

Μοριακός μαγνητισμός: Από Βασικές Αρχές στους Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου



Κωνσταντίνος Ι. Μήλιος

Τμήμα Χημείας,
Παν/μιο Κρήτης, Ηράκλειο



Μοριακά Μαγνητικά Υλικά

Βασικές αρχές και φαινόμενα του μοριακού μαγνητισμού. Παραμαγνητισμός - διαμαγνητισμός. Φαινόμενα Zeeman, εξίσωση Van Vleck. Σιδηρομαγνητικές - αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ μεταλλικών κέντρων....

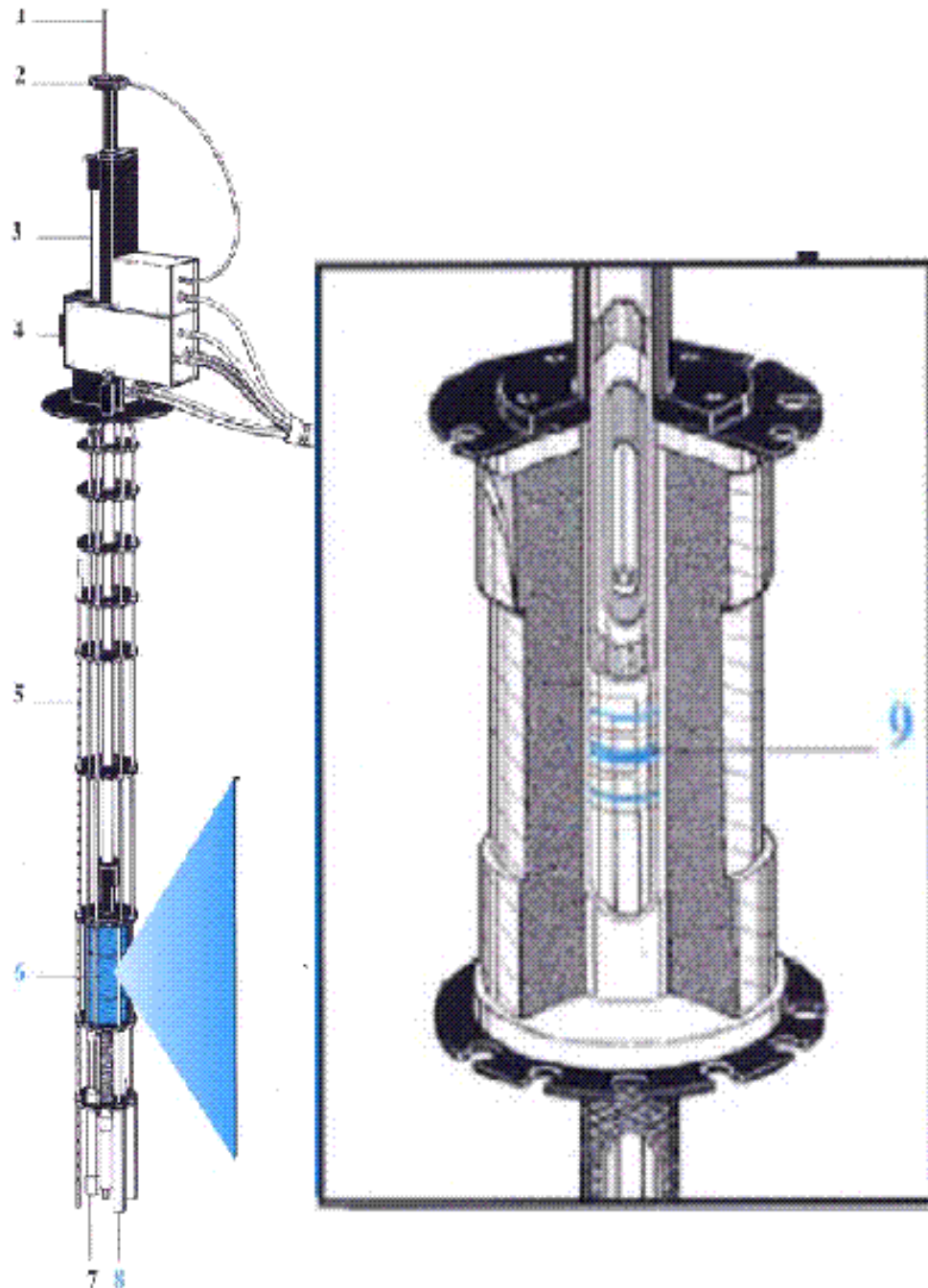
Φαινόμενα σχάσης μαγνητικού πεδίου και κβαντικής σήραγγας της μαγνήτισης. Νέες τάσεις του μοριακού μαγνητισμού: σύμπλοκα υψηλού spin και μαγνήτες μοναδικού μορίου.





SQUID

Superconducting
Quant**U**m
Interference
Device



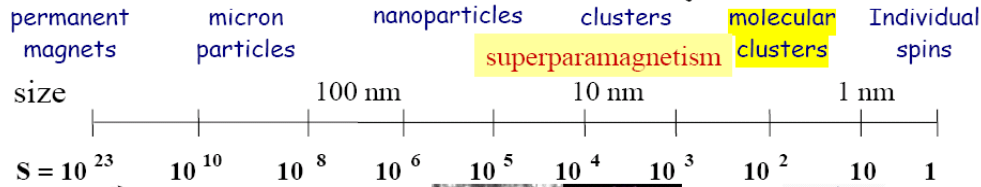
1. **Sample rod**
2. **Sample rotator**
3. **Sample transport**
4. **Probe assembly**
5. **He level Sensor**
6. **Super conducting Solenoid**
7. **Flow Impedance**
8. **Squid capsule with magnetic shield**
9. **Super conducting pick-up coil**

Inorganic Chemistry, Bioinorganic Chemistry, Coordination Chemistry, Organic Chemistry, Photochemistry, Theoretical Chemistry, Physical Chemistry, Physics, Molecular Magnetism, Spintronics...για αρχή...

MESOSCOPIC MAGNETISM

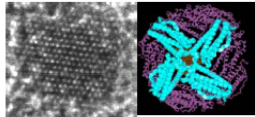
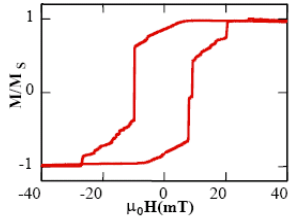
Classical

Quantum



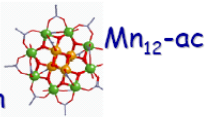
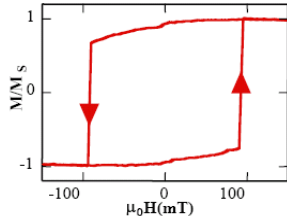
multi-domain

nucleation, propagation and annihilation of domain walls



single-domain

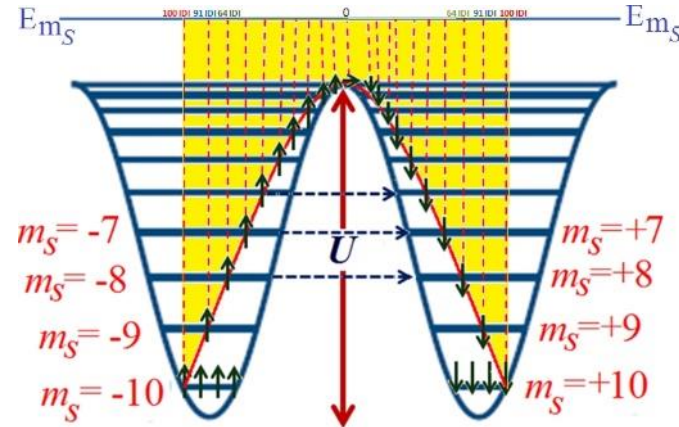
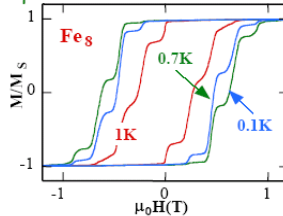
uniform rotation



Ferritin

Single molecule

quantum tunneling, quantum interference



Μαγνήτιση και μαγνητική επιδεκτικότητα

Εάν μια ουσία τοποθετηθεί σε ένα μαγνητικό πεδίο εντάσεως H_0 η μαγνητική ροή μέσα στην ουσία δίδεται από τη σχέση:

$$B = H_0 + 4\pi M$$

B = μαγνητική επαγωγή (magnetic induction or field within the body): διάνυσμα

M = ένταση της μαγνήτισης (magnetization or magnetic moment): διάνυσμα

$$\frac{B}{H_0} = 1 + 4\pi \frac{M}{H_0}$$

B/H_0 = μαγνητική διαπερατότητα

M/H_0 = μαγνητική επιδεκτικότητα ανά μονάδα όγκου (“volume magnetic susceptibility”: χ_v)

Είναι μέτρο της μαγνήτισης (M)

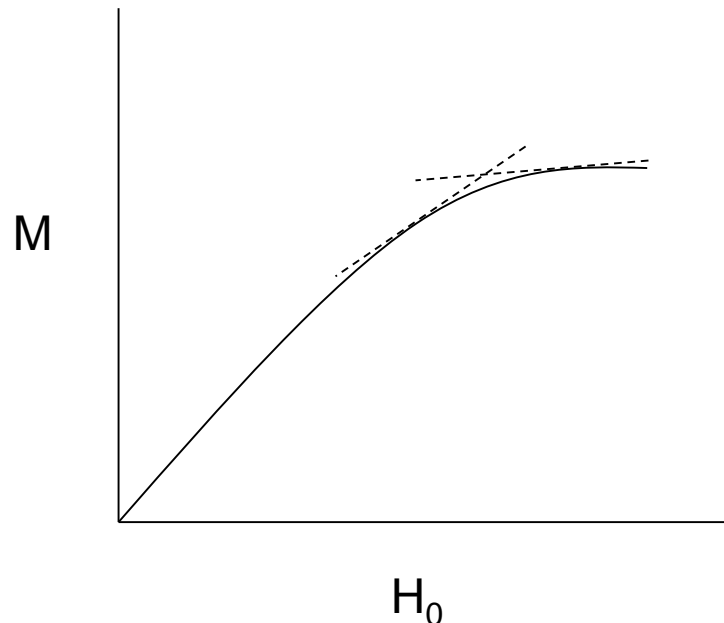
$$\frac{B}{H_0} = \mu_0 = 1 \quad \text{η μαγνητική διαπερατότητα του κενού (=1 στο cgs)}$$

$$\frac{B}{H_0} = 1 + 4\pi \frac{M}{H_0} \Rightarrow \frac{B}{H_0} = 1 + 4\pi \chi_v$$

$$\chi_v = \frac{M}{H_0} \text{ αδιάστατο μέγεθος (δεν έχει μονάδες)}$$

χ_v : δεν εξαρτάται από το H_0 αλλά αυτό ισχύει για ασθενές H_0

σε ισχυρό πεδίο H_0 : $\chi_v = \frac{\delta M}{\delta H_0}$



$$\chi_g = \chi_v / \text{density} = \chi \text{ per gram}$$

$$\chi_m = \chi_g (\text{MB}) = \chi \text{ per mole}$$

χ_v : αδιάστατο

χ_g : cm^3/g or cm^3g^{-1}

χ_m : cm^3/mol or $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$

“emu” = electromagnetic unit : cm^3

H_0 : gauss (G) ή oersted (Oe) στο cgs (1 G = 1 Oe), tesla (T) στο SI

$$(1 \text{ tesla (T)} = 10^4 \text{ G} = 10^4 \text{ Oe})$$

Η μαγνήτιση μπορεί επίσης να εκφραστεί ως M_v , M_g ή M_m

Συνήθως εργαζόμαστε με τη χ_m ($\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$) και τη M_m ($\text{cm}^3\text{Gmol}^{-1}$)

Η μαγνήτιση μπορεί να εκφραστεί σε “μονάδες” $N\beta$ ($N = \text{Avogadro}$, $\beta = \text{μαγνητόνη του Bohr}$) $1N\beta = 5585 \text{ cm}^3\text{Gmol}^{-1}$

Χρησιμοποιούμε, επίσης το γινόμενο $\chi_m T$ ($\text{cm}^3\text{Kmol}^{-1}$)

Η ενέργεια εκφράζεται συνήθως σε cm^{-1} ή kelvin (K). $1 \text{ cm}^{-1} = 1.4388 \text{ K}$

Διαμαγνητισμός και παραμαγνητισμός

Η μαγνήτιση (M) σχετίζεται με το ρυθμό μεταβολής της ενέργειας (E) της ουσίας που βρίσκεται μέσα σε πεδίο H_0 με τη σχέση:

$$M = - \frac{\delta E}{\delta H_0}$$

Το πρόσημο της μαγνήτισης (M) ορίζει δύο μαγνητικές συμπεριφορές:

Εάν M (και χ_m) είναι αρνητικά έχουμε το διαμαγνητισμό

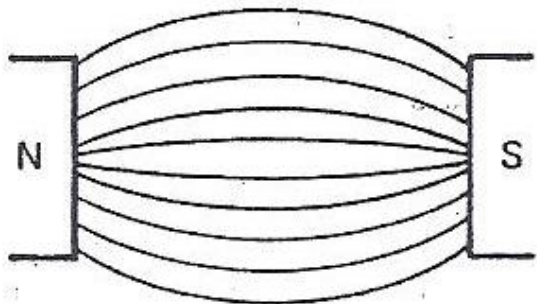
Εάν M (και χ_m) είναι θετικά έχουμε τον παραμαγνητισμό

Ουσίες με συζευγμένα και ασύζευκτα ηλεκτρόνια καλούνται παραμαγνητικές

Ουσίες με συζευγμένα (μόνο) ηλεκτρόνια καλούνται διαμαγνητικές

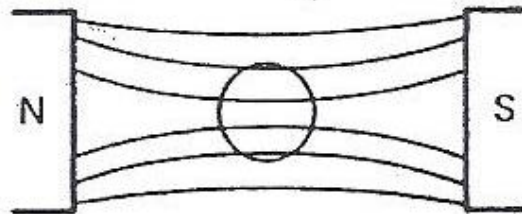
Με τα φαινόμενα του σιδηρομαγνητισμού, του αντισιδηρομαγνητισμού και του σιδηριμαγνητισμού που εντάσσονται στον παραμαγνητισμό θα ασχοληθούμε αργότερα

Τύποι μαγνητικής συμπεριφοράς



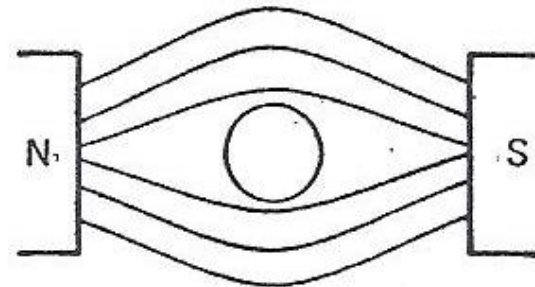
(A)

κενό



(B)

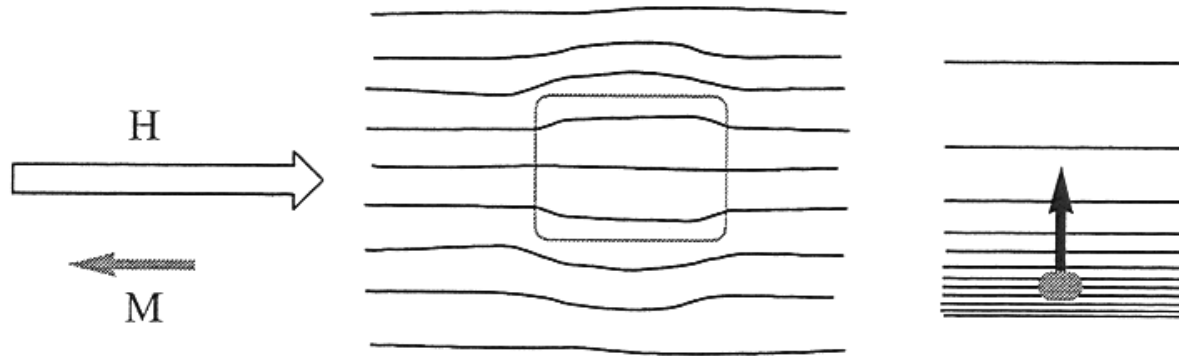
παραμαγνητικό
υλικό



(C)

διαμαγνητικό
υλικό

Διαμαγνητισμός

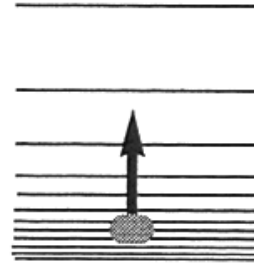


Είναι ιδιότητα όλης της ύλης και προκύπτει από την αλληλεπίδραση των ζευγών (συζευγμένων) ηλεκτρονίων με το εξωτερικό πεδίο H_0 δημιουργώντας ένα αντίστροφο πεδίο ως προς το H_0 (η μαγνήτιση M είναι αρνητική).

