи



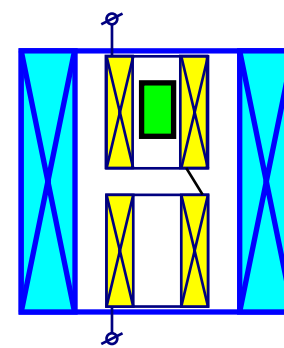
$$F = (m/2l)\chi_{уд}H^2, \chi_{уд} > 10^{-8}$$

Весы Фарадея



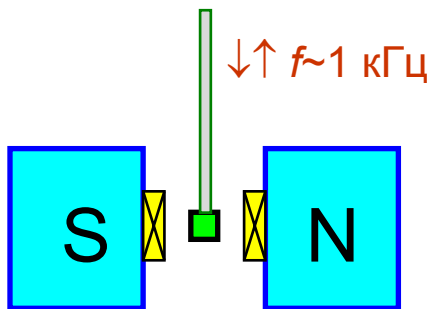
$$F = m\chi_{уд}HdH/dz, \chi_{уд} > 10^{-7}$$

Индукционный метод



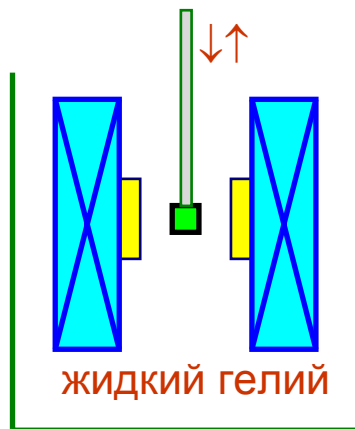
$$\Delta U \sim m\chi_{уд}fH_0, \chi_{уд} > 10^{-5}$$

Вибромагнетометр



$$\Delta U \sim m\chi_{уд}fH, \chi_{уд} > 10^{-6}$$

Сквид-магнетометр



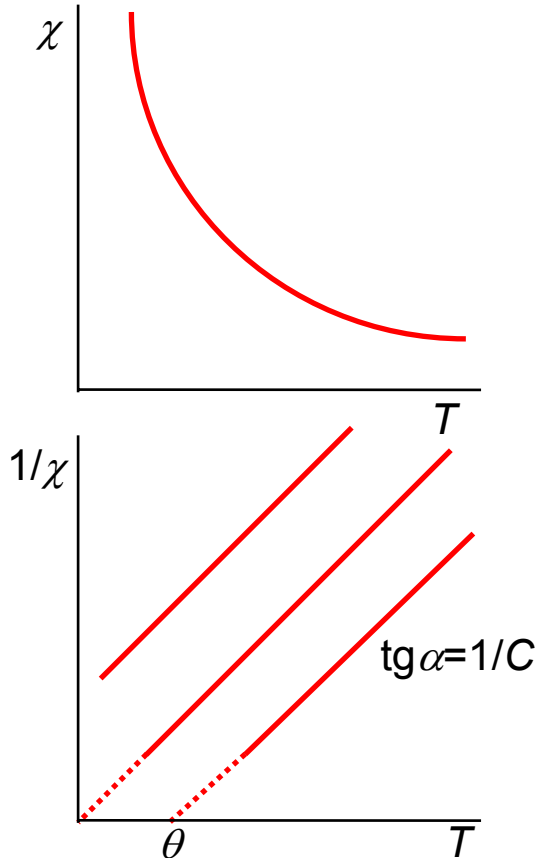
$$\chi_{уд} \sim n\Phi_0/(mH), \chi_{уд} > 10^{-9}$$

Температурнозависимый парамагнетизм

Электроны – l, s . Атом, ион → неспаренные эл. → $\mu_{\text{эфф}} [\mu_B]$, $\mu_B = e\hbar/2m_e c$ – магнетон Бора

$$\chi_{\text{мол}} = N\mu_{\text{эфф}}^2 / 3kT$$

$$\chi_{\text{мол}} = C/T, \text{ чаще } \chi_{\text{мол}} = C/(T-\theta)$$



Многоэлектронный атом, ион

$L = \sum l_i \rightarrow$ орбитальный $\mu = g_L L \mu_B$, $S = \sum s_i \rightarrow$ спиновый $\mu = g_S S \mu_B$

