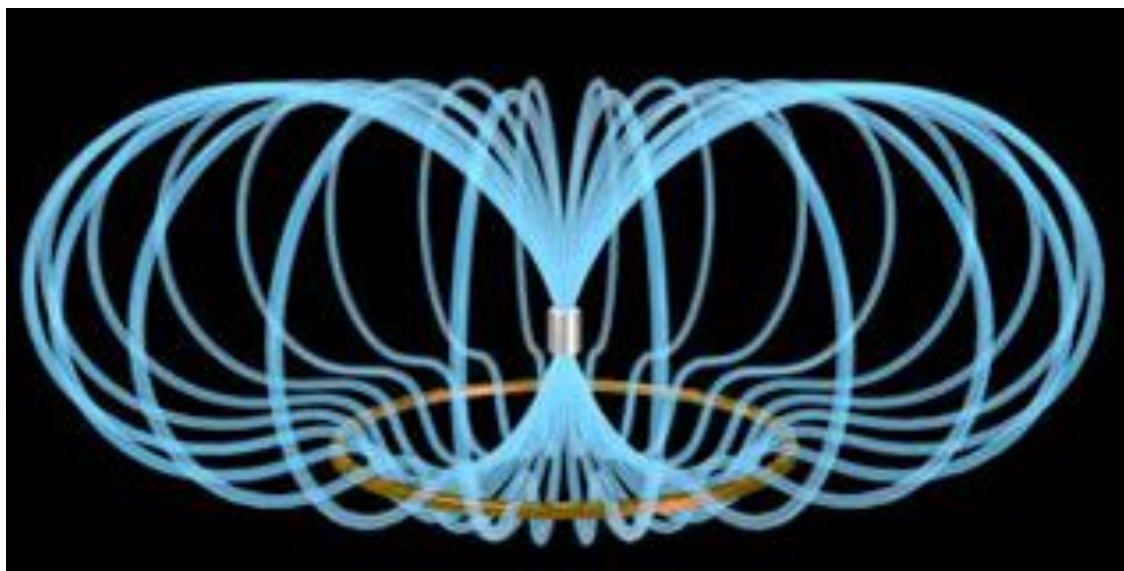


# Φυσικοχημικές, Φασματοσκοπικές και Βιοχημικές Μέθοδοι στην Βιοανόργανη Χημεία

## ΜΑΓΝΗΤΙΣΜΟΣ



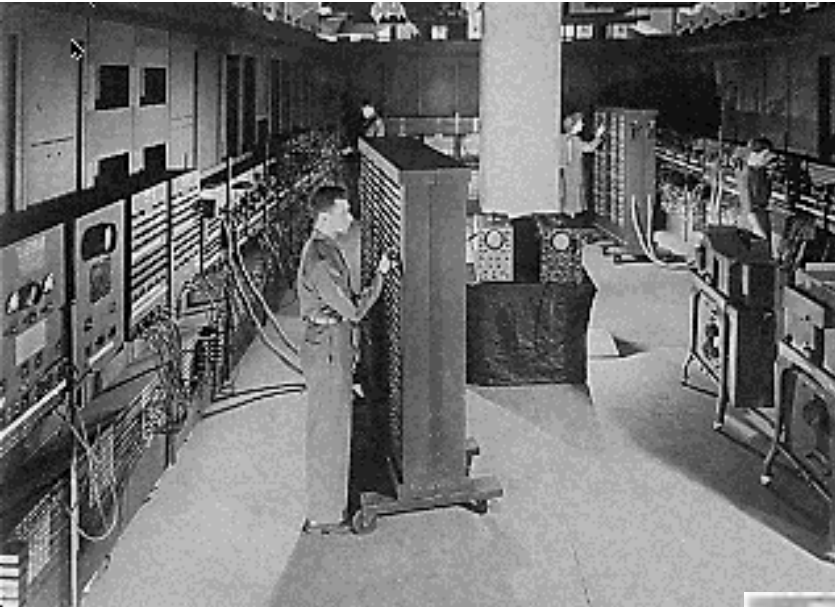
**ΔΔΜΠΣ «ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ»**