Η μαγνητική ροή είναι “μικρότερη” μέσα σε ένα διαμαγνητικό υλικό σε σχέση με το κενό. Τα διαμαγνητικά υλικά απωθούνται όταν βρίσκονται σε ένα ανομοιογενές μαγνητικό πεδίο προς την περιοχή που το πεδίο είναι ασθενέστερο.

Διαμαγνητισμός

$$M = -\frac{\delta E}{\delta H_0}$$



Όταν η μαγνήτιση M είναι αρνητική (όταν δηλαδή έχουμε διαμαγνητικό υλικό) το $\delta E/\delta H$ είναι θετικό, δηλαδή η ενέργεια του συστήματος (E) αυξάνεται όταν αυξάνεται το πεδίο H_0 . Η μετακίνηση του υλικού σε ασθενέστερο πεδίο H_0 μειώνει την ενέργεια E . Το ότι το σύστημα πηγαίνει σε μια κατάσταση μικρότερης ενέργειας σημαίνει ότι γίνεται σταθερότερο.

Διαμαγνητισμός

$$\chi_{\text{obs}} = \chi_{\text{para}} + \chi_{\text{dia}}$$

(μοριακή μαγνητική επιδεκτικότητα χ_m)

Οι παραμαγνητικές ουσίες περιέχουν και συζευγμένα ηλεκτρόνια (π.χ. τα ηλεκτρόνια εσωτερικών στοιβάδων ενός παραμαγνητικού μεταλλικού ιόντος) που πρέπει να λάβουμε υπόψιν μας όταν διορθώνουμε τις πειραματικά μετρούμενες τιμές της μαγνητικής επιδεκτικότητας. Οι διαμαγνητικές επιδεκτικότητες των ατόμων στα μόρια είναι προσθετικές (μέσα σε λογικά πλαίσια) και οι χ_{dia} υπολογίζονται προσθέτοντας τις ατομικές επιδεκτικότητες που ονομάζονται Pascal's Constants.

$$\chi_{\text{dia}} = \sum \chi_A + \sum \chi_B$$

A = άτομα

B = δεσμοί (συνήθως π-δεσμοί)

Διαμαγνητισμός

$$\chi_{\text{obs}} = \chi_{\text{para}} + \chi_{\text{dia}}$$

(μοριακή μαγνητική επιδεκτικότητα χ_m)

Για τις παραμαγνητικές ενώσεις μικρού μοριακού βάρους θα μπορούσαμε να υπολογίσουμε κατά προσέγγιση τη χ_{dia} με τη σχέση $\chi_{\text{dia}} = \alpha \times MB \times 10^{-6} \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$. $\alpha = 0.4$ ή 0.5 .

Σε αυτές τις περιπτώσεις η χ_{dia} είναι μικρή και σχεδόν αμελητέα σε χαμηλές θερμοκρασίες.

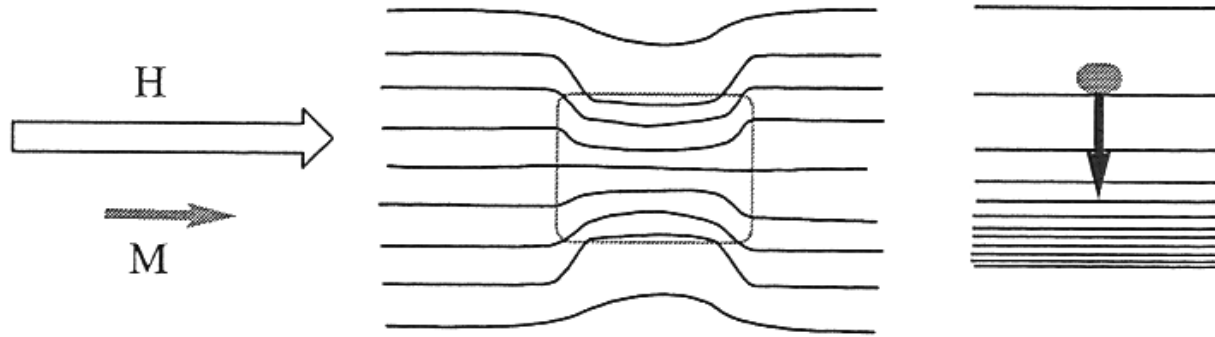
Αυτό δεν ισχύει για ενώσεις μεγάλου μοριακού βάρους που περιέχουν μερικά παραμαγνητικά κέντρα. Σε μια μεταλλοπρωτεΐνη με $MB = 50.000$ η χ_{dia} υπολογίζεται κατά προσέγγιση $2.5 \times 10^{-2} \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$. Εάν περιέχει ένα υψηλού spin Fe(III) τότε η χ_{para} θα είναι περίπου $1.5 \times 10^{-2} \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ στη θερμοκρασία δωματίου.

Pasca

Table 1.1. Diamagnetic Susceptibilities and Constitutive Corrections
(in $10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g atom}^{-1}$ or $10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$)^a

Atoms				Transition metal cations			
H	-2.9	As(III)	-20.9	*Ti ³⁺	-9	*Fe ²⁺	-13
C	-6.0	As(V)	-43.0	Ti ⁴⁺	-5	*Fe ³⁺	-10
N (ring)	-4.6	F	-6.3	*V ²⁺	-15	*Co ²⁺	-12
N (open chain)	-5.6	Cl	-20.1	*V ³⁺	-10	*Co ³⁺	-10
N (imide)	-2.1	Br	-30.6	*V ⁴⁺	-7	*Ni ²⁺	-10
O (ether or alcohol)	-4.6	I	-44.6	V ⁵⁺	-1	Cu ⁺	-12
O (carbonyl)	-1.7	S	-15.0	*Cr ²⁺	-15	*Cu ²⁺	-11
P	-26.3	Se	-23.0	*Cr ³⁺	-11	*Mo ²⁺	-31
				*Mn ²⁺	-14	*Mo ³⁺	-23
				*Mn ³⁺	-10	*Mo ⁴⁺	-12
				*Mn ⁴⁺	-8	*Rare earth ³⁺	-20
Constitutive corrections				Anions			
C=C	5.5	C=N	0.8	O ²⁻	-12.0	CN ⁻	-13.0
C≡C	0.8	N=N	1.8	S ²⁻	-30	NO ²⁻	-10.0
C in aromatic ring	-0.25	N=O	1.7	F ⁻	-9.1	NO ₃ ⁻	-18.9
C=N	8.1	C-Cl	3.1	Cl ⁻	-23.4	NCS ⁻	-31.0
				Br ⁻	-34.6	CO ₃ ²⁻	-28
				Γ ⁻	-50.6	ClO ₄ ⁻	-32.0
				OH ⁻	-12.0	SO ₄ ²⁻	-40.1
Cations				Some usual ligands			
Li ⁺	-1.0	Ca ²⁺	-10.4	H ₂ O	-13		
Na ⁺	-6.8	Sr ²⁺	-19.0	NH ₃	-18		
K ⁺	-14.9	Ba ²⁺	-26.5	CO	-10		
Rb ⁺	-22.5	Zn ²⁺	-15.0	CH ₃ COO ⁻	-30		
Cs ⁺	-35.0	Cd ²⁺	-24	C ₂ O ₄ ²⁻ oxalato	-25		
NH ₄ ⁺	-13.3	Hg ²⁺	-40	C ₂ H ₈ N ₂ ethylenediamine	-46		
Mg ²⁺	-5.0			C ₅ H ₅ ⁻ cyclopentadienyl	-65		
				C ₅ H ₇ O ₂ ⁻ acetylacetonato	-52		
				C ₅ H ₅ N pyridine	-49		
				C ₄ H ₄ N ₂ pyrazine	-50		
				C ₁₀ H ₈ N ₂ bipyridine	-105		
				C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₂ ²⁻			
				ethylenebis(salicylaminato)	-182		
				C ₁₂ H ₈ N ₂ o-phenanthroline	-128		

Παραμαγνητισμός



Όταν η μαγνήτιση M είναι θετική (όταν δηλαδή έχουμε παραμαγνητικό υλικό) το $\delta E/\delta H$ είναι αρνητικό, δηλαδή η ενέργεια του συστήματος (E) μειώνεται όταν αυξάνεται το πεδίο H_0 . Η μετακίνηση του υλικού σε ισχυρότερο πεδίο H_0 μειώνει την ενέργεια E . Το ότι το σύστημα πηγαίνει σε μια κατάσταση μικρότερης ενέργειας σημαίνει ότι γίνεται σταθερότερο.

$$M = -\frac{\delta E}{\delta H_0}$$

Spin

Γωνιακή ορμή (στροφορμή) λόγω spin (spin angular momentum), s

$$m_s = +s, +s-1, +s-2, \dots, -s$$

Για ένα ηλεκτρόνιο, $s = 1/2$

$$m_s = +1/2, -1/2$$

$m_s =$ κβαντικός αριθμός του spin



Το διάνυσμα s είναι κβαντισμένο στο χώρο (space quantised), και έχει δύο προσανατολισμούς ως προς τον άξονα της κβάντωσης (z) [axis of quantisation (z)]

Εάν έχουμε περισσότερα από ένα ηλεκτρόνια

$$S = \sum_i s_i$$

Orbital contribution

Ορμή λόγω της τροχιακής κινήσεως (orbital angular momentum), l

$l = 0$ (s orbital), 1 (p orbital), 2 (d orbital), 3 (f orbital)

$m_l = +l, +l-1, +l-2, \dots, -l$

$m_l =$ μαγνητικός κβαντικός αριθμός

Ο m_l ορίζει την προβολή του ανύσματος l πάνω στον άξονα της κβάντωσης (z).

Πολλαπλότητα του spin

Αριθμός ασύζευκτων ηλεκτρονίων	$S = \sum_i s_i$	M_s	$(2S+1)$	
0	0	0	1	spin singlet
1	$\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	2	spin doublet
2	1	0, ± 1	3	spin triplet
3	$\frac{3}{2}$	$\pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2}$	4	spin quartet
4	2	0, $\pm 1, \pm 2$	5	spin quintet
5	$\frac{5}{2}$	$\pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2}, \pm\frac{5}{2}$	6	spin sextet
etc.				

Κάθε ηλεκτρονική κατάσταση με ολική γωνιακή ορμή λόγω spin S έχει $2S+1$ διαβαθμίσεις (καταστάσεις) με κβαντικούς αριθμούς spin m_s

Ο αριθμός των M_s καταστάσεων για κάθε S είναι $2S+1$ και ονομάζεται **πολλαπλότητα του spin (spin multiplicity)**

$$m_s = S, (S-1), (S-2), \dots, -S$$

Οι ενεργειακές αυτές καταστάσεις είναι εκφυλισμένες απουσία μαγνητικού πεδίου, ή είναι συζευγμένες εξαιτίας της σύζευξης spin-τροχιάς (spin orbit coupling), αργότερα...

Πολλαπλότητα του spin

Η ιδιοπεριστροφή του ηλεκτρονίου ($s=1/2$) παράγει ένα μαγνητικό πεδίο το οποίο σχετίζεται με μια μαγνητική ροπή μ_e . Έτσι, μπορούμε να πούμε ότι το ηλεκτρόνιο συμπεριφέρεται ως ένας μικροσκοπικός μαγνήτης. Το ίδιο συμβαίνει όταν έχουμε ένα σύστημα του οποίου το συνολικό spin είναι S , θα έχει δηλαδή μια μαγνητική ροπή μ_s .

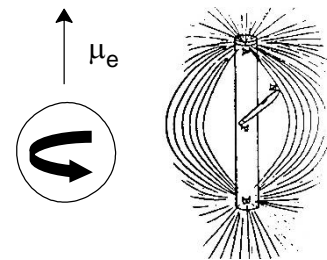
Με την εφαρμογή ενός εξωτερικού πεδίου H_0 παράλληλο με τον άξονα z η αλληλεπίδραση του μ_s με το H_0 περιγράφεται από τη spin-χαμιλτωνιανή (spin Hamiltonian) H :

$$H = g\beta H_0 \hat{S}_z$$

g = ο παράγοντας g

$\beta = \mu_B$ = η μαγνητόνη του Bohr

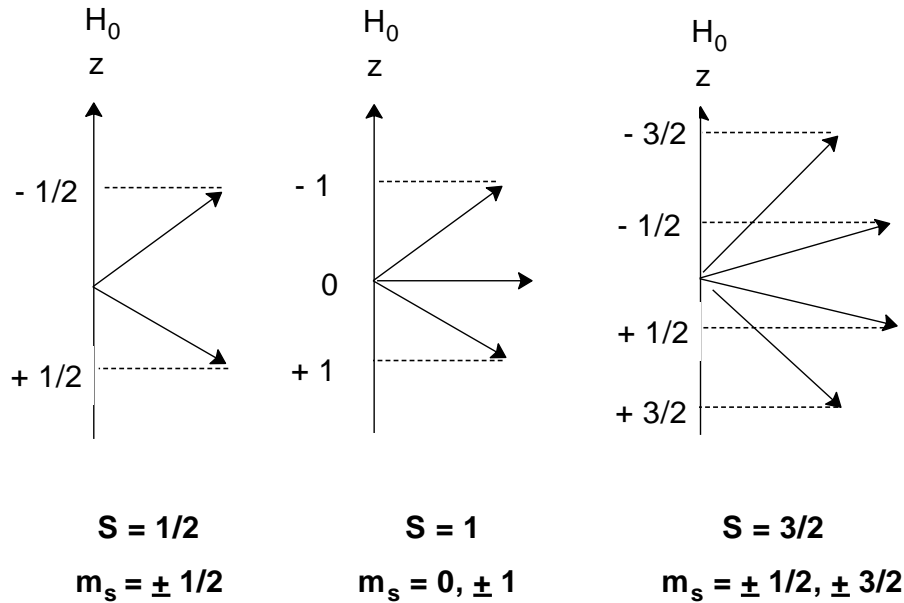
S_z = το spin στην κατεύθυνση του z



Οι τιμές m_s ενός spin S απεικονίζουν τους επιτρεπτούς κβαντισμένους προσανατολισμούς (στο χώρο) του ανύσματος της μαγνητικής ροπής του spin, μ_s .