Основное состояние: $S = \max, L = \max$

Спин-орбитальное взаимодействие (λ): $J = L + S$

Крист. поле (Δ) → расщепление d-орбиталей → замораживание $L \rightarrow$ нередко $\mu_{\text{эфф}}$ определяется S

Чисто спиновый: $\mu_{\text{эфф}} = g[S(S+1)]^{1/2} \mu_B, g \approx 2$

Многие соединения 3d-, 4d-элементов

Орбитальный вклад: $\mu_{\text{эфф}} = [L(L+1) + 4S(S+1)]^{1/2} \mu_B$

Свободные атомы, ионы при высоких T ($|\lambda| \ll kT$)

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

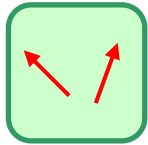
$$g = 1 + [J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)] / 2J(J+1)$$

Соединения 4f-элементов ($|\lambda| \gg kT$)

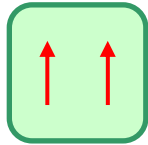
$\Delta \sim kT, \lambda \sim kT, \text{ обмен. взаимодей.} \rightarrow \mu_{\text{эфф}} = f(T)$

Измерение $\chi(T)$: число неспар. эл-нов, степень окисления, содержание иона металла, низко- или высокоспиновый комплекс, симметрия координационной сферы

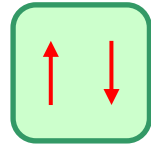
Обменное взаимодействие



пара-



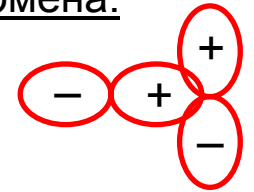
ферро-



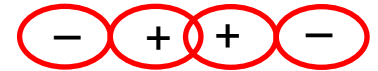
антиферро-

Перекрывание орбиталей – знак обмена:

нулевое (\perp) – ферро-



ненулевое (\parallel) – антиферро-



Сверхобмен – через мостиковые атомы (напр. Fe-O-Fe в Fe₃O₄)

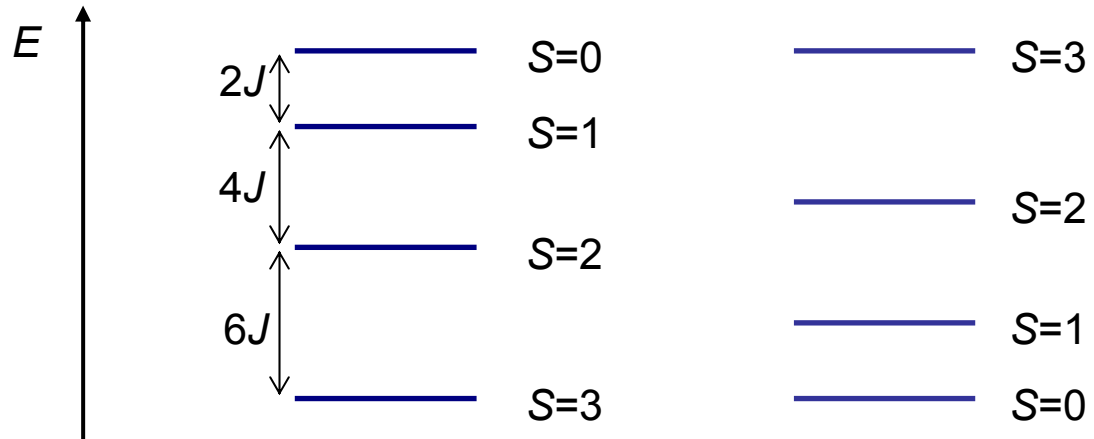
M-X-M: линейный – $d_{z^2} \parallel p_z \parallel d_{z^2}$ – антиферро-; угол 90° – $d_{z^2} \parallel p_z \perp p_y \parallel d_{z^2}$ – ферро-

Обменные кластеры – взаимодействие между несколькими атомами

Модель ГДВФ. Димеры A --- B.

