

Mágneses momentum, mágneses szuszeptibilitás

A molekuláknak (atomoknak, ionoknak) elektronszerkezetüktől függően lehet állandóan meglévő, azaz **permanens mágneses momentuma** (*ha van bennük párosítatlan elektron, azaz az S eredő spinquantumszámuk zérustól eltér*).

Ha mágneses térbe kerülnek, a *tér hatására* mindig mágneses momentum jön létre az atomokban, ionokban, molekulákban, ez az **indukált mágneses momentuma**.

E mágneses momentum vektoroktól függ a nagy számú részecskéből álló, ún. makroszkopikus minta viselkedése mágneses térben, amit a **mágneses szuszeptibilitással** írunk le (l. a későbbiekben).

Permanens mágneses momentum, paramágneses anyagok

A továbbiakban a kisebb rendszámú elemekből felépülő molekuláknak, továbbá az első átmenetifém-sor komplexeinek a mágneses tulajdonságaival foglalkozunk.

A könnyebb atomokban, az első átmenetifém-sor végéig a **Russel-Saunders-féle csatolási séma** érvényesül. A permanens mágneses momentum két összetevője az elektronok eredő spinimpulzus-momentum vektorához kapcsolódó, illetve az eredő pályaimpulzus-momentumhoz tartozó mágneses momentum.

A szabadgyökökben és a fémkomplexekben ezek közül az első a meghatározó, a második csak kisebb hozzájárulást ad, vagy teljesen „kioltódik”.

Eredő spinmomentum. Csakspin-momentum

Ha az eredő spinkvantumszám $S \neq 0$, vagyis a részecske rendelkezik eredő spinimpulzus momentummal, akkor mágneses momentuma is van. E vektorok abszolútértéke (hossza)

$$|\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)} \cdot \hbar$$

$$|\vec{\mu}| = g_e \sqrt{S(S+1)} \cdot \mu_B$$

ahol μ_B a Bohr-magneton, az elektron mágneses momentum
egysége $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$ e az elektron töltése
 m_e az elektron tömege

g_e a „szabad elektron g-tényezője”, értéke $2,0023 \approx 2$

Mivel az S eredő spinkvantumszám értéke $S = n \cdot \frac{1}{2}$
ahol n a párosítatlan elektronok száma,

ezt behelyettesítve és figyelembe véve, hogy $g \approx 2$, adódik a **csakspin-momentum**:

$$|\vec{\mu}| = \sqrt{n(n+2)} \cdot \mu_B$$

Amint az impulzusmomentum **iránykvantált**, ugyanúgy a mágneseses momentum is az. A két vektor párhuzamos, de az elektron esetében ellentétes irányú.

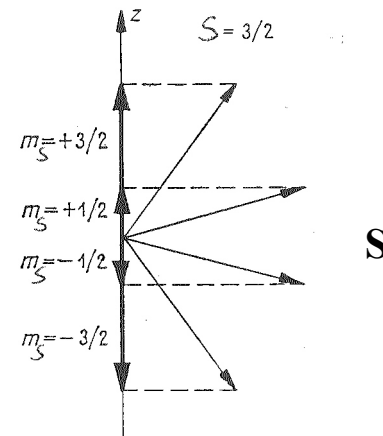
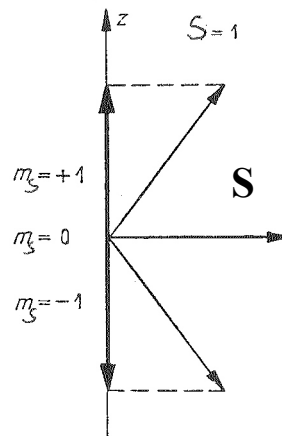
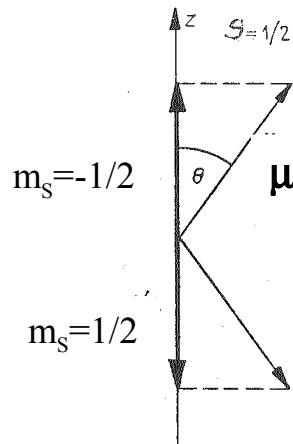
(Az atommagoknak is lehet impulzus- és mágneses momentuma, amit az I mag spinkvantumszámmal írunk le. Ezek a momentumok bizonyos atommagok esetén ellentétes, más magoknál azonos irányúak.)