Ο αριθμός αυτών των προσανατολισμών είναι ίσος με τον αριθμό των M_s καταστάσεων για κάθε S και ισούται με $(2S+1)$ = [πολλαπλότητα του spin (spin multiplicity)]

Διαχωρισμός των m_s - Zeeman effect



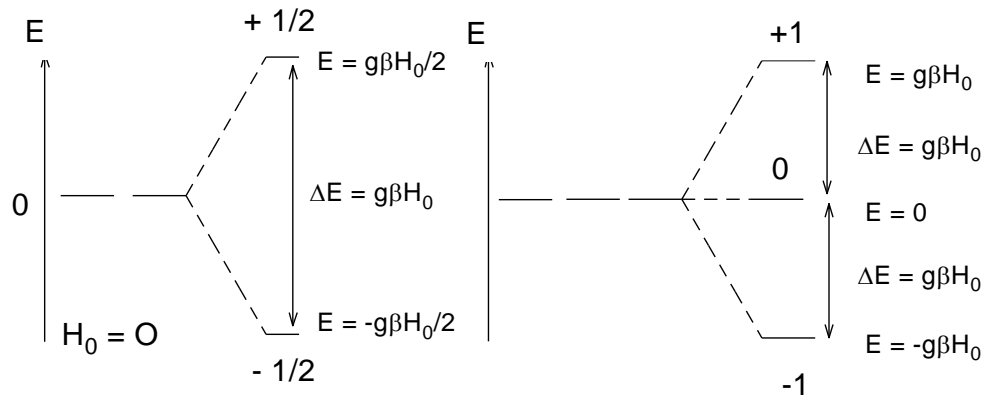
Οι διαφορετικοί προσανατολισμοί των m_s θα έχουν διαφορετικές ενέργειες $E(m_s)$:

$$E(m_s) = m_s g \beta H_0$$

g = ο παράγοντας g

$\beta = \mu_B = \eta$ μαγνητόνη του Bohr

Διαχωρισμός των m_s - Zeeman effect



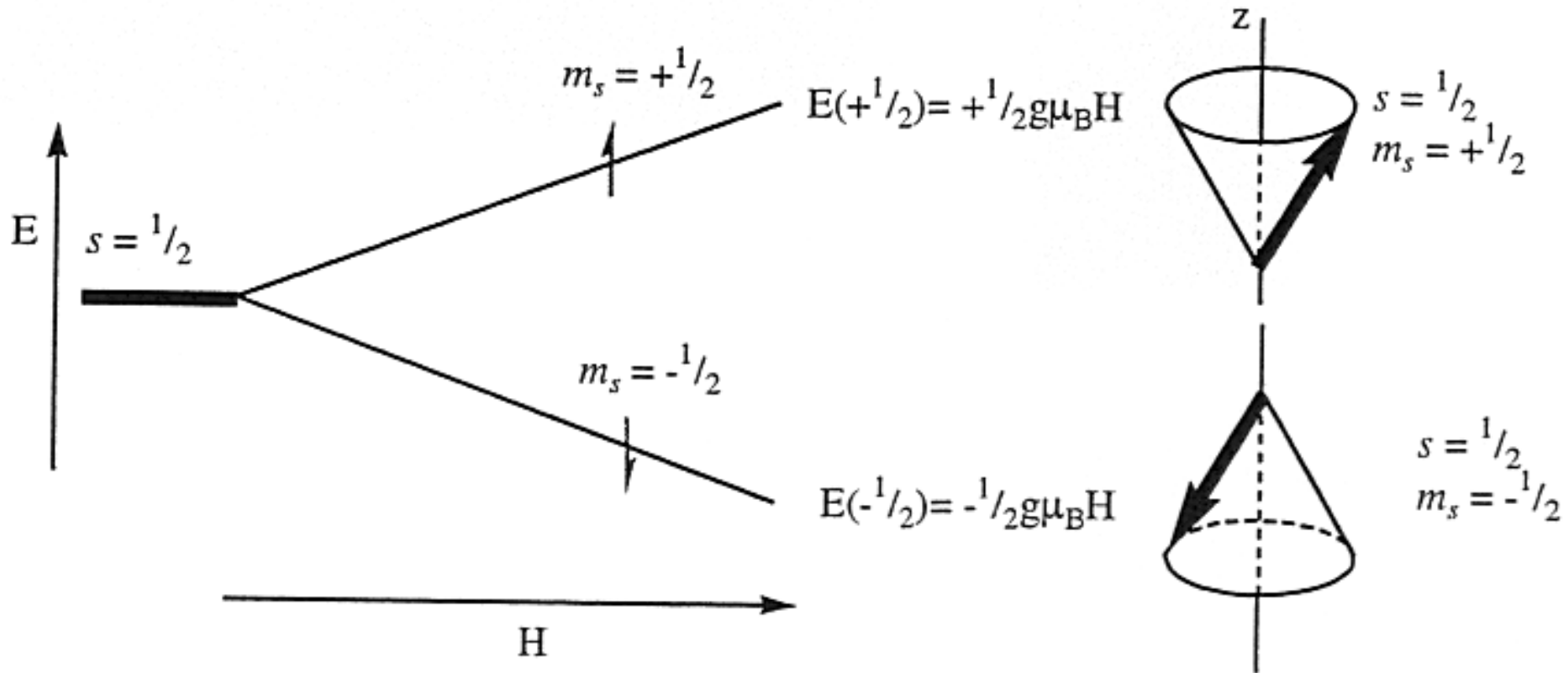
$$E(m_s) = m_s g \beta H_0$$

$E(m_s)$ είναι η μεταβολή της ενέργειας μιας m_s κατάστασης που προκαλείται με την εφαρμογή του εξωτερικού πεδίου H_0 . Σε πεδίο $H_0 = 0$ όλες οι m_s καταστάσεις θα είναι ενεργειακά εκφυλισμένες. Το ενεργειακό αυτό επίπεδο το ορίζουμε ως μηδέν.

Καθώς οι m_s έχουν διαφορετικές ενέργειες $E(m_s)$ δεν θα είναι το ίδιο κατειλημμένες. Η χαμηλότερη σε ενέργεια θα είναι περισσότερο κατειλημμένη αλλά οι διαφορές ενέργειας ΔE είναι πολύ μικρές (στο επίπεδο των μικροκυμάτων GHz, EPR) κάτω από το H_0 το οποίο συνήθως εφαρμόζουμε και η διαφορά στους πληθυσμούς (populations) των $m_s = +1/2$ και $m_s = -1/2$ θα είναι πολύ μικρή.

Παρόλα αυτά, αυτή η διαφορά των πληθυσμών / καταλήψεων των m_s καταστάσεων είναι κρίσιμη / υπεύθυνη για την ύπαρξη της μαγνήτησης M που μετρούμε στη μαγνητοχημεία.

Διαχωρισμός των m_s - Zeeman effect

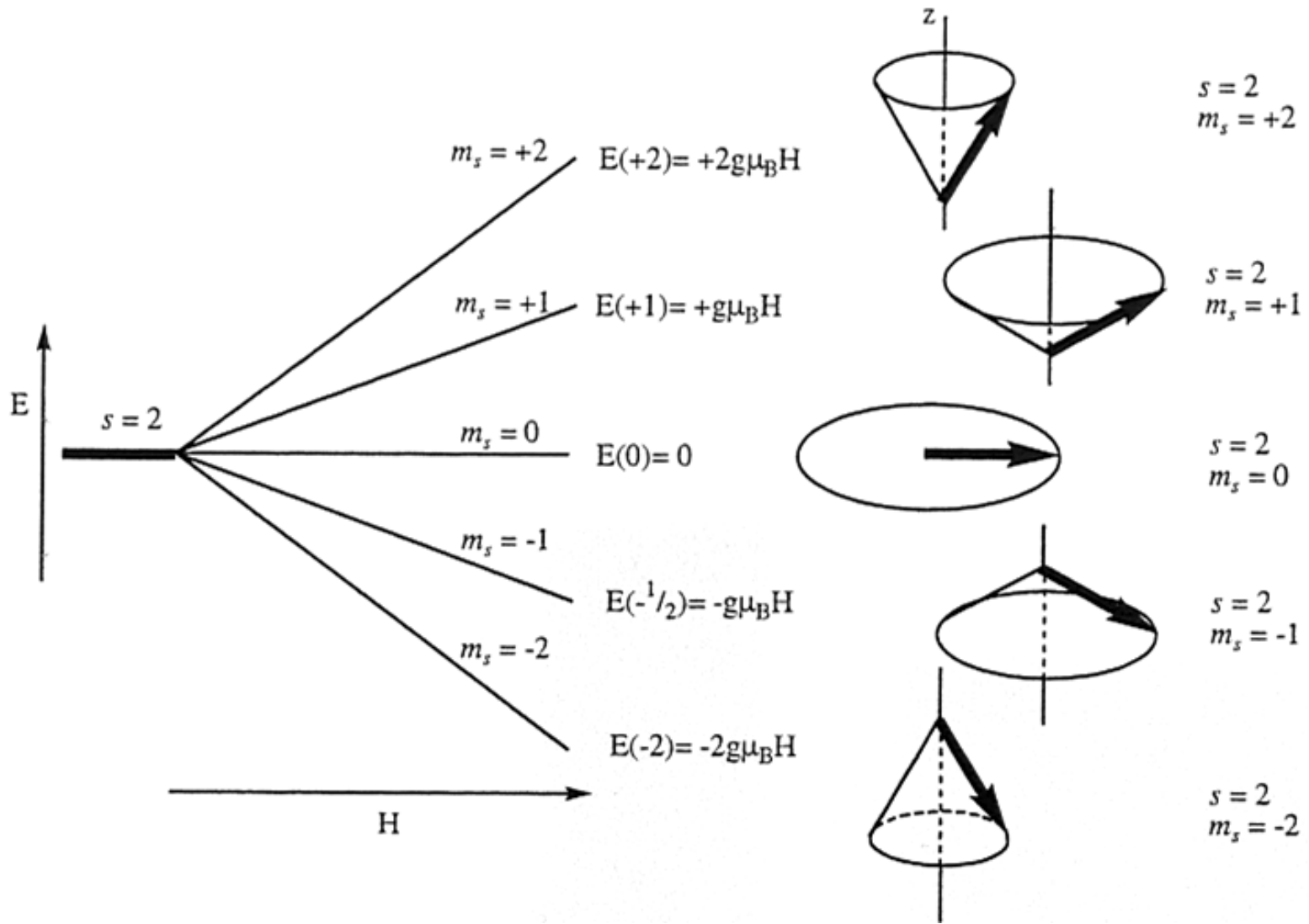


Ο διαχωρισμός των m_s σε $2S+1$ καταστάσεις ονομάζεται **διαχωρισμός Zeeman (Zeeman splitting)**.

$$E(m_s) = m_s g \beta H_0$$

Πρώτης τάξεως Zeeman αλληλεπίδραση (first order Zeeman effect). Ο διαχωρισμός είναι ανάλογος του πεδίου (the splitting is proportional to H_0).

Διαχωρισμός των m_s : $S = 2$



Μαγνητικά αραιά υλικά

Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ γειτονικών παραμαγνητικών κέντρων είναι μηδαμινές. Δεν επηρεάζει το ένα το άλλο.

Μακράς εμβέλειας μαγνητική τάξη μη αραιά μαγνητικά υλικά

Τα μαγνητικά κέντρα αλληλεπιδρούν το ένα με το άλλο.

Δύο τρόποι αλληλεπίδρασης: **σιδηρομαγνητικά** και **αντισιδηρομαγνητικά** υλικά

Μαγνήτιση (M) και μαγνητική επιδεκτικότητα (χ_m)

$S = 1/2$, χωρίς ορμή λόγω της τροχιακής κινήσεως

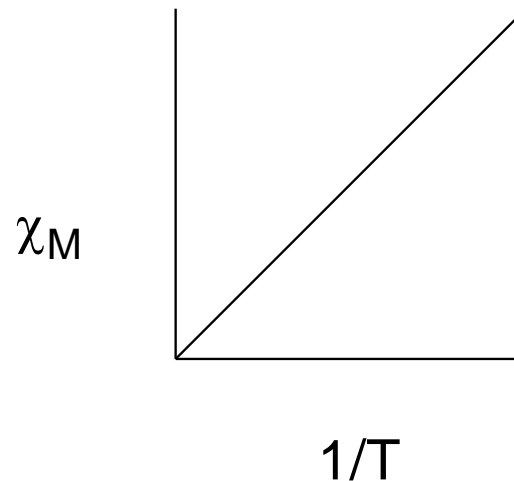
$$M = \frac{Ng^2\beta^2H_0}{4kT}$$

$$\chi_m = \frac{M}{H_0} = \frac{Ng^2\beta^2}{4kT}$$

Νόμος Curie για $S = 1/2$

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

C = σταθερά



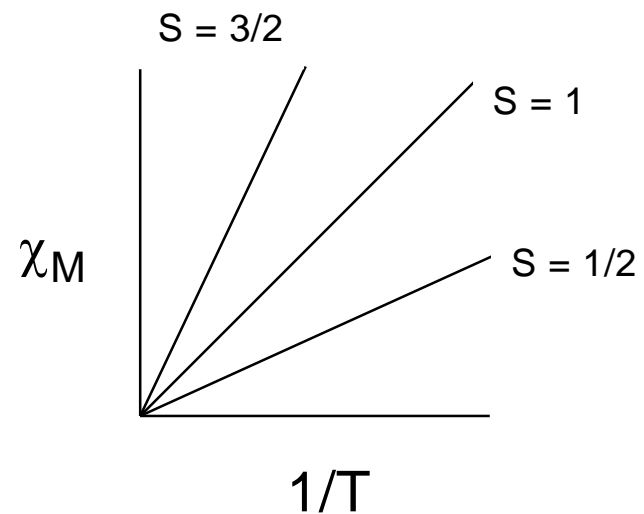
Μαγνήτιση (M) και μαγνητική επιδεκτικότητα (χ_m)

$$\chi_M = \frac{Ng^2\beta^2}{3kT} S(S+1) \quad \text{Νόμος Curie για } S$$

$$\text{για } S = \frac{1}{2} \quad \chi_M = \frac{Ng^2\beta^2}{4kT}$$

$$S = 1 \quad \chi_M = \frac{2Ng^2\beta^2}{3kT}$$

$$S = \frac{3}{2} \quad \chi_M = \frac{5Ng^2\beta^2}{4kT}$$



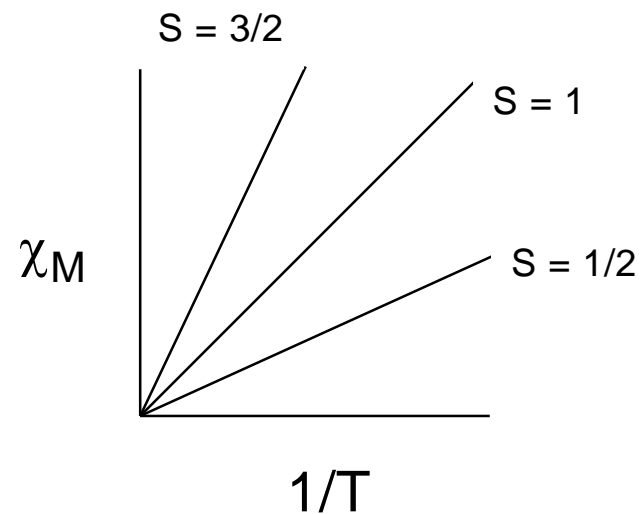
Μαγνήτιση (M) και μαγνητική επιδεκτικότητα (χ_m)

$$\chi_M = \frac{Ng^2\beta^2}{3kT} S(S+1) \quad \text{Νόμος Curie για } S$$

$$\text{για } S = \frac{1}{2} \quad \chi_M = \frac{Ng^2\beta^2}{4kT}$$

$$S = 1 \quad \chi_M = \frac{2Ng^2\beta^2}{3kT}$$

$$S = \frac{3}{2} \quad \chi_M = \frac{5Ng^2\beta^2}{4kT}$$



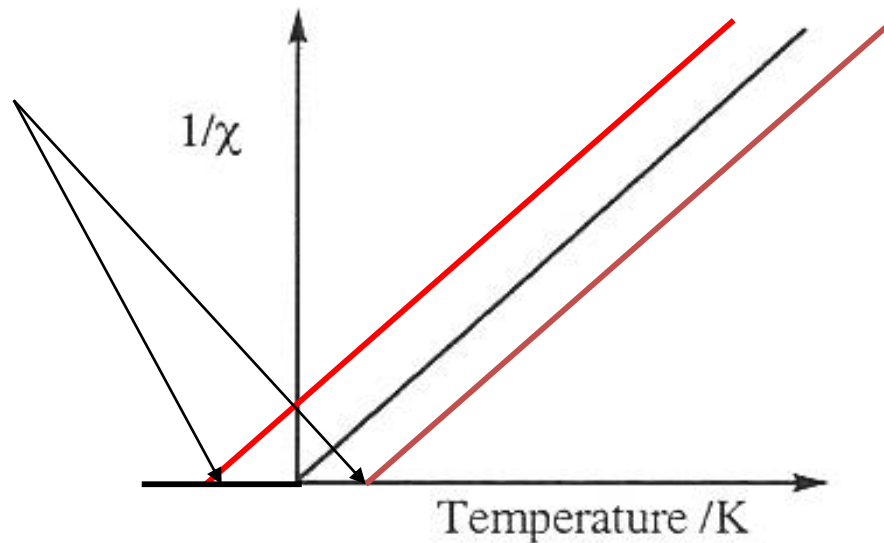
Μαγνήτιση (M) και μαγνητική επιδεκτικότητα (χ_m)