$E(S) = -J[S(S+1) - S_A(S_A+1) - S_B(S_B+1)]$; $J > 0$ – ферро-, $J < 0$ – антиферро-

$$S_A = S_B = 3/2$$

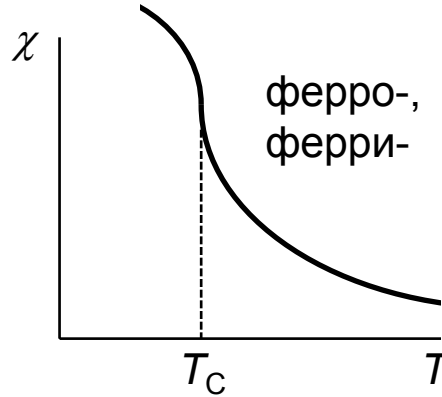
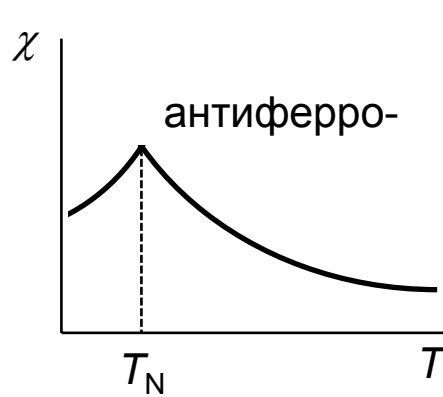


Ферро- и антиферромагнетизм

Дальний порядок атомных магнитных моментов

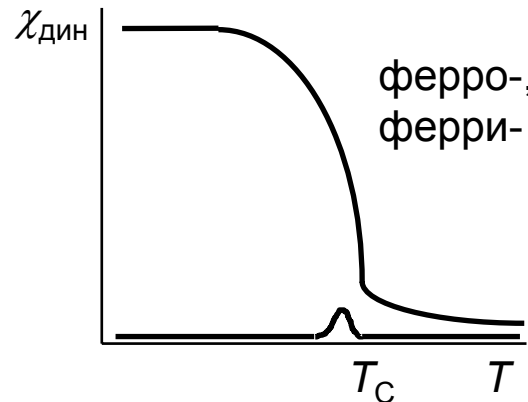
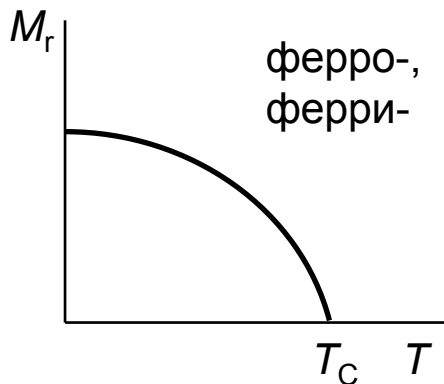
Ферромагнетик (Ф):	$J > 0$	↑↑↑↑↑↑↑↑	↑
Антиферромагнетик (АФ):	$J < 0$	↑↓↑↓↑↓↑↓	×
Ферримагнетик:	$J < 0$	↑↑↓↑↑↓↑↑	↑
Слабый ферромагнетик:	$J < 0$	↗↖ ↘↙	↑

Температура
упорядочения:
температура
Кюри T_C (Ф),
Нееля T_N (АФ)