# Βασικές Έννοιες Μαγνητισμού

## I

- Τι είναι μαγνητισμός?
- Τι σημαίνει «ένα υλικό μαγνητίζεται»?
- *spin* και πολλαπλότητα του *spin*
- Zeeman Effect
- Παραμαγνητισμός, Διαμαγνητισμός

# ...η Ανόργανη Χημεία στους Η/Υ...

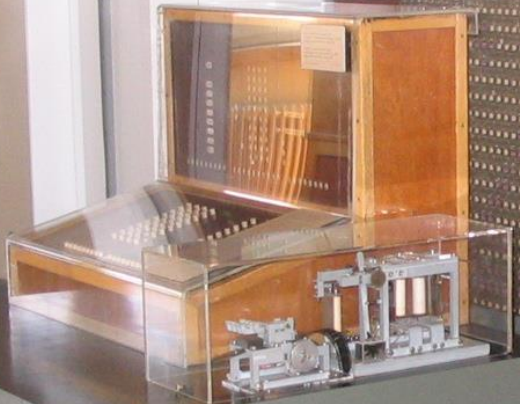


Οι ηλεκτρονικοί υπολογιστές **ΔΕΝ** ήταν πάντοτε μικροί σε μέγεθος... **ΟΥΤΕ** μεγάλοι σε υπολογιστική ισχύ



Z3: Erster funktionsfähiger  
programmgesteuerter Rechenautomat

Die Entwicklungsgeschichte der digitalen Rechenautomaten ist eine lange und aufwändige. Die ersten Rechenmaschinen waren mechanisch und konnten nur feste Programme ausführen. Die Entwicklung von programmgesteuerten Rechenautomaten begann in den 1940er Jahren. Der Z3 war der erste funktionsfähige programmgesteuerte Rechenautomat, der im Jahr 1941 von Konrad Zuse in Berlin entwickelt wurde. Er war ein mechanischer Rechenautomat, der die Berechnung von Flugbahnen für Luftschiffe ermöglichte. Der Z3 war ein Turing-universeller Rechner, das heißt, er konnte durch das Einlegen von Lochkarten programmiert werden. Er bestand aus über 20.000 mechanischen Bauteilen, darunter Relais, Schalter und Addierwerke. Die Entwicklung des Z3 war ein Meilenstein in der Geschichte der Informatik, da er die ersten Schritte zur Realisierung von programmgesteuerten Rechenautomaten darstellte.



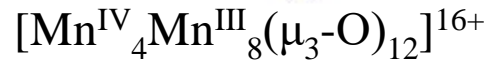
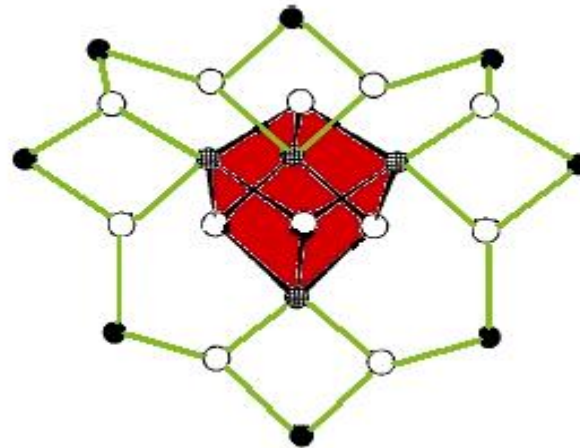
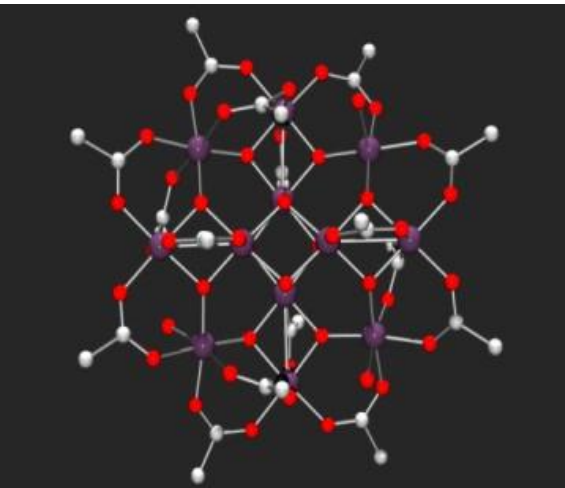
...pc's, laptops, netbooks, tablets, κινητά, smartphones, σκληροί δίσκοι, εξωτερικοί δίσκοι, usb δίσκοι, δισκέττες, CD, zips, usb-sticks,...