$S = 1/2$, χωρίς ορμή λόγω της τροχιακής κινήσεως

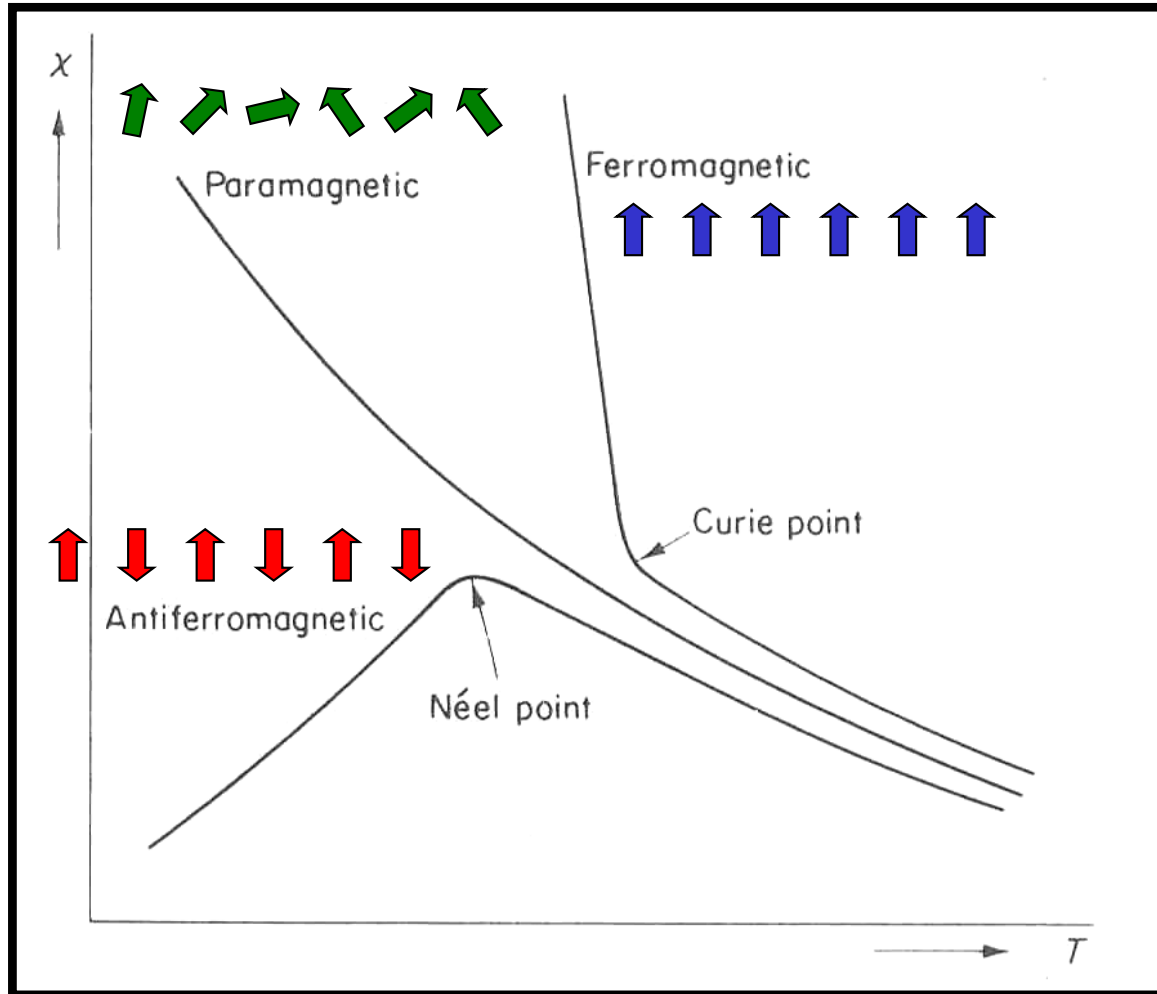
$$\chi_M = \frac{C}{(T - \theta)} \quad \text{Νόμος Curie-Weiss}$$

$\theta =$ σταθερά Curie-Weiss

$\theta > 0$ για σιδηρομαγνητικά
 $\theta < 0$ για αντισιδηρομαγνητικά



χ συναρτήσει του T για μαγνητικά αραιά και μη αραιά υλικά



π.χ. Fe
 $T_C = 768 \text{ }^\circ\text{C}$

π.χ. CrF_3
 $T_N = -193 \text{ }^\circ\text{C}$

Οι αλληλεπιδράσεις των σιδηρομαγνητικών και αντισιδηρομαγνητικών υλικών με το μαγνητικό πεδίο είναι τάξεις μεγέθους μεγαλύτερες από αυτές των παραμαγνητικών υλικών

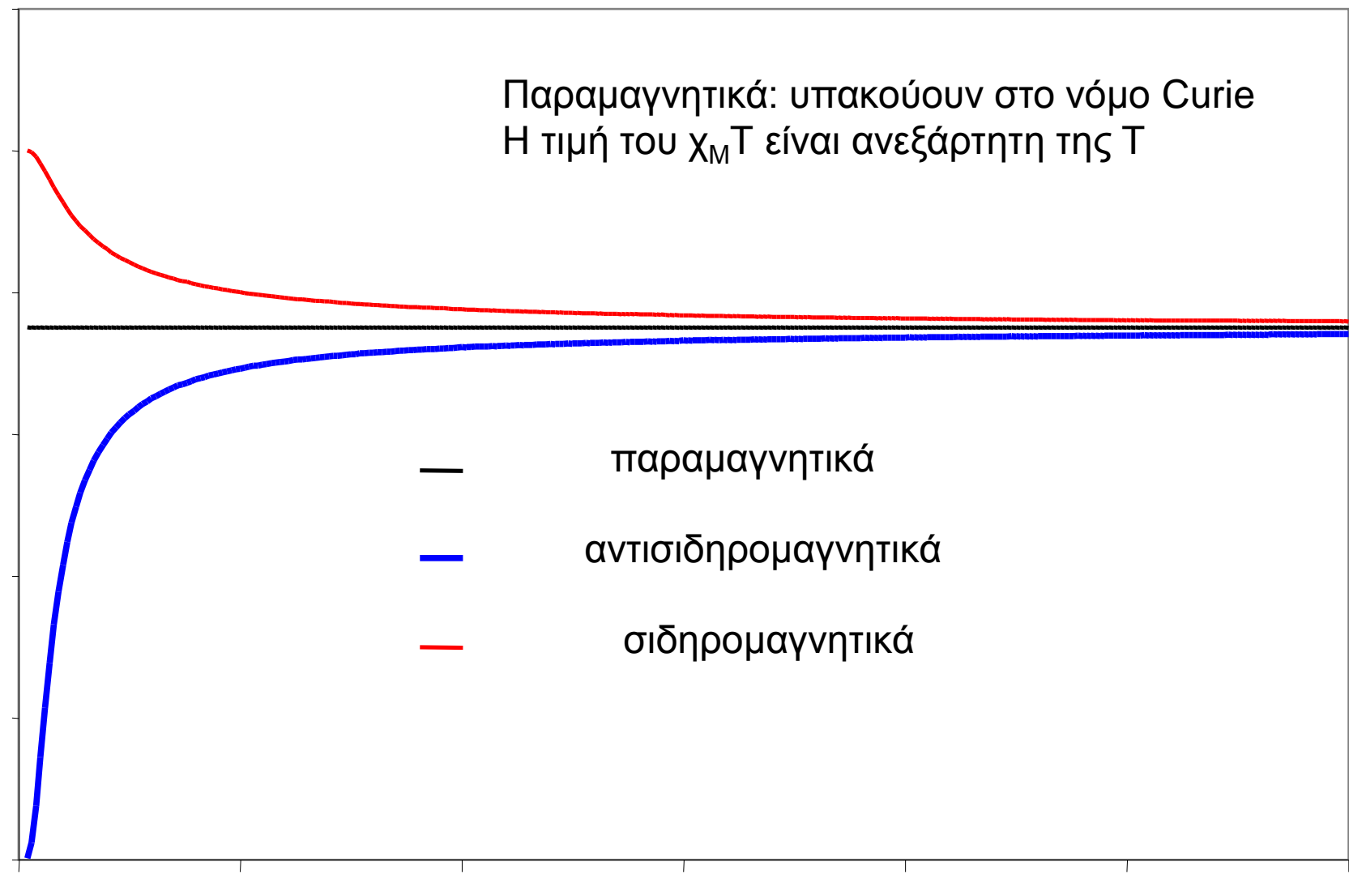
χT συναρτήσει του T για μαγνητικά αραιά και μη αραιά υλικά

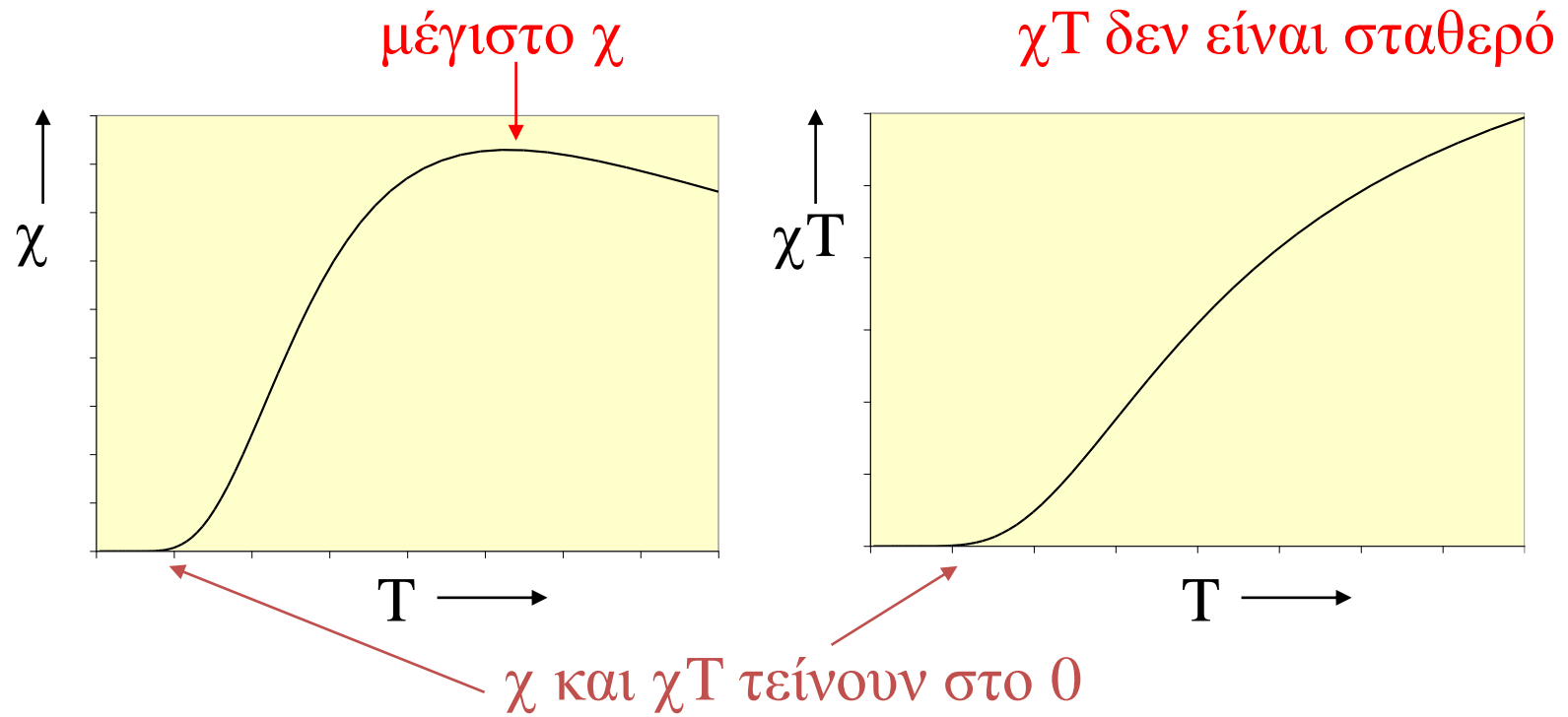
Παραμαγνητικά: υπακούουν στο νόμο Curie
Η τιμή του $\chi_M T$ είναι ανεξάρτητη της T

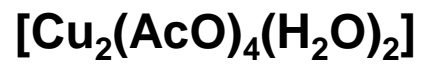
$\chi_M T$

- παραμαγνητικά
- αντισιδηρομαγνητικά
- σιδηρομαγνητικά

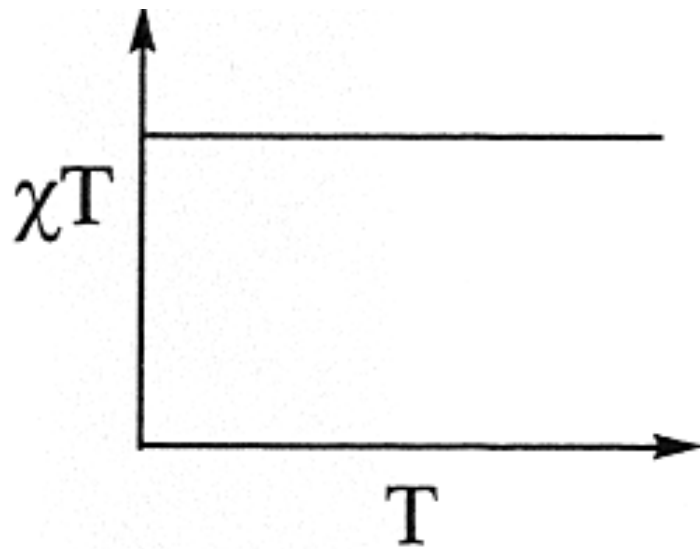
0 50 100 150 200 250 300
Temperature / K



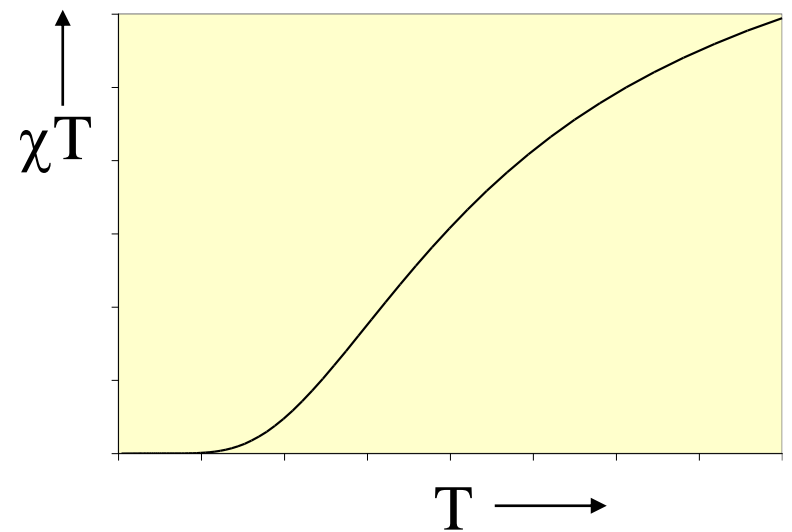


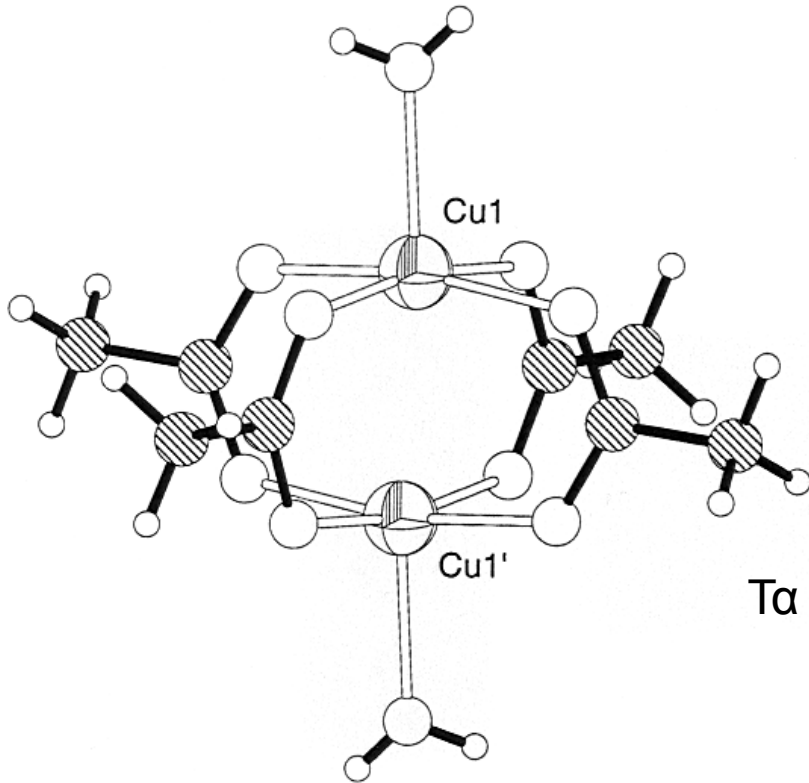


$\text{Cu}^{\text{II}}, d^9$



Το χT δεν είναι σταθερό





$\text{Cu}^{\text{II}}, d^9$
Διαθέτει ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο
στο $d_{x^2-y^2}$