$$S_z = m_s \hbar$$

ahol S_z az eredő spinmomentum, míg

$$\mu_z = -m_s g_e \mu_B$$

μ_z a mágneses momentum térre eső vetülete



A mágneses térrel való kölcsönhatás energiája

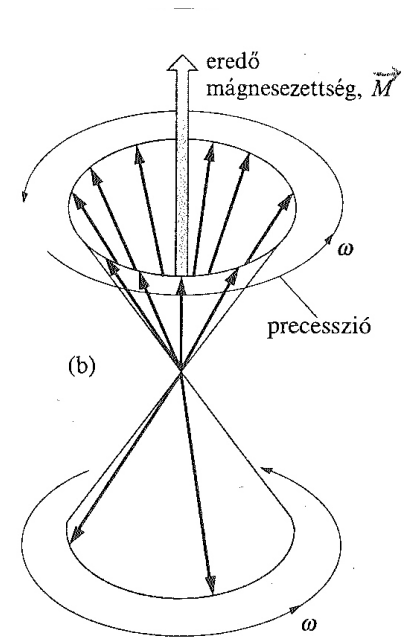
$$E_{m_s} = -\mu_z \cdot B = m_s g_e \mu_B B \quad \text{ahol } B \text{ a mágneses indukció}$$

$$E_{-1/2} < E_{1/2}$$

Az energiaszintek betöltési hányada (populációja)

$$p_{m_s} = \frac{N_{m_s}}{N_{\text{összes}}} \propto e^{-E_{m_s}/kT}$$

$$\frac{p_{-1/2}}{p_{1/2}} = e^{-(-1/2 g_e \mu_B B - 1/2 g_e \mu_B B)/kT} = e^{g_e \mu_B B / kT} > 1$$



Ebből az következik, hogy

az alacsonyabb energiaszinten több molekula lévén, **a paramágneses momentumok eredője a tér irányába mutat**

magasabb hőmérsékleten kisebb a mágneses momentumok eredője, mert az alacsonyabb szint betöltési hányada csökken, a magasabbé nő

Ha a pályamomentum nem oltódik ki, a mérhető ún. effektív mágneses momentum eltér a csakspin-momentumtól, a g értéke eltér g_e -től. A fentebbi megfontolások azonban ekkor is érvényesek.

Indukált mágneses momentum (diamágnesség)

A molekulákban a tér mindig önmagával ellentétes mágneses momentumot hoz létre (diamágneses momentum)

A minta összes **eredő indukált mágneses momentuma** ezért **a térrel ellentétes irányú**: negatív

a hőmérséklet nem befolyásolja

Mágneses szuszceptibilitás

Mágnesezettség $\vec{M}$: egységnyi térfogatra jutó mágneses momentum

$$\vec{M} = \chi \cdot \vec{H} \quad \text{ahol} \quad \vec{H} \quad \text{a mágneses térerősség}$$

χ a **térfogati mágneses szuszceptibilitás**,
dimenzió nélküli szám

A fajlagos szuszceptibilitás $\chi_g = \frac{\chi}{\rho} \quad \text{cm}^3/\text{g}$

A moláris szuszceptibilitás $\chi_m = \chi \cdot V_m = \chi_g \cdot M \quad \text{cm}^3/\text{mol}$

ahol ρ a minta sűrűsége
 V_m a moláris térfogat
 M a moláris tömeg

Mágneses indukció

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) = \mu_0 (1 + \chi) \vec{H} \quad \text{ahol } \mu_0 \text{ a vákuum permeabilitása, anyagi állandó}$$

Szemléletesen: a mintában futó mágneses erővonalak sűrűsége. Diamágneses anyagokban az erővonalak ritkulnak a vákuumhoz képest, a szuszceptibilitás negatív. Paramágneses anyagokban ezt a hatást felülmúlja a permanens mágneses momentumok hatása, az erővonalak sűrűbben vannak, a szuszceptibilitás pozitív.