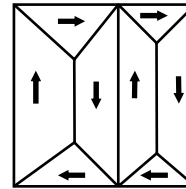
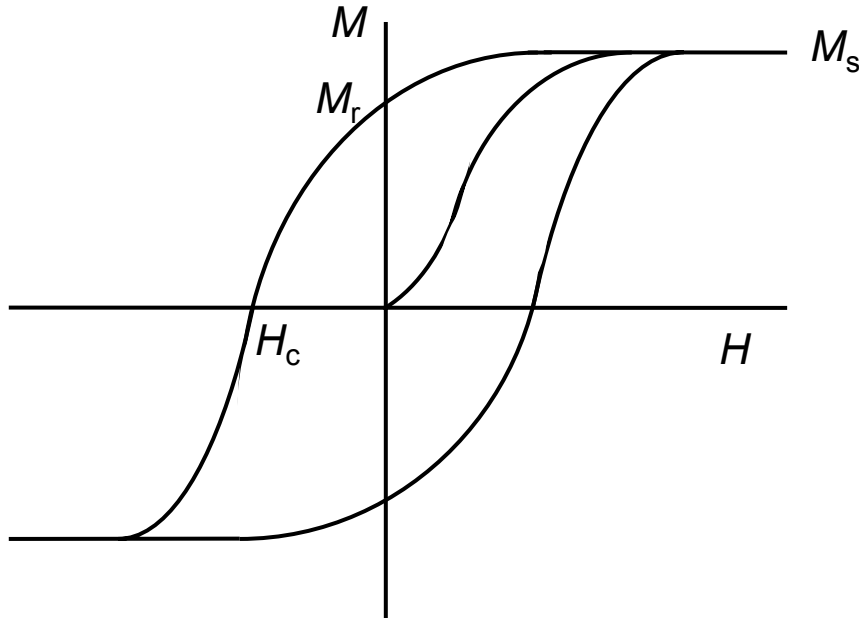


$$T > T_C, T_N \quad \chi = C / (T - \theta)$$

$\theta < 0$ – АФ
 $\theta > 0$ – Ф, $T_C \approx \theta$



Ферромагнетики, ферримагнетики

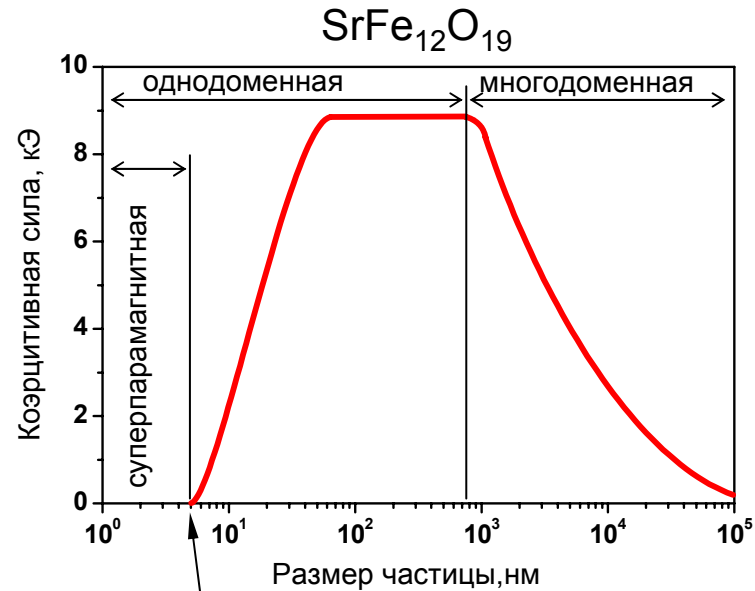


Доменная структура:

- обменная энергия
- магнитокрист. анизотропия
- магнитострикция
- магнитостатическая энергия

Материал – микроструктура – H_c , η , M_r , M_s , магнитная энергия HV .