Τα ασύζευκτα ηλεκτρόνια των Cu^{II} αλληλεπιδρούν

Αλληλεπιδράσεις

Τα ασύζευκτα ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν

Τα ανύσματα των spin προστίθενται ή αφαιρούνται

Ένας νέος κβαντικός αριθμός χρειάζεται για να περιγράψει τη συμπεριφορά ενός τέτοιου συστήματος στο οποίο έχουμε αλληλεπιδράσεις

Μαγνητικές διπολικές αλληλεπιδράσεις

(το ένα ηλεκτρόνιο αισθάνεται το μαγνητικό πεδίο του άλλου)

Αυτή είναι μια πολύ ασθενής αλληλεπίδραση αλλά μπορεί να γίνει σημαντική σε θερμοκρασίες κάτω του 1K

Αλληλεπίδραση ανταλλαγής

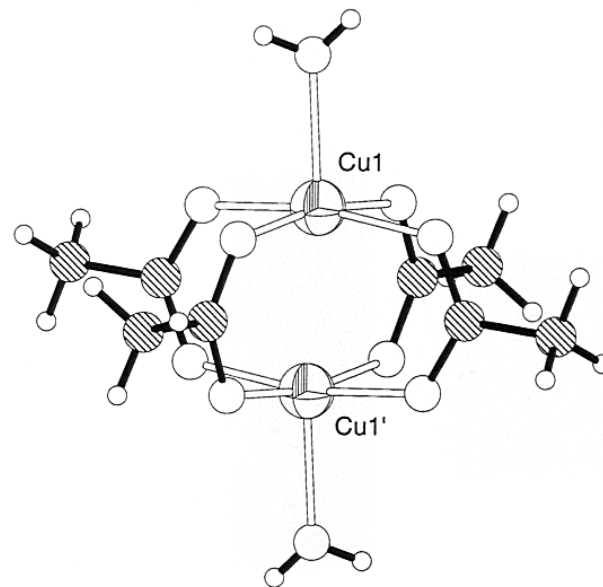
(σχετίζεται με τις ιδιότητες της κυματοσυνάρτησης δύο ηλεκτρονίων)

Η έντασή της είναι μεταβλητή

Επηρεάζει τις μαγνητικές ιδιότητες σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών



$\text{Cu(II)} \text{ } d^9, S = \frac{1}{2}$

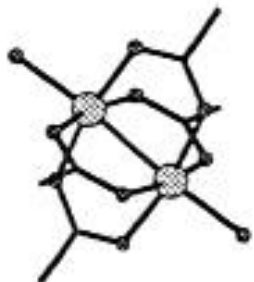


$S_a = S_b = \frac{1}{2}$ δεν είναι “χρήσιμοι” κβαντικοί αριθμοί

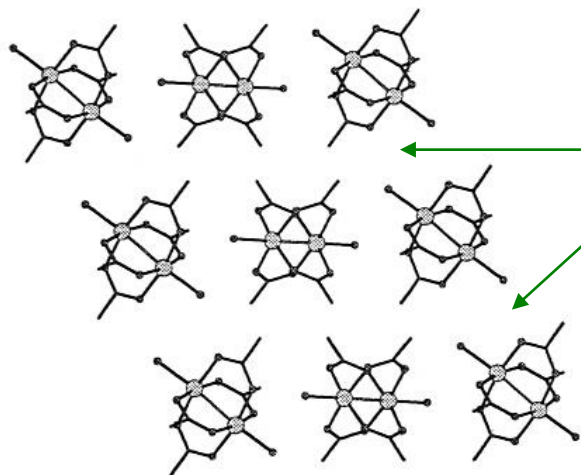
Το S_{total} είναι ένας χρήσιμος κβαντικός αριθμός

$$S_{\text{total}} = S_a + S_b, S_a + S_b - 1, \dots, S_a - S_b$$

Τα δύο ασύζευκτα ηλεκτρόνια με $S = \frac{1}{2}$ συνδυάζονται για να δώσουν δύο καταστάσεις με συνολικό spin $S = 1$ και $S = 0$



Ισχυρές μαγνητικές αλληλεπιδράσεις μέσα στο διμερές



Ασήμαντες μαγνητικές
αλληλεπιδράσεις μεταξύ διμερών
Μαγνητικά αραιό

molecular packing

Σύζευξη ανταλλαγής (exchange coupling)

Είναι η σύζευξη των spin μεταξύ γειτονικών μαγνητικών κέντρων

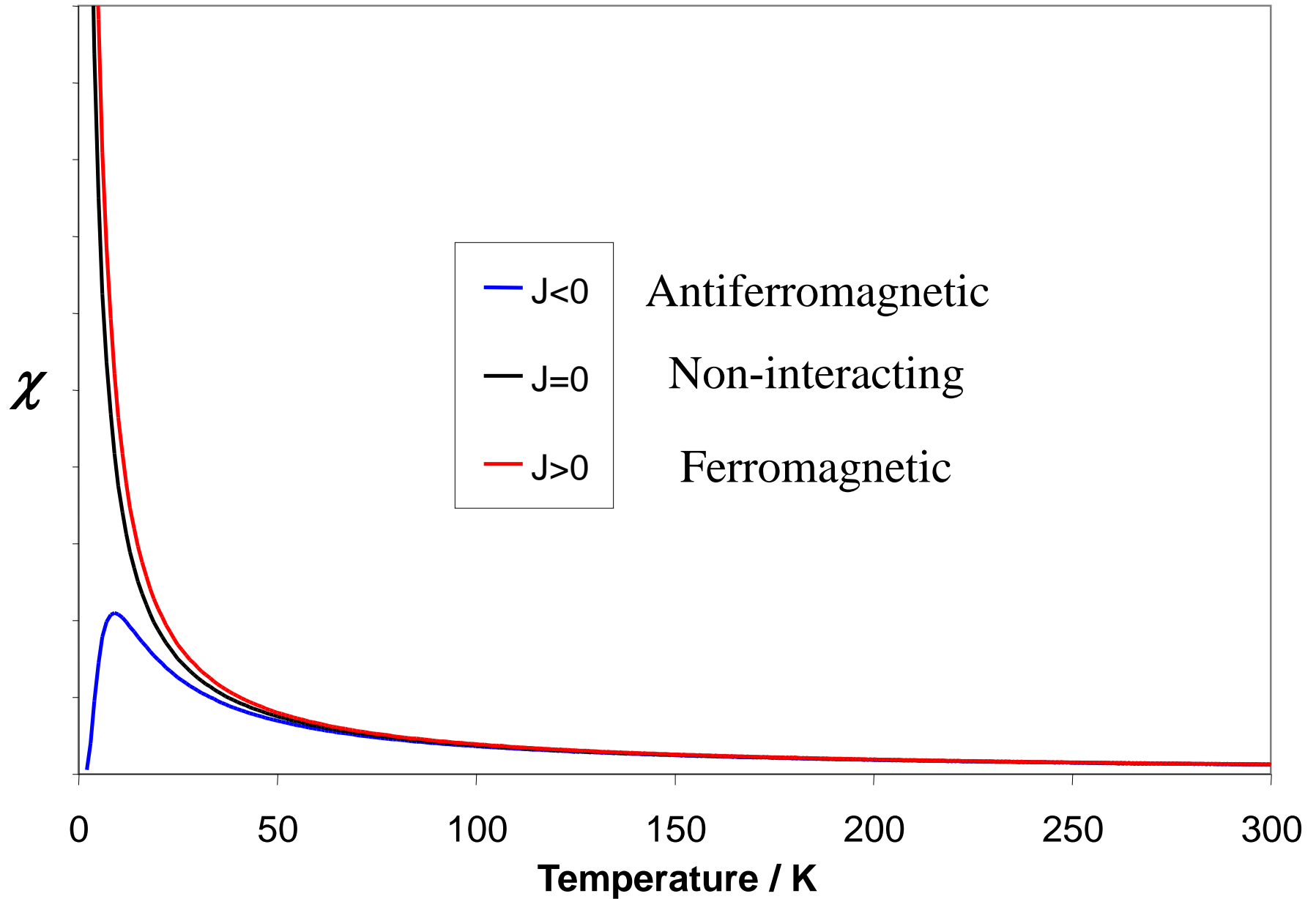
Σχετίζεται με την επικάλυψη μεταξύ των ατομικών τροχιακών των υποκαταστατών και των d τροχιακών των μετάλλων που περιέχουν ασύζευκτα ηλεκτρόνια

Οι υπολογιστικές μέθοδοι για τον ακριβή προσδιορισμό της σύζευξης ανταλλαγής είναι πολύπλοκες ειδικότερα για πολύπλοκα συστήματα

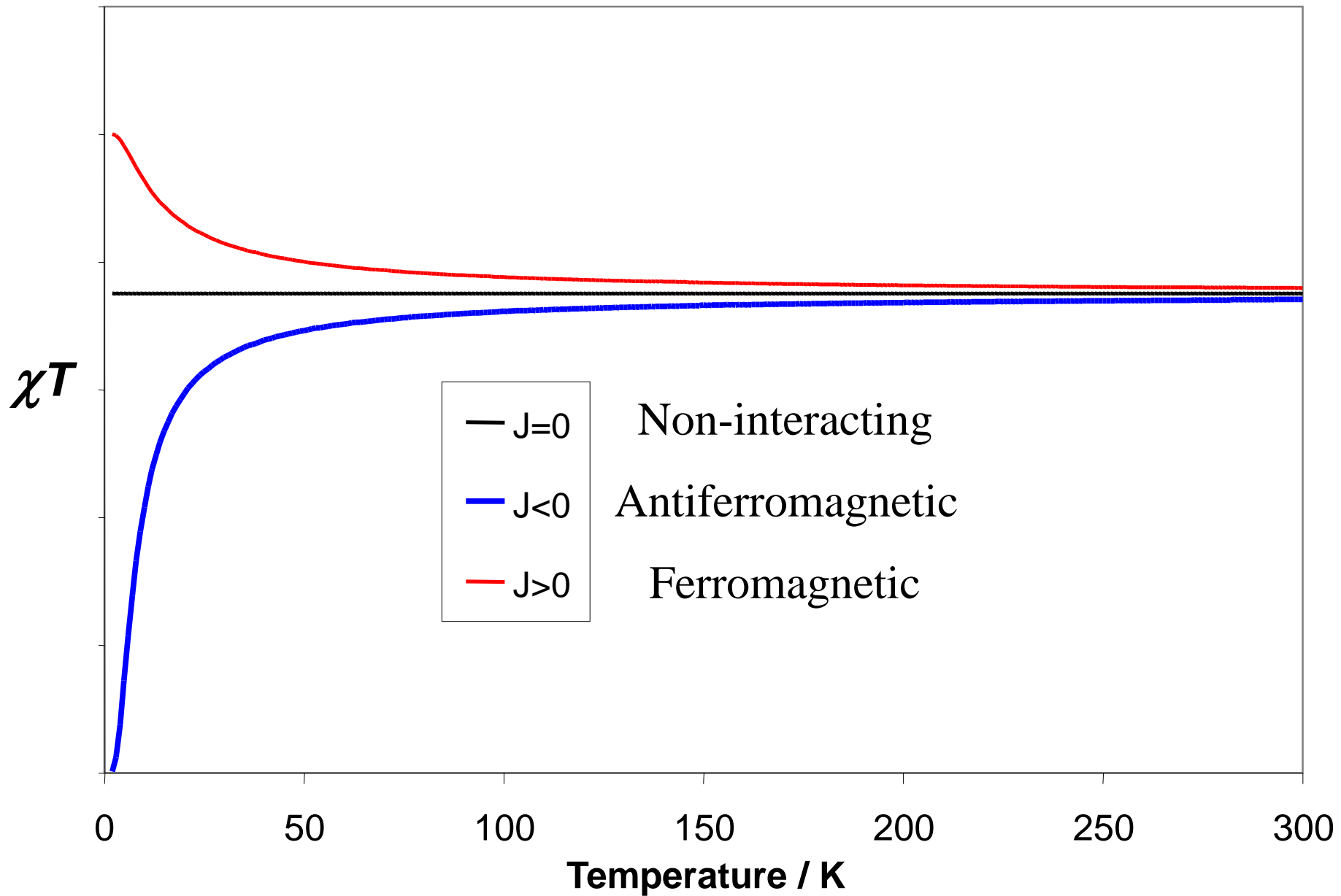
Οι μαγνητικές ιδιότητες μπορούν να προσομοιωθούν με τη χρήση δραστικών παραμέτρων ανταλλαγής (effective exchange parameters), οι οποίοι συμβολίζονται με το γράμμα J

Οι μαγνητικές ιδιότητες ενός συστήματος θα εξαρτώνται από το πρόσημο του J και από το μέγεθος της τιμής του $|J|$ σε σχέση με τη θερμική ενέργεια kT