A mágneses szuszceptibilitás mérése

Leggyakrabban azon **erő** mérésén alapul, amellyel inhomogén mágneses tér a mintára hat.

Az m momentumra ható erő vákuumban

m itt NEM tömeg!

$$F = m \frac{\partial H}{\partial z} \quad \text{ahol} \quad \frac{\partial H}{\partial z} \quad \text{a térgradiens}$$

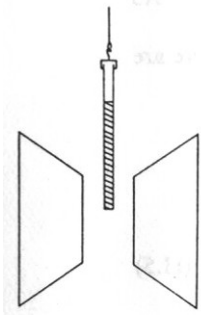
$\vec{M}$ mágnesezettségű minta dV térfogatelemére ható erő

$$dF = \chi \cdot \vec{H} \cdot \frac{\partial H}{\partial z} \cdot dV \quad \text{mivel} \quad m = \vec{M} \cdot dV$$
$$\vec{M} = \chi \cdot \vec{H}$$
$$m = \chi \cdot \vec{H} \cdot dV$$

Az erő függőleges komponensét mérik, tehát a tér által kifejtett erő látszólagos súlyváltozásban nyilvánul meg.

Gouy-módszer

Mérleg



$$z = l, H=0$$

$$z = 0, H=H_{\max}$$

$$dF = \chi \cdot H \cdot \frac{\partial H}{\partial z} \cdot dV$$

változik a q keresztmetszetű minta
 l hossza mentén

$$F = \chi \cdot q \cdot \int_0^l H \cdot \frac{\partial H}{\partial z} \cdot dz = \chi \cdot q \cdot \int_0^{H_{\max}} H dH$$

$$F = \frac{1}{2} \chi \cdot q \cdot H_{\max}^2 = \frac{1}{2l} \cdot \chi_g \cdot m \cdot H_{\max}^2$$

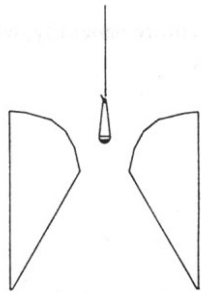
Hitelesítő anyaggal
határozzák meg

$$\chi = \frac{m \cdot \chi_g}{V} = \frac{m \cdot \chi_g}{q \cdot l}$$

m a minta tömege!

Faraday-módszer

Mérleg



$$dF = \chi \cdot H \cdot \frac{\partial H}{\partial z} \cdot dV$$

$$H \cdot \frac{\partial H}{\partial z} \quad \text{állandó, így}$$

$$F = \chi \cdot H \cdot \frac{\partial H}{\partial z} \cdot V = m \cdot H \cdot \frac{\partial H}{\partial z} \cdot \chi_g$$

Hitelesítő anyaggal
határozzák meg

$$\chi \cdot V = m \cdot \chi_g$$

m a minta tömege!

A mágneses szuszeptibilitás hőmérsékletfüggése

A mágneses szuszeptibilitásnak két összetevője lehet:

az indukált diamágneses momentumokból származó negatív, hőmérséklettől független **diamágneses** szuszeptibilitás (minden anyag sajátossága)

$$\chi_{m,\text{indukált}} = \chi_{m,\text{dia}} = N_A \mu_0 \xi$$

N_A az Avogadro-szám

ξ a molekulák mágnesezhetősége

A permanens mágneses momentumokból eredő pozitív, hőmérséklettől függő **paramágneses** szuszeptibilitás, párosítatlan elektronokkal rendelkező részecskékben

$$\chi_{m,\text{permanens}} = \chi_{m,\text{para}} = N_A \mu_0 \frac{\mu^2}{3kT}$$

μ a molekulák mágneses momentuma

T a termodinamikai hőmérséklet

k a Boltzmann-állandó

A teljes moláris szuszeptibilitás hőmérsékletfüggése

$$\chi_m = N_A \mu_0 \left(\xi + \frac{\mu^2}{3kT} \right)$$

Curie-törvény. Ez szolgál a mágneses momentum meghatározásának alapjául:

a **mágneses szuszeptibilitás az $1/T$ függvényében egyenest** ad,

amelynek **meredekségéből** kiszámíthatjuk a permanens
mágneses momentumot

tengelymetszetéből pedig a molekulák **mágnesezhetőségét**.