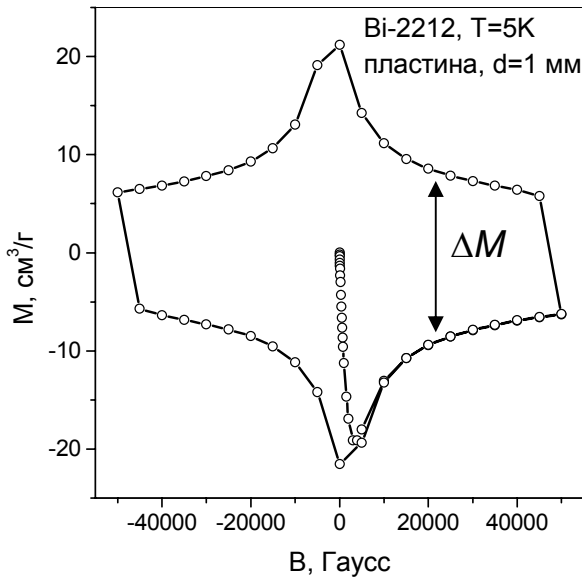
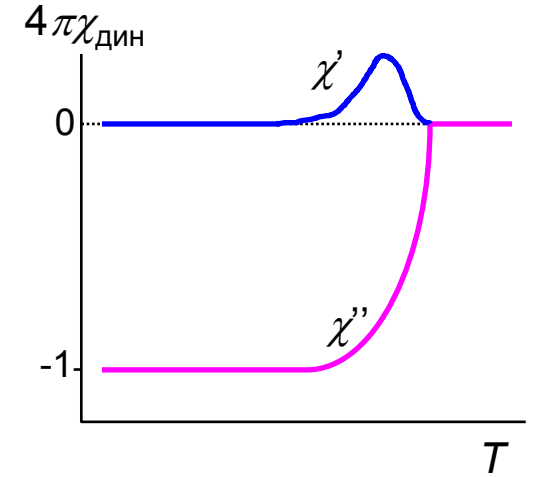
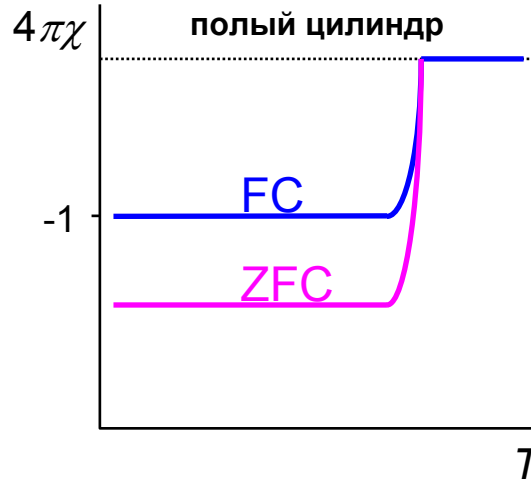
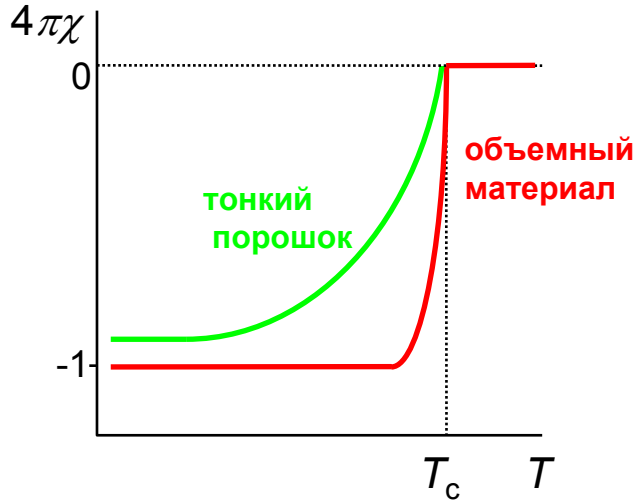
При $T \rightarrow 0$ $M_s(\text{мол}) = \sum \mu_{\text{ат}} = N \mu_{\text{мол}}$, $\mu_{\text{мол}} = 2S$



Критический размер (объем)

Сверхпроводники

В малых полях $B = 0$, $4\pi\chi = -1$



Можно определить: T_c , H_{c1} , H_{c2} , H_{irr} , J_c

Модель Бина:

$$J_c = (10/4\pi)dH/dx$$

$$\text{цилиндр: } J_c = 30\Delta M/d$$

$$\text{пластина: } J_c = 20\Delta M/d$$