# Single Molecule Magnets

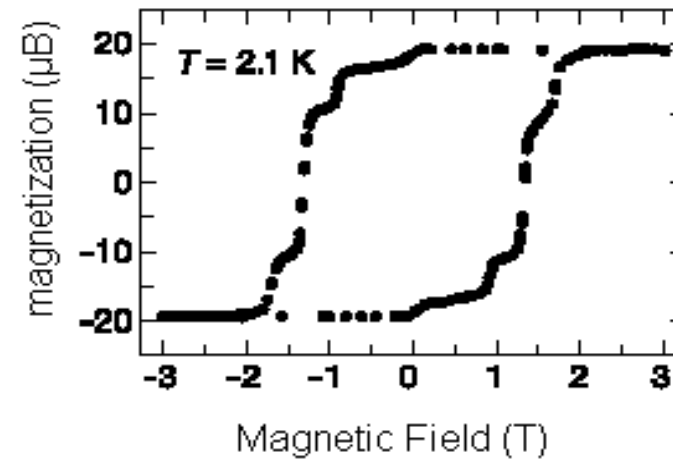


• 4 Mn<sup>IV</sup>, 8 Mn<sup>III</sup>



$S = 10 \quad D = -0.5 \text{ cm}^{-1}$

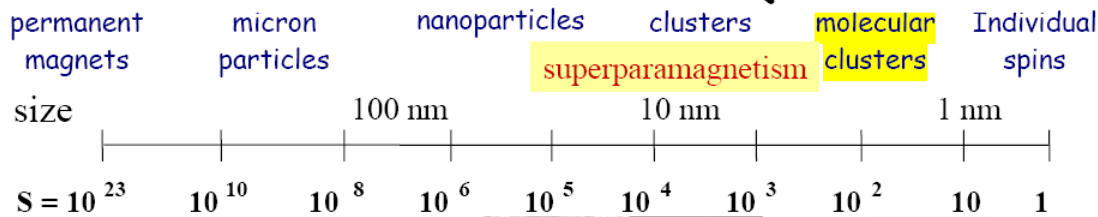
$S = 8 \times 4/2 - 4 \times 3/2 = 10$



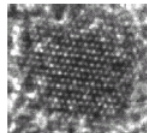
Slow Relaxation of Magnetization at Low Temperatures  
(*Hysteresis Loop*)

## MESOSCOPIC MAGNETISM

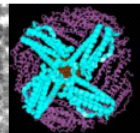
Classical ←→ Quantum



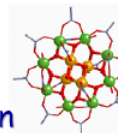
multi-domain



single-domain



Ferritin  
Single molecule



Mn<sub>12</sub>-ac

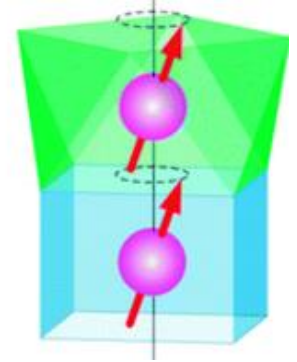
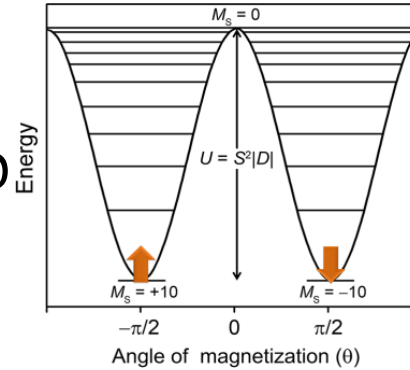
# Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου

## Single Molecule Magnets, SMMs

• Προϋποθέσεις για να εμφανίσει ένα μόριο SMM:

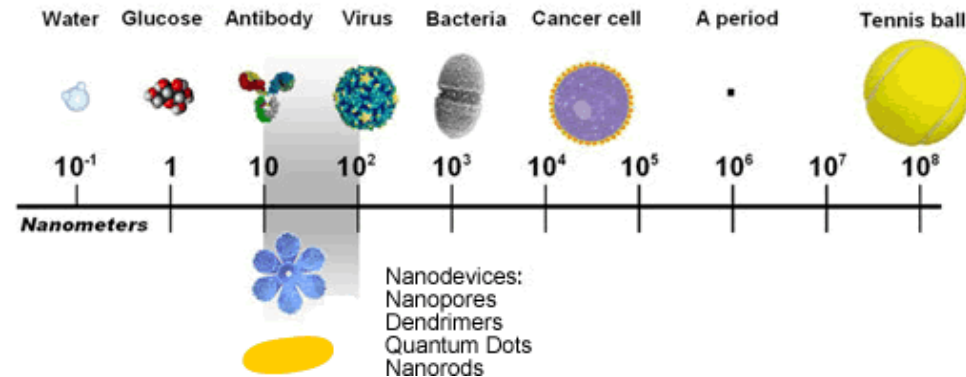
α) Μια υψηλή θεμελιώδης τιμή του spin,  $S$

β) Μια υψηλή και αρνητική τιμή ανισοτροπίας  $D$

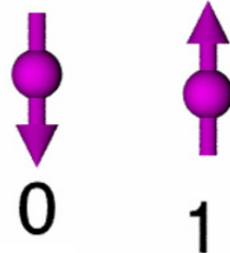


• Διατηρούν τον προσανατολισμό της μαγνήτισής τους απουσία μαγνητικού πεδίου

• Μεμονωμένα μόρια τα οποία δρουν ως αυτόνομες μαγνητικές μονάδες σε διαστάσεις nm



• Συσκευές υψηλής αποθήκευσης



Πλέον οι επιστήμονες πιστεύουν ότι μπορούν να αποθηκεύσουν μαγνητική πληροφορία σε πάρα πάρα πολύ μικρά σωματίδια...πόσο μικρά??...σε μόρια...

Αυτά τα μικροσκοπικά “μαγνητάκια” ονομάζονται **Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου**

Πρακτικά τι σημαίνει αυτό??? Ότι σε μερικά χρόνια (...όχι πολύ σύντομα) σε ένα κουταλάκι τέτοιων μορίων (5-6 γραμμάρια) θα χωράνε περίπου 1.000.000.000.000 Tbits....

## MESOSCOPIC MAGNETISM

Classical

Quantum

permanent magnets    micron particles    nanoparticles    clusters    molecular clusters    Individual spins

superparamagnetism

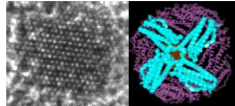
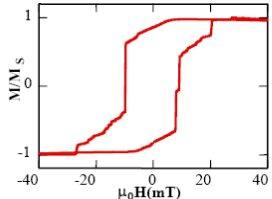
size    100 nm    10 nm    1 nm

$S = 10^{23}$      $10^{10}$      $10^8$      $10^6$      $10^5$      $10^4$      $10^3$      $10^2$     10    1



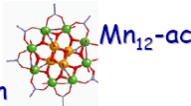
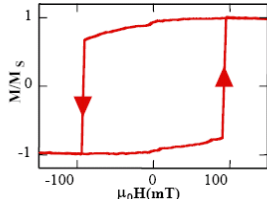
multi - domain

nucleation, propagation and annihilation of domain walls



single - domain

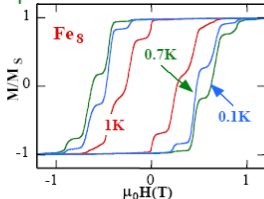
uniform rotation



Ferritin

Single molecule

quantum tunneling, quantum interference



Η “απόλυτη” αποθηκευτική συσκευή...