Kooperatív kölcsönhatások:

a mágneses momentumok nemcsak a mágneses térrel
hanem egymással is kölcsönhatásban vannak

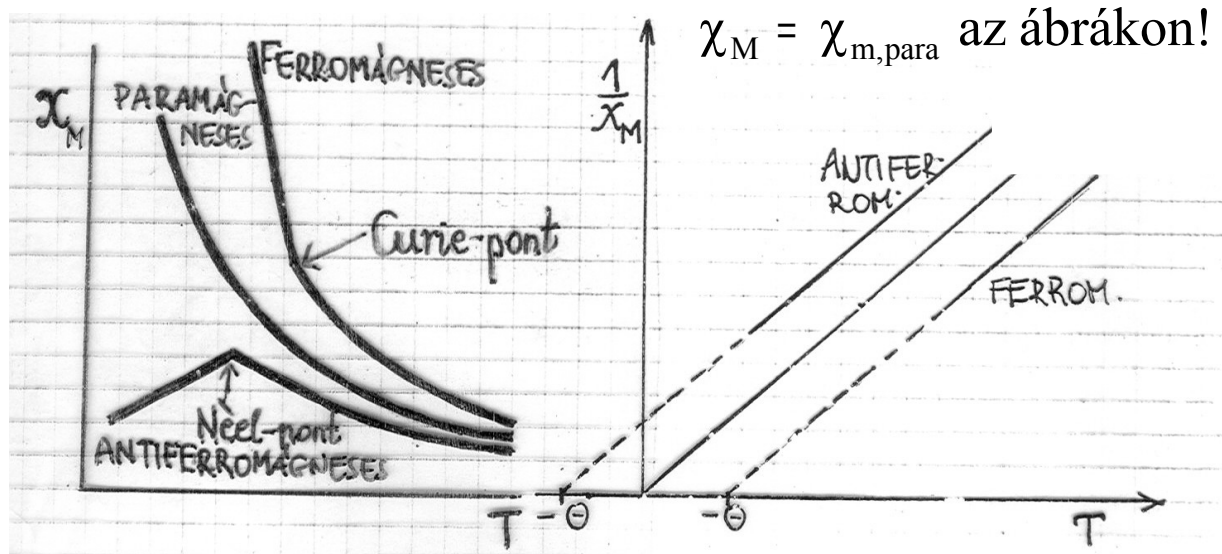
Ferromágneses kölcsönhatás:

energetikailag kedvezőbb, ha a kölcsönhatásban lévő mágneses
momentumok egymással párhuzamosan állnak be.

Antiferromágneses kölcsönhatás:

energetikailag kedvezőbb, ha a kölcsönhatásban lévő mágneses
momentumok egymással ellentétes irányban állnak be.

Curie-Weiss-törvény $\chi_m = N_A \mu_0 \left(\xi + \frac{\mu^2}{3k(T + \theta)} \right)$ magasabb T-n



Az anyagok osztályozása a kooperatív kölcsönhatások figyelembevételével

Típus	χ Előjele	χ Nagysága	Térfüggés
Diamágneses	negatív	$1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mól}$	nincs
Paramágneses	pozitív	$1-100 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mól}$	nincs
Ferromágneses	pozitív	$10^{-2}-10^4 \text{ cm}^3/\text{mól}$	van
Antiferromágneses	pozitív	$1-100 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mól}$	gyakran van