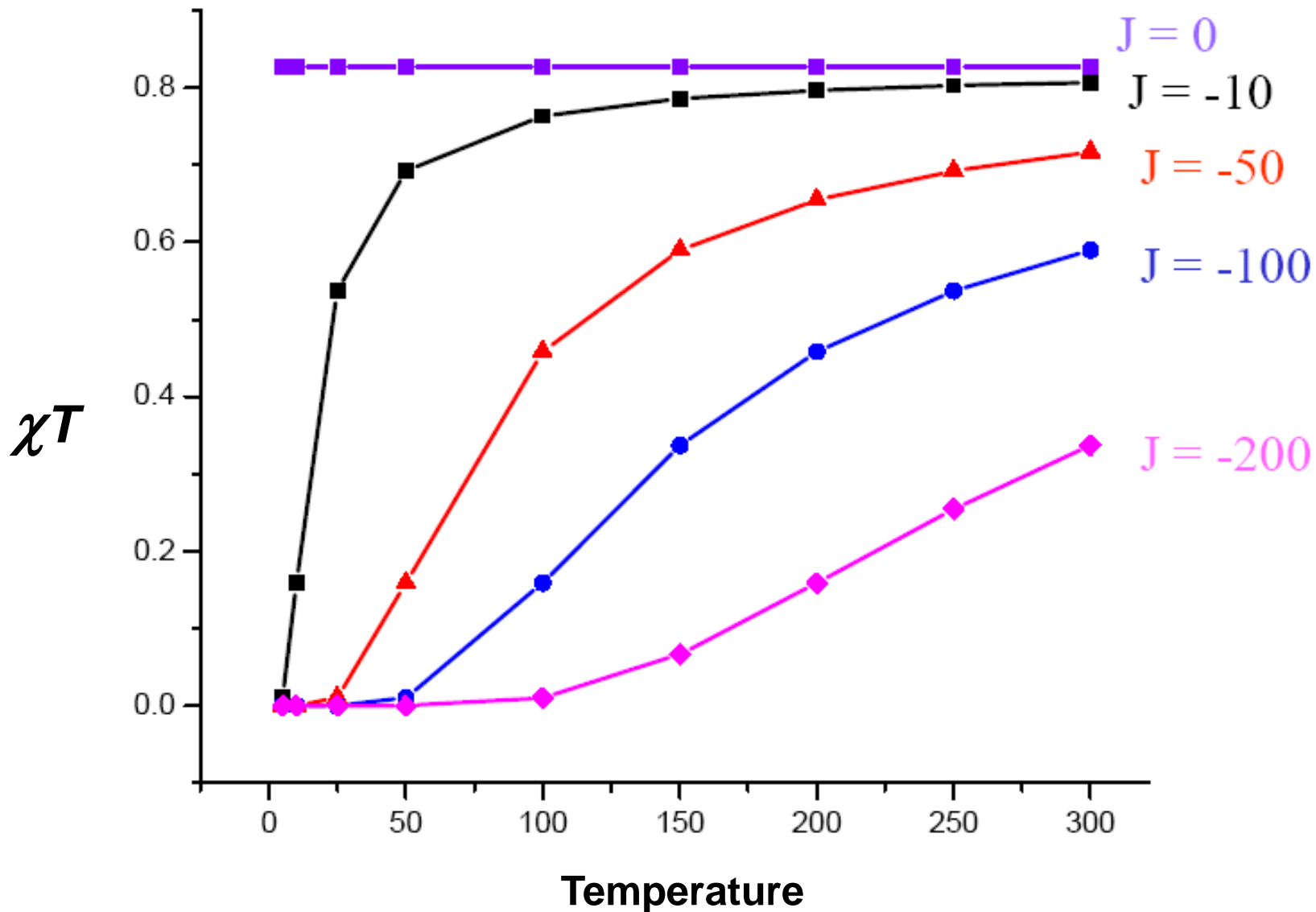
χ συναρτήσει της θερμοκρασίας T



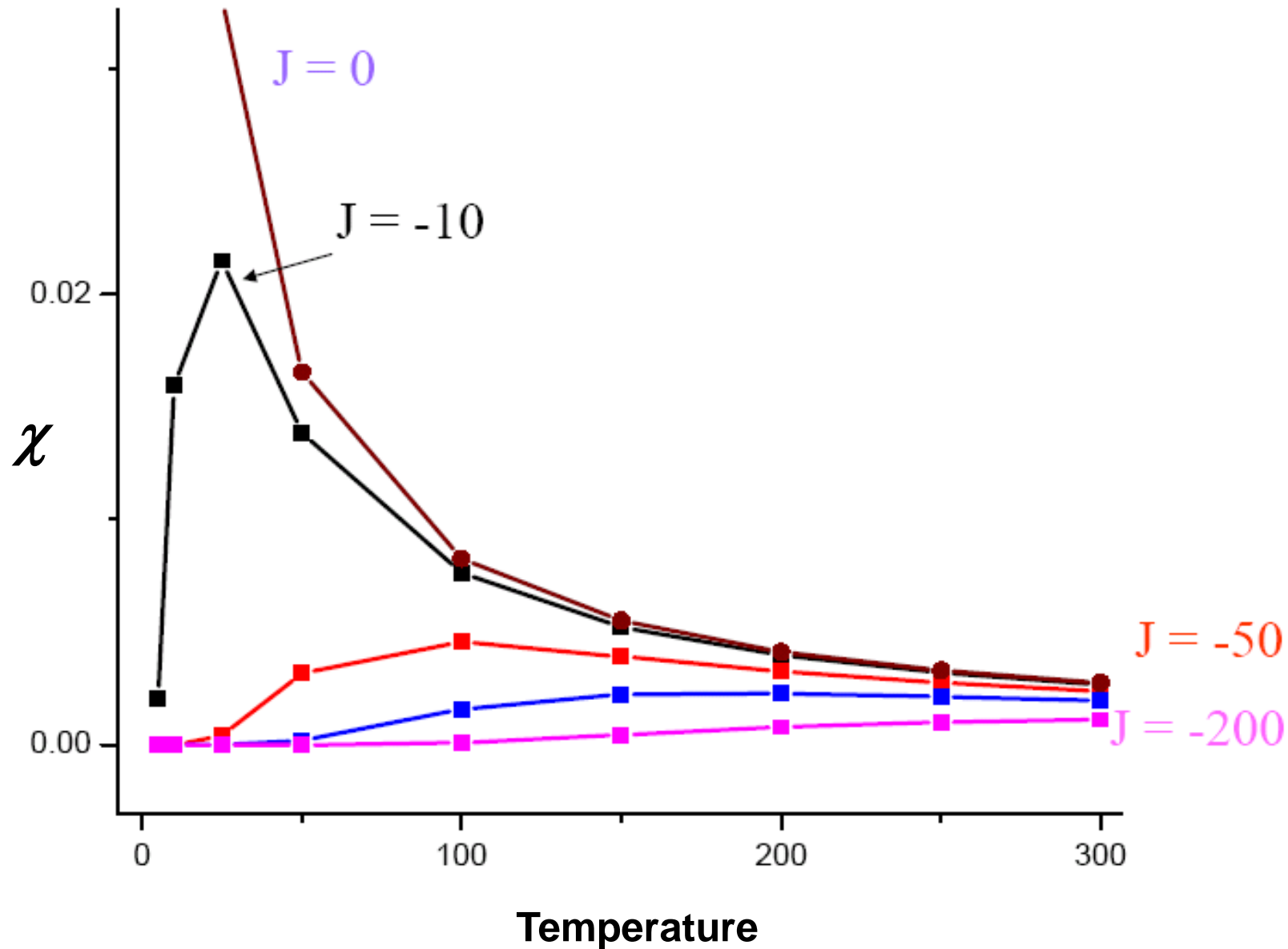
χT συναρτήσει της θερμοκρασίας T



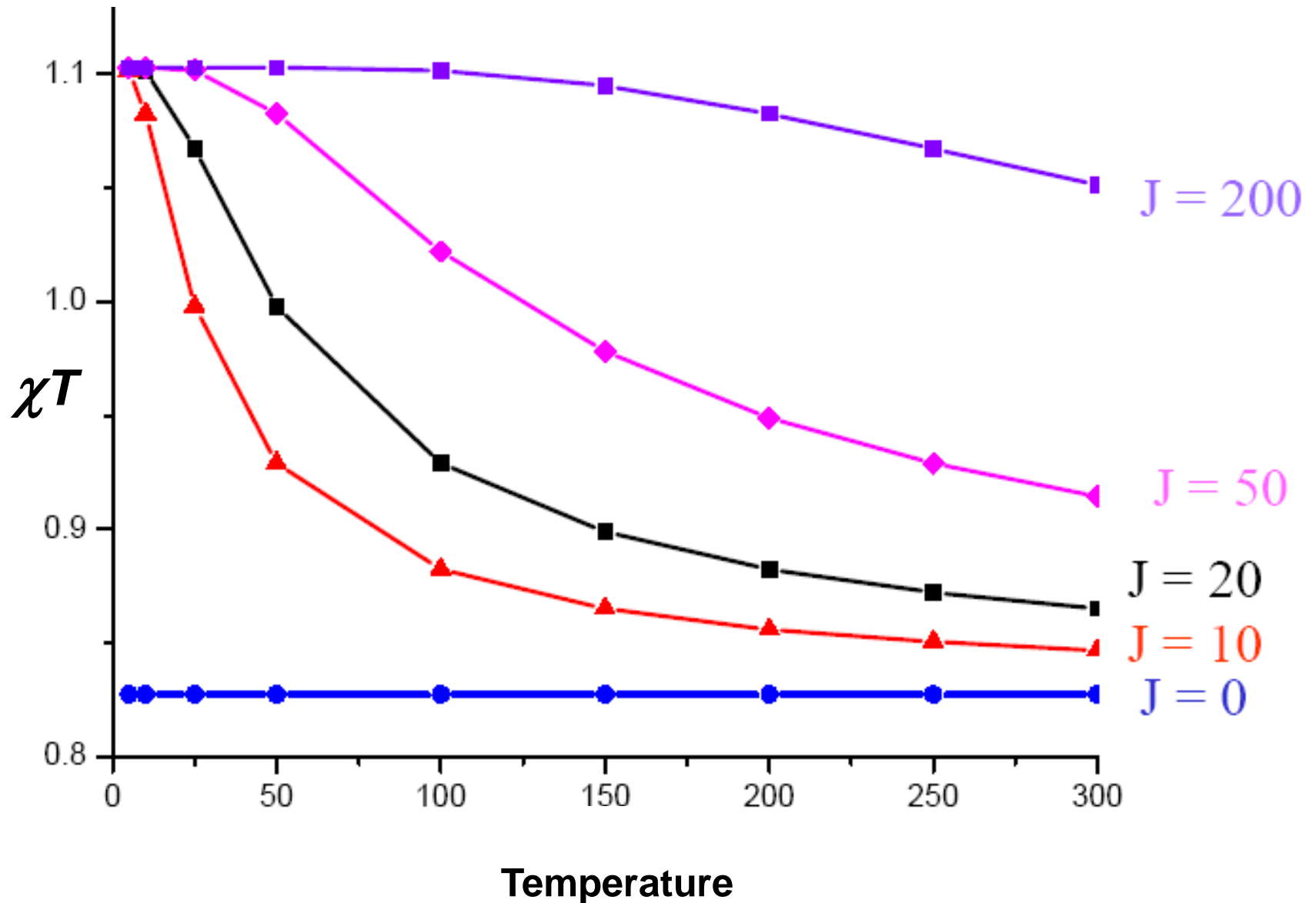
Η επίδραση του J στο διάγραμμα του χT vs. T
σε ένα **αντισιδηρομαγνητικά συζευγμένο** διμερές Cu(II)



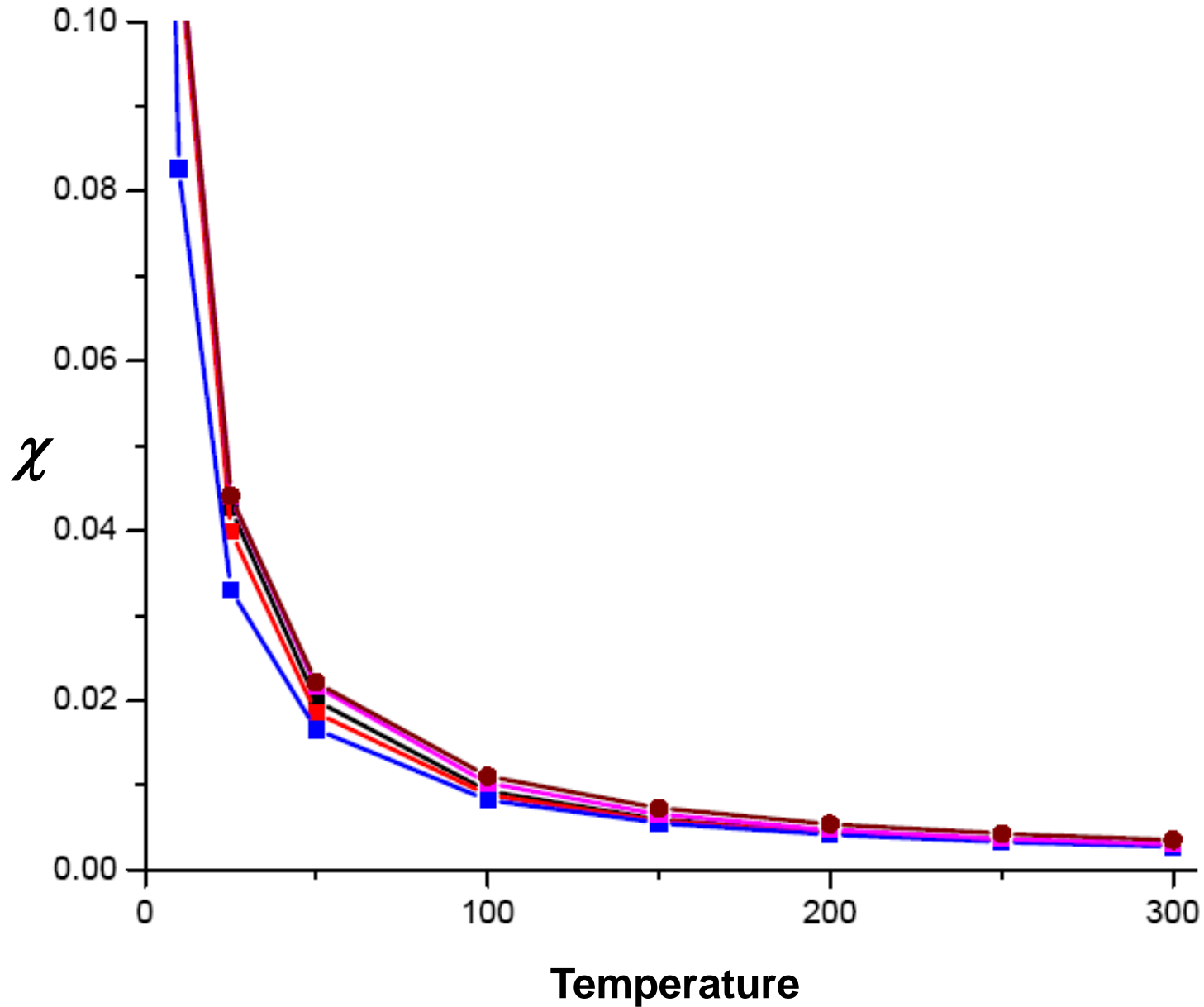
Η επίδραση του J στο διάγραμμα του χ vs. T
σε ένα **αντισιδηρομαγνητικά συζευγμένο** διμερές Cu(II)



Η επίδραση του J στο διάγραμμα του χT vs. T
σε ένα **σιδηρομαγνητικά συζευγμένο** διμερές Cu(II)



Η επίδραση του J στο διάγραμμα του χ vs. T
σε ένα **σιδηρομαγνητικά συζευγμένο** διμερές Cu(II)



Σύζευξη ανταλλαγής (exchange coupling)

Η σύζευξη ανταλλαγής μπορεί να παρασταθεί με τη Χαμιλτωνιανή του spin \hat{H} η οποία εμπεριέχει μόνο τον τελεστή του spin \hat{S}

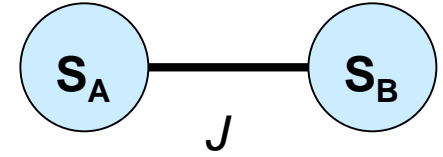
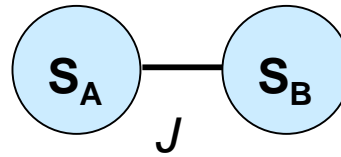
The Heisenberg spin Hamiltonian

$$\hat{H} = -2 \sum_{i,j} J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j$$

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

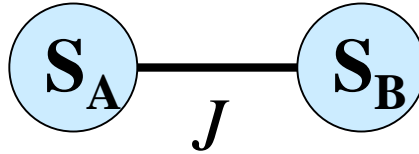
Η Χαμιλτωνιανή λειτουργεί πάνω στο spin της κυματοσυνάρτησης και παράγει τις ενέργειες των καταστάσεων του spin

Σύζευξη ανταλλαγής



1. Μη αλληλεπιδρώντα spin – οι μαγνητικές ιδιότητες του διμερούς μοιάζουν με αυτές ενός μονοπυρηνικού συμπλόκου
2. Ισχυρά αλληλεπιδρώντα spin – σχηματίζεται ένας σχετικά ισχυρός δεσμός μετάλλου-μετάλλου. Παρατηρούμε διαμαγνητική συμπεριφορά ακόμη και όταν έχουμε περιττό αριθμό ηλεκτρονίων
3. Ασθενώς αλληλεπιδρώντα spin – έχουμε ασθενή ανταλλαγή η οποία οδηγεί σε διεγερμένες καταστάσεις χαμηλής ενέργειας (κοντά στη βασική) οι οποίες έχουν διαφορετικό spin από αυτό της βασικής κατάστασης και μπορούν να καταληφθούν ($E < kT$). Η σύζευξη μπορεί να χαρακτηριστεί ως ένας ασθενής δεσμός.