Mágneses momentum és molekulaszervezet

Indukált mágneses momentum, diamágneses szuszeptibilitás

Valamely pályán mozgó elektron indukált mágneses momentuma

$$\Delta\mu = -C \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \cdot r^2 \Psi d\tau = -C \cdot \langle r^2 \rangle \quad C \text{ konstans}$$

Több elektronos atom indukált mágneses momentuma

$$\Delta\mu = -C \cdot \sum_i \langle r_i^2 \rangle$$

Több elektronos atomok indukált moláris szuszeptibilitása

$$\chi_m = -N_A \cdot C \cdot \sum_i \langle r_i^2 \rangle$$

Adott elemnél az atomtörzshöz tartozó pályák esetében az átlagos pályasugár-négyzetek összege közelítőleg független a kémiai környezettől, az adott elemre jellemző érték. Ez a **Pascal-szabály** magyarázata.

Pascal-szabály

Valamely molekula vagy ion diamágneses moláris szuszeptibilitása az alkotó atomok moláris szuszeptibilitás-járulékainak összege. Ezek a járulékok attól is függenek, hogy az adott atom milyen kötésben vesz részt (pl. az O moláris szuszeptibilitása eltér az éter-, a karbonil- és a karboxilcsoportban).

Ezt módosíthatják az ún. szerkezeti korrekciók, amelyeket szintén annyiszor járulnak hozzá a molekula teljes szuszeptibilitásához, ahányszor az adott szerkezeti elem előfordul a molekulában.

$$\chi_{m, \text{dia}} = \sum_i n_{A_i} \cdot \chi_{m, A_i} + \sum_k m_k \cdot \lambda_k$$

n_{A_i} az i-edik atom száma a molekulában

χ_{m, A_i} az i-edik atom moláris szuszeptibilitása

M_k a k-adik típusú szerkezeti egység száma a molekulában

λ_k a k-adik típusú szerkezeti egység moláris szuszeptibilitása

Atomok és ionok moláris szuszceptibilitása: $-\chi_m \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$

Szerkezeti korrekciók: $\chi_m \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$

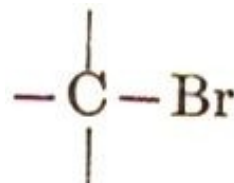
Kationok		Anionok		Pascal-konstansok			
Li ⁺	1.0	F ⁻	9.1	H	2.93	P	26.3
Na ⁺	6.8	Cl ⁻	23.4	C	6.00	As(V)	43.0
K ⁺	14.9	Br ⁻	34.6	N gyűrű	4.61	As(III)	20.9
Rb ⁺	22.5	I ⁻	50.6	N nyíltlánc	5.57	Sb(III)	74.0
Cs ⁺	35.0	NO ₃ ⁻	18.9	N mono-amid	1.54	Li	4.2
Tl ⁺	35.7	ClO ₃ ⁻	30.2	N diamid, imid	2.11	Na	9.2
NH ₄ ⁺	13.3	ClO ₄ ⁻	32.0	O éter, alkohol	4.61	K	18.5
Hg ²⁺	40	BrO ₃ ⁻	38.8	O keton, aldehid	-1.73	Mg	10.0
Mg ²⁺	5	IO ₄ ⁻	51.9	O carboxil	3.36	Ca	15.9
Zn ²⁺	15	IO ₃ ⁻	51.4	F	6.3	Al	13
Pb ²⁺	32.0	CN ⁻	13.0	Cl	20.1	Zn	13.5
Ca ²⁺	10.4	CNS ⁻	31.0	Br	30.6	Hg(II)	33
Fe ²⁺	12.8	SO ₄ ²⁻	40.1	I	44.6	Si	20
Cu ²⁺	12.8	CO ₃ ²⁻	29.5	S	15.0	Sn(IV)	30
Co ²⁺	12.8	OH ⁻	12.0	Se	23.0	Pb	46
Ni ²⁺	12.8			Te	37.3		