Σύζευξη ανταλλαγής

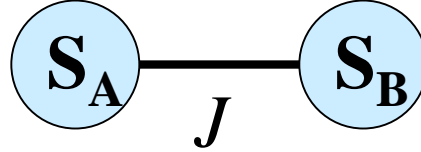


3. Ασθενώς αλληλεπιδρώντα spin

Στις πειραματικές μελέτες, οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ δύο spins S_A και S_B , δύο ατόμων A και B παρίσταται στην παρακάτω μορφή που προτάθηκε από τους Heisenberg, Dirac και Van Vleck:

$$\hat{H} = -2J\hat{S}_A \cdot \hat{S}_B$$

Σύζευξη ανταλλαγής – δύο $S = \frac{1}{2}$ spin



$$\hat{H} = -2J\hat{S}_A \cdot \hat{S}_B$$

Η παράμετρος ανταλλαγής J είναι αρνητική εάν τα ηλεκτρόνια είναι συζευγμένα και θετική εάν τα spin είναι ομόρροπα

$$S_A = S_B = \frac{1}{2}$$

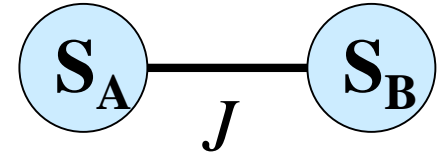
Οι καταστάσεις του spin, S_{total} είναι: $S_A + S_B, S_A + S_B - 1, \dots, S_A - S_B$

Έχουμε δηλαδή δύο τιμές $S_{total} = 1$ (με $M_s = +1, 0, -1$) και $S_{total} = 0$ (με $M_s = 0$)

Το S_{total} εμφανίζεται ορισμένες φορές και ως S' ή απλά S , π.χ. $S=1$ και 0

Σύζευξη ανταλλαγής – δύο $S = \frac{1}{2}$ spin

$$\hat{H} = -2J\hat{S}_A \cdot \hat{S}_B$$



Η Χαμιλτωνιανή χρησιμοποιείται για να υπολογισθούν οι ενέργειες των καταστάσεων του spin

(spin operator)²

Με βάση τη κβαντομηχανική, ένας τελεστής που επιδρά στο \hat{S}^2 μιας κατάστασης spin περιγράφεται από το κβαντικό αριθμό S ως εξής:

$$\hat{S}^2 |S\rangle = S(S+1) |S\rangle$$

Εάν μετατρέψουμε την \hat{H} σε μια συνάρτηση που να περιέχει τα τετράγωνα των τελεστών του spin (\hat{S}^2) θα μπορέσουμε να εξάγουμε τις ενέργειες των καταστάσεων του spin σε τιμές του κβαντικού αριθμού του spin τις οποίες γνωρίζουμε

Σύζευξη ανταλλαγής – δύο $S = \frac{1}{2}$ spin

$$\hat{S}' = \hat{S}_A + \hat{S}_B$$

\hat{S}' = total spin state

Υψώνουμε στο τετράγωνο

$$\Rightarrow \hat{S}'^2 = (\hat{S}_A + \hat{S}_B)^2 = \hat{S}_A^2 + \hat{S}_B^2 + 2\hat{S}_A \hat{S}_B \quad \text{αναδιευθετούμε}$$

$$\Rightarrow \underline{2\hat{S}_A \hat{S}_B} = \hat{S}'^2 - \hat{S}_A^2 - \hat{S}_B^2$$

$$\hat{H} = -2J \underline{\hat{S}_A \cdot \hat{S}_B}$$

Equivalent Operator Method

Kambe vector-coupling method

$$\Rightarrow \hat{H} = -J(\hat{S}'^2 - \hat{S}_A^2 - \hat{S}_B^2)$$

Σύζευξη ανταλλαγής – δύο $S = \frac{1}{2}$ spin

$$\Rightarrow \hat{H} = -J(\hat{S}'^2 - \hat{S}_A^2 - \hat{S}_B^2)$$

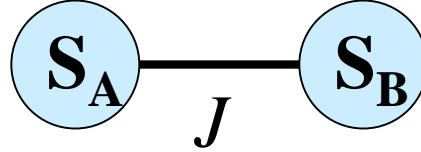
$$\{ \text{Θυμόμαστε ότι } \hat{S}'^2 |S\rangle = S(S+1) |S\rangle \}$$

Η ενέργεια των ολικών καταστάσεων του spin με εφαρμογή του τελεστή στην \hat{H} πάνω στο $|S', S_A, S_B\rangle$ θα είναι:

$$E(S') = -J[S'(S'+1) - S_A(S_A+1) - S_B(S_B+1)]$$

$$\text{ή } E(S) = -J[S_{total}(S_{total}+1) - S_A(S_A+1) - S_B(S_B+1)]$$

Σύζευξη ανταλλαγής – δύο $S = \frac{1}{2}$ spin



$$E(S) = -J[S_{total}(S_{total}+1) - S_A(S_A+1) - S_B(S_B+1)]$$

Όταν $S_A = S_B = \frac{1}{2}$ τότε $S_{total} = 1$ ή 0

$$E(S=1) = -J[2 - 0.75 - 0.75]$$

$$E(S=1) = -\frac{1}{2}J$$

$$E(S=0) = -J[0 - 0.75 - 0.75]$$

$$E(S=0) = +\frac{3}{2}J$$

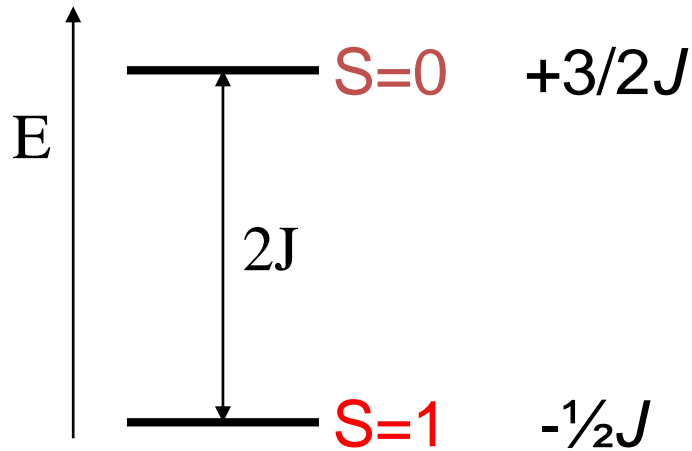
Η διαφορά ενέργειας θα είναι: $E(S=0) - E(S=1) = 2J$

Σύζευξη ανταλλαγής – δύο $S = \frac{1}{2}$ spin

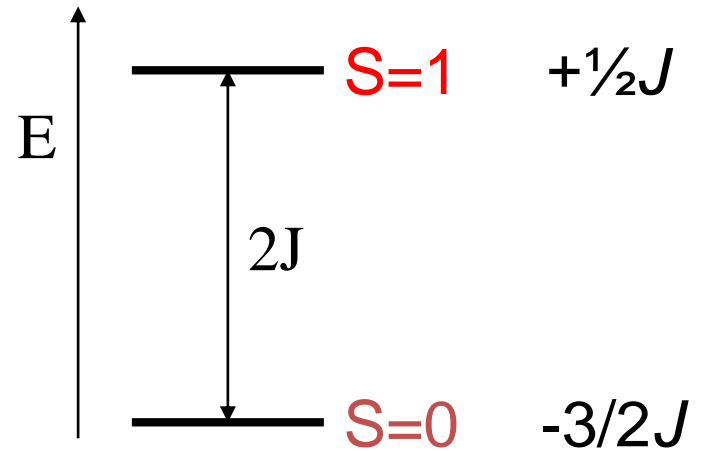
$$E(S=1) = -\frac{1}{2}J \text{ και } E(S=0) = +\frac{3}{2}J$$

Η διαφορά ενέργειας είναι: $E(S=0) - E(S=1) = 2J$

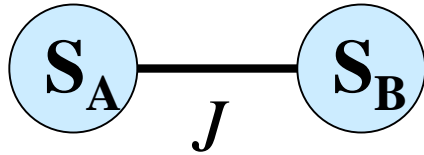
Σιδηρομαγνητική ανταλλαγή
Το J είναι θετικό



Αντισιδηρομαγνητική ανταλλαγή
Το J είναι αρνητικό



Σύζευξη ανταλλαγής – δύο $S = 1$ spin



$$\hat{H} = -2J\hat{S}_A \cdot \hat{S}_B$$

π.χ. δύο ιόντα Ni(II), $S_A = S_B = 1$

$$S_{total} = S_A + S_B, S_A + S_B - 1, \dots, S_A - S_B \quad S_{total} = 2, 1, 0$$

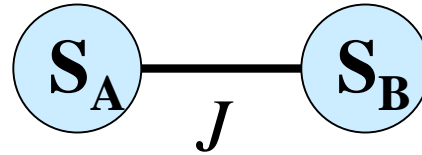
$$E(S) = -J[S_{total}(S_{total}+1) - S_A(S_A+1) - S_B(S_B+1)]$$

$$E(S=2) = -J[6 - 2 - 2] = -2J$$

$$E(S=1) = -J[2 - 2 - 2] = +2J$$

$$E(S=0) = -J[0 - 2 - 2] = +4J$$

Σύζευξη ανταλλαγής – δύο $S = 1$ spin

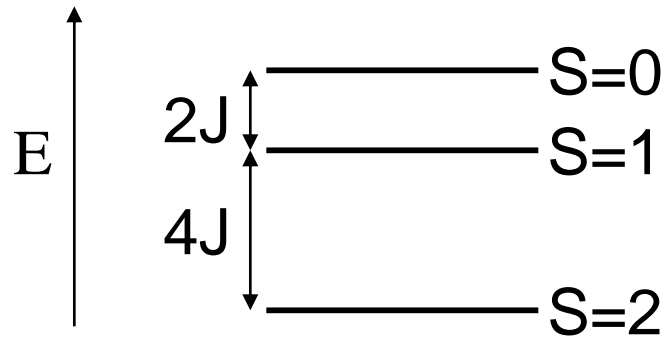


$$E(S=2) = -2J$$

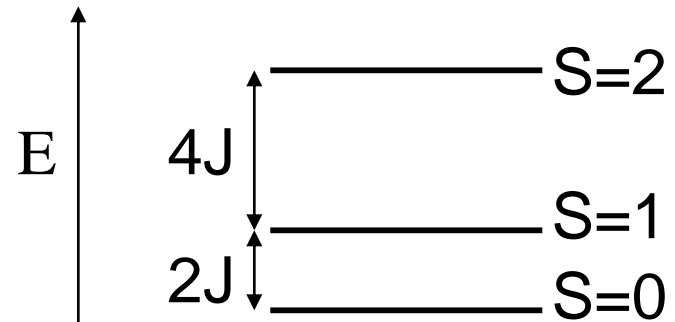
$$E(S=1) = +2J$$

$$E(S=0) = +4J$$

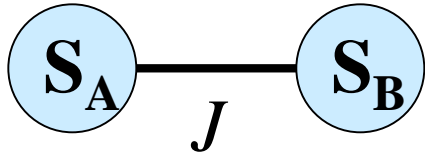
Σιδηρομαγνητική ανταλλαγή
Το J είναι θετικό



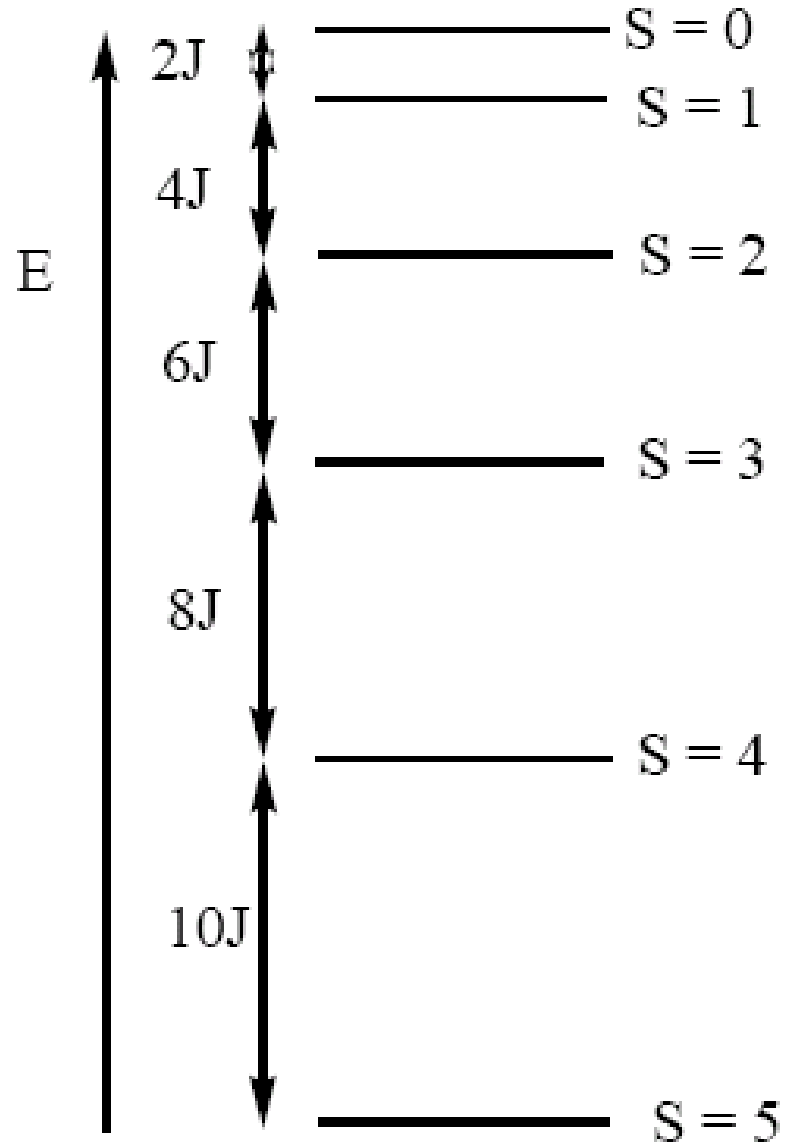
Αντισιδηρομαγνητική ανταλλαγή
Το J είναι αρνητικό



Σύζευξη ανταλλαγής – δύο $S = 5/2$ spin



Σιδηρομαγνητική ανταλλαγή
Το J είναι θετικό



Σύζευξη ανταλλαγής – δύο $S = \frac{1}{2}$ spin

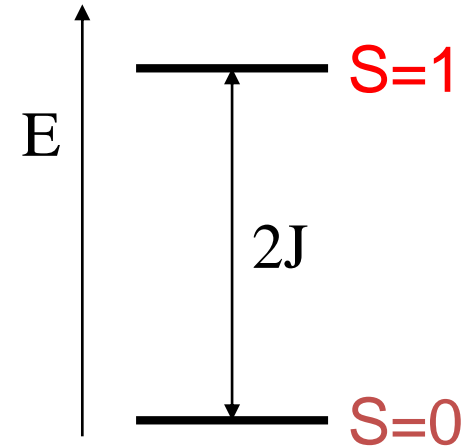
Οι δύο καταστάσεις θα έχουν διαφορετικές μαγνητικές ροπές:

$$\mu = \sqrt{[g^2 S(S+1)]}$$

Διμερή με $S=1$ κατάσταση έχουν $\mu = 2.83 \text{ B.M}$

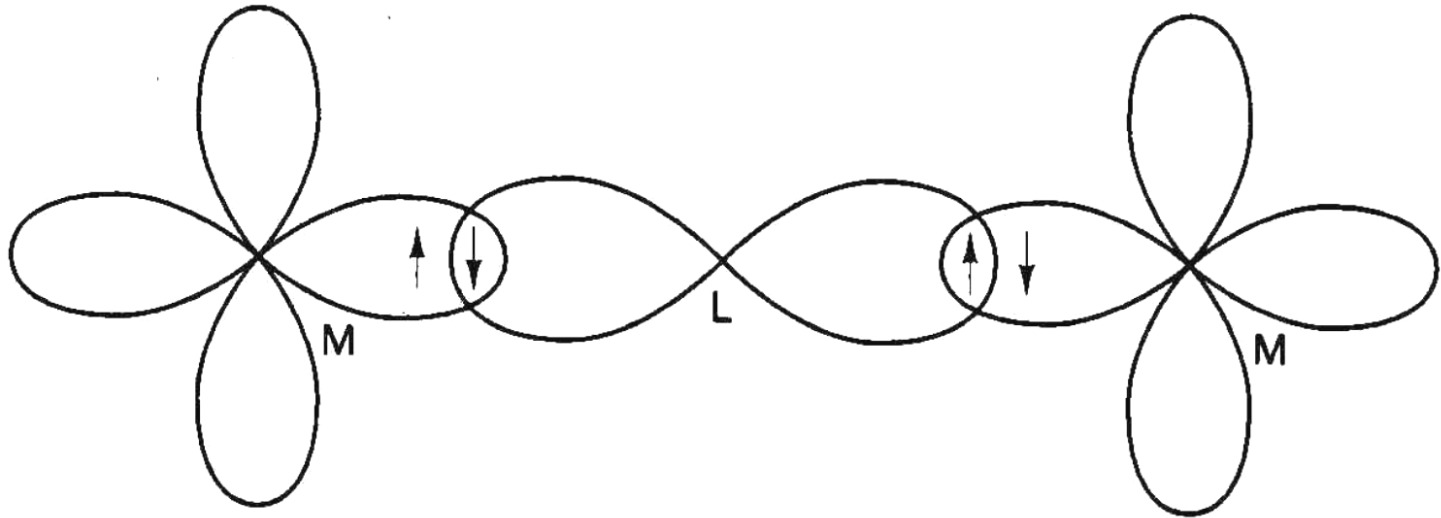
Διμερή με $S=0$ κατάσταση έχουν $\mu = 0 \text{ B.M}$

Για να υπολογίσουμε τη μέση δρώσα μαγνητική ροπή (και τη χ_M) θα πρέπει να ξέρουμε πόσα διμερή είναι στην $S=1$ και στην $S=0$ κατάσταση, και το κάνουμε αυτό με κατανομή κατά Boltzmann



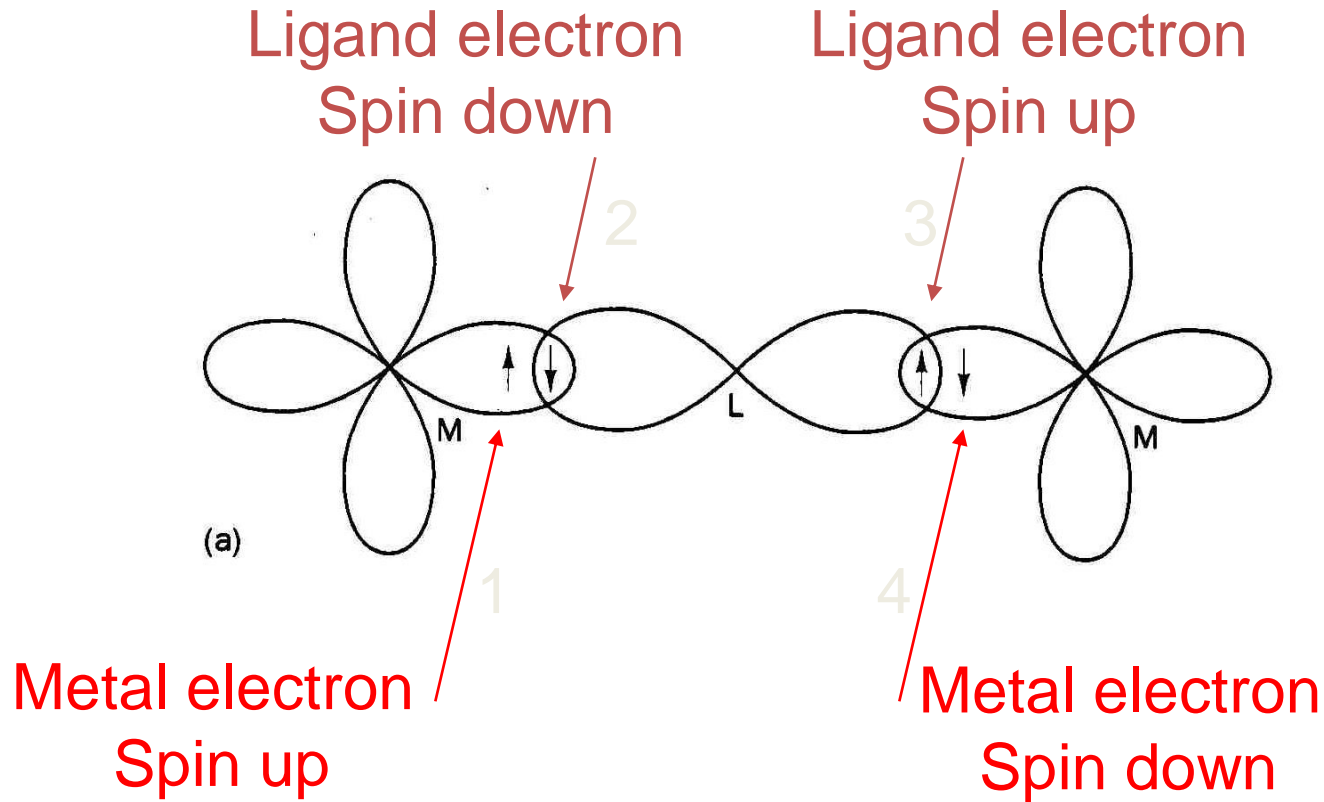
Αλληλεπίδραση ανταλλαγής - Υπερανταλλαγή

Η **υπερανταλλαγή (superexchange)** είναι η αλληλεπίδραση της ανταλλαγής μεταξύ γειτονικών μαγνητικών ιόντων η οποία συμβαίνει διαμέσου ενός διαμαγνητικού ιόντος (ή υποκαταστάτη)



Εξαρτάται από το βαθμό της επικάλυψης των τροχιακών και έτσι η υπερανταλλαγή θα εξαρτάται από τη γωνία M-L-M και την απόσταση M-L.

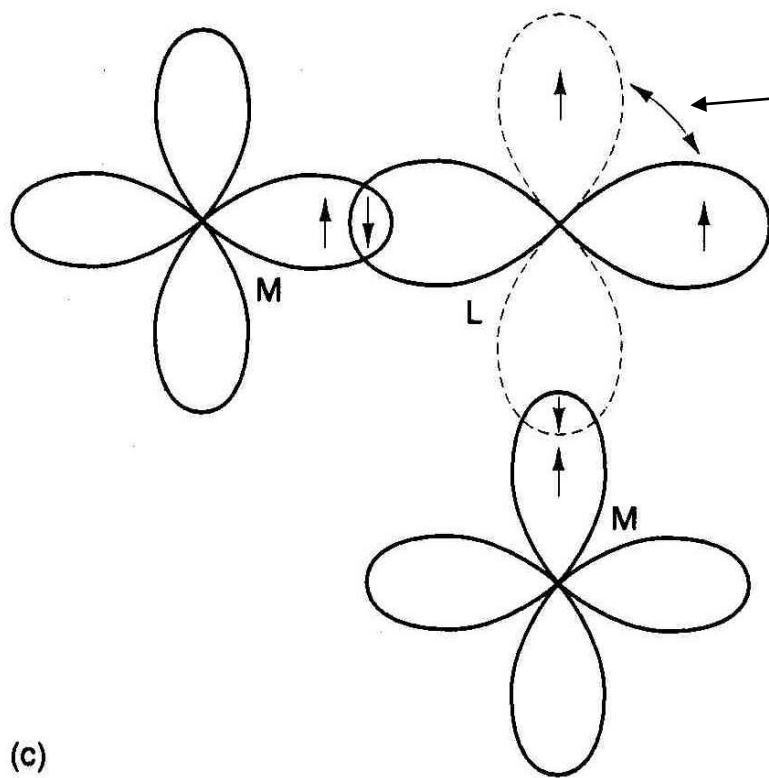
Υπερανταλλαγή μεταξύ δύο ίδιων μαγνητικών κέντρων υπό γωνία 180°



Το αποτέλεσμα αυτής της διάταξης είναι ότι η σύζευξη μεταξύ των μεταλλικών κέντρων είναι αντισιδηρομαγνητική

Υπερανταλλαγή: M-O-M υπό γωνία 90°

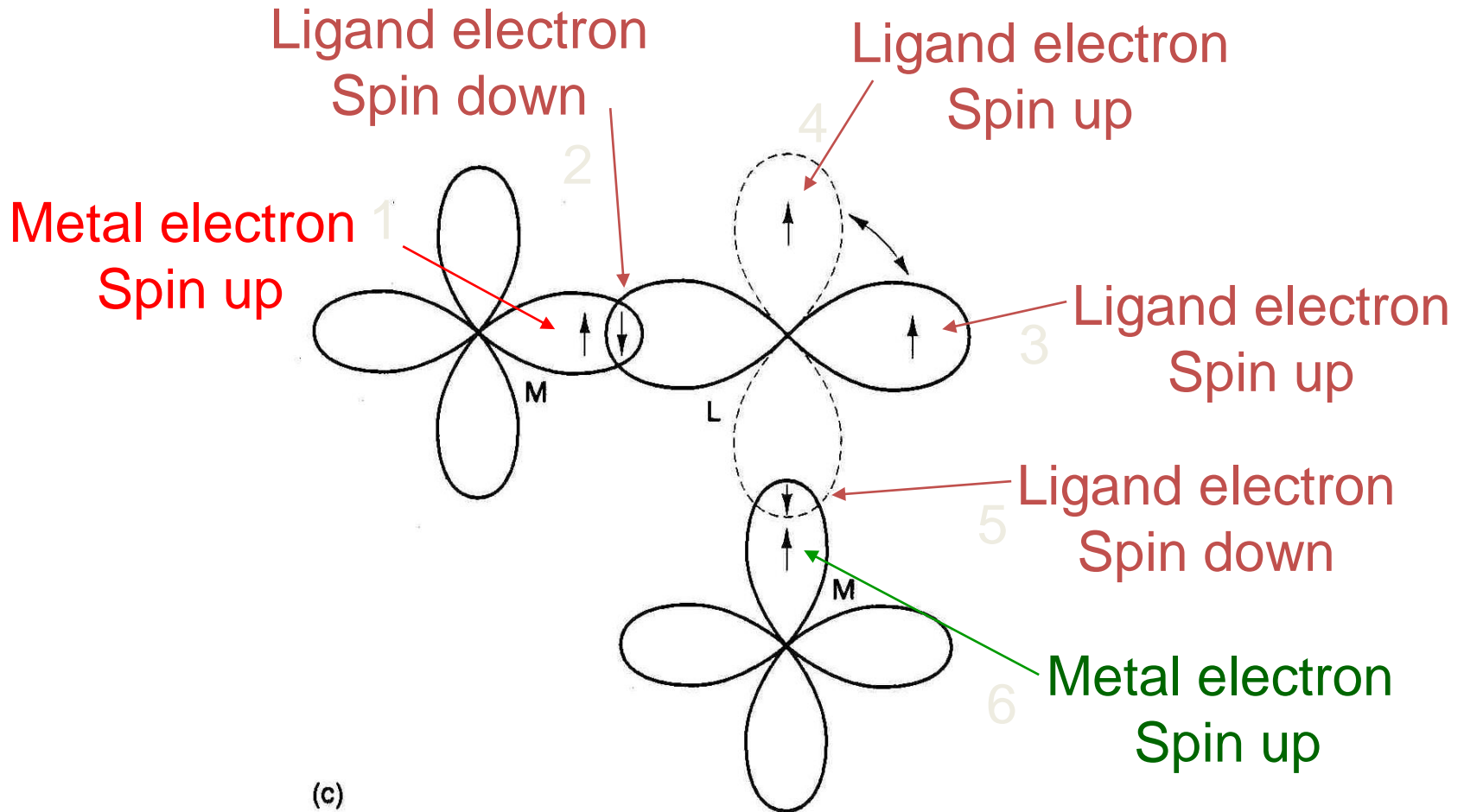
Η αλληλεπίδραση συμβαίνει μέσω των δύο *p*-τροχιακών του ίδιου ατόμου-δότη



Τα ασύζευκτα ηλεκτρόνια βρίσκονται σε τροχιακά κάθετα μεταξύ τους (orthogonal orbitals) και τείνουν να έχουν τα spin τους παράλληλα

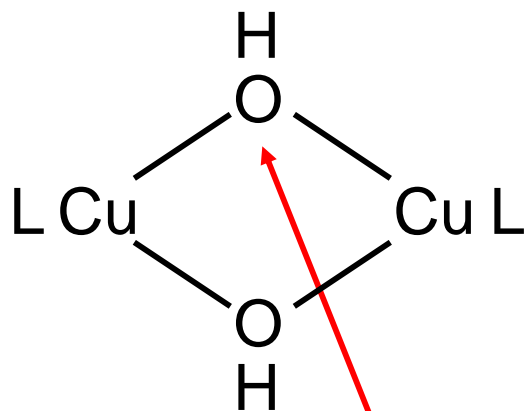
(c)

Υπερανταλλαγή: M-O-M υπό γωνία 90°



Το αποτέλεσμα αυτής της διάταξης είναι ότι η σύζευξη μεταξύ των μεταλλικών κέντρων είναι σιδηρομαγνητική

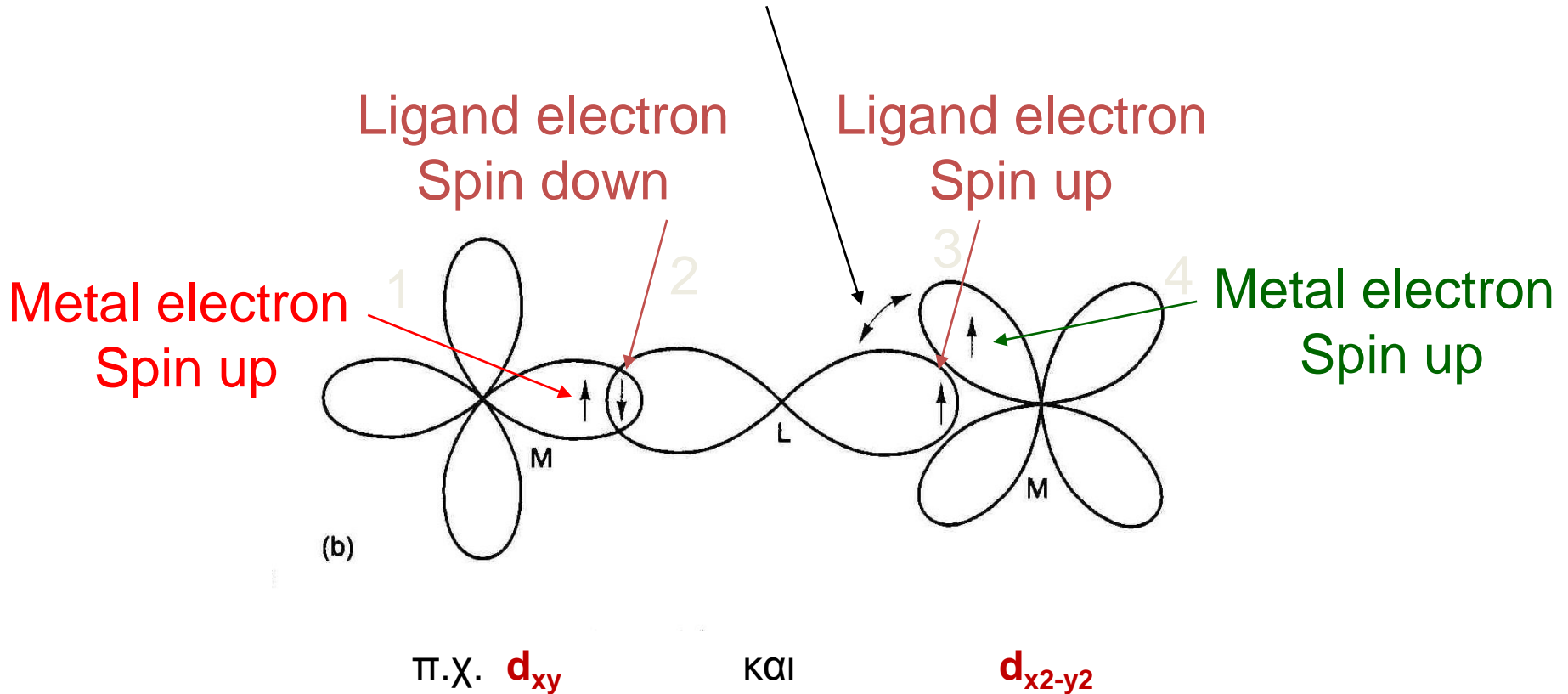
Υπερανταλλαγή: γωνία $> 90^\circ$ για διυδρόξυ γεφυρωμένα διμερή Cu(II)



Complex	$\phi_{\text{Cu-O-Cu}}$, deg	$2J$, cm^{-1}
$[\text{Cu}(\text{bpy})\text{OH}]_2(\text{NO}_3)_2$	95.6 (1)	+172
$[\text{Cu}(\text{bpy})\text{OH}]_2(\text{ClO}_4)_2$	96.6 (2)	+93
$[\text{Cu}(\text{bpy})\text{OH}]_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	97.0 (2)	+49
$[\text{Cu}(\text{eaep})\text{OH}]_2(\text{ClO}_4)_2$	98.8–99.5 (3)	–130
β - $[\text{Cu}(\text{dmaep})\text{OH}]_2(\text{ClO}_4)_2$	100.4 (1)	–200
$[\text{Cu}(\text{tmen})\text{OH}]_2(\text{ClO}_4)_2$	102.3 (4)	–360
$[\text{Cu}(\text{teen})\text{OH}]_2(\text{ClO}_4)_2$	103.0 (3)	–410
$[\text{Cu}(\text{tmen})\text{OH}]_2\text{Br}_2$	104.1 (2)	–509

Υπερανταλλαγή: μεταξύ δύο διαφορετικών μεταλλικών κέντρων

Τα ασύζευκτα ηλεκτρόνια που βρίσκονται σε κάθετα μεταξύ τους τροχιακά (orthogonal orbitals) έχουν τα spin τους παράλληλα



Το αποτέλεσμα αυτής της διάταξης είναι ότι η σύζευξη μεταξύ των μεταλλικών κέντρων είναι σιδηρομαγνητική