Szerkezeti korrekciók (2)						Ligandumkorrekció	
C=C	-5.5	N=N	-1.8	C-Cl	-3.1	Dipiridil	-105
C=C-C=C	-10.6	C=N-R	-8.2	C-Br	-4.1	Fenantrolin	-128
C≡C	-0.8	C benzol- gyűrűben	+0.24	C-I	-4.1	Víz	-13

Példák a Pascal-szabály alkalmazására



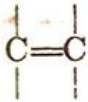
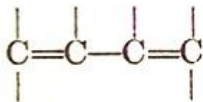
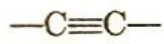
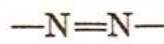
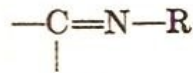
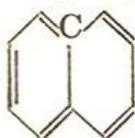
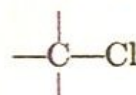
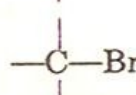
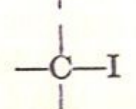
$$2\chi_{\text{C}} + 5\chi_{\text{H}} + \chi_{\text{Br}} + \lambda$$



$$\{- [(2 \times 6.00) + (5 \times 2.93) + 30.6] + 4.1\} \times 10^{-6} = - 53.1 \times 10^{-6}$$

$$- 53.3 \times 10^{-6}$$

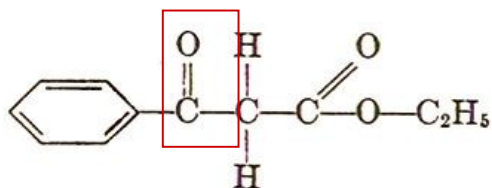
További szerkezeti korrekciók

		+5.5
		+10.6
		+0.8
cyclohexane		+3.0
		+1.8
		+8.2
	(each carbon atom as a member of one aromatic ring)	-0.24
	(each carbon atom as a member of two aromatic rings)	-3.1
		+3.1
		+4.1
		+4.1

O atomok terciér (C_3) vagy
kvaterner (C_4) C-atomtól
 α, β, γ helyzetben

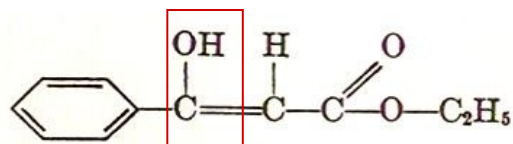
$C_3^\alpha, C_3^\gamma, C_3^\delta, C_3^\epsilon$	-1.29
$C_4^\alpha, C_4^\gamma, C_4^\delta, C_4^\epsilon$	-1.54
C_3^β, C_4^β	-0.48

Etil-benzoil-acetát



Keto-forma

$$\begin{aligned}
 -\chi_M \times 10^6 &= 11\chi_C + 12\chi_H + \chi_{O(\text{ket.})} + \chi_{O(\text{carbox.})} + \chi_{O(\text{alc.})} \\
 &\quad + 6\lambda_{C(\text{aro.})} + \lambda_{C_4^\alpha} + \lambda_{C_4^\gamma} \\
 &= (11 \times 6.00) + (12 \times 2.93) - 1.73 + 3.36 + 4.61 \\
 &\quad + (6 \times 0.24) + 1.54 + 1.54 = 111.9
 \end{aligned}$$



Enol-forma

$$\begin{aligned}
 -\chi_M \times 10^6 &= 11\chi_C + 12\chi_H + \chi_{O(\text{carbox.})} + 2\chi_{O(\text{alc.})} + 6\lambda_{C(\text{aro.})} + \lambda_{C=C} \\
 &\quad + \lambda_{C_4^\alpha} + \lambda_{C_4^\gamma} + \lambda_{C_3^\beta} + \lambda_{C_3^\alpha} + \lambda_{C_3^\alpha} \\
 &= (11 \times 6.00) + (12 \times 2.93) + 3.36 + (2 \times 4.61) \\
 &\quad + (6 \times 0.24) - 5.5 + 1.54 + 1.54 + 0.48 \\
 &\quad + 1.29 + 1.29 = 115.8
 \end{aligned}$$

$$- 115.2$$