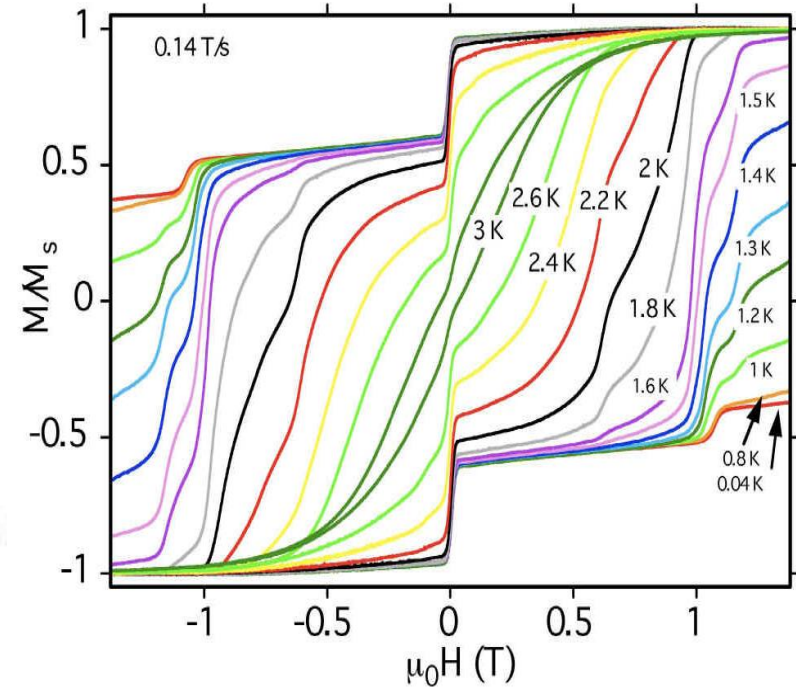
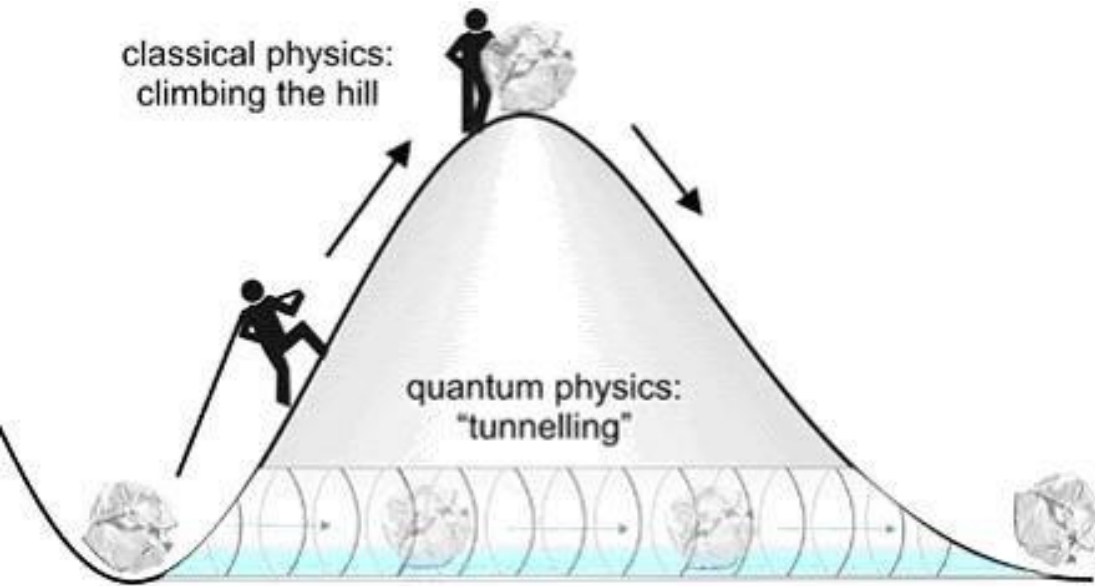
# Why...?

Information Storage  Quantum Computation

## Why molecules instead of bulk materials ?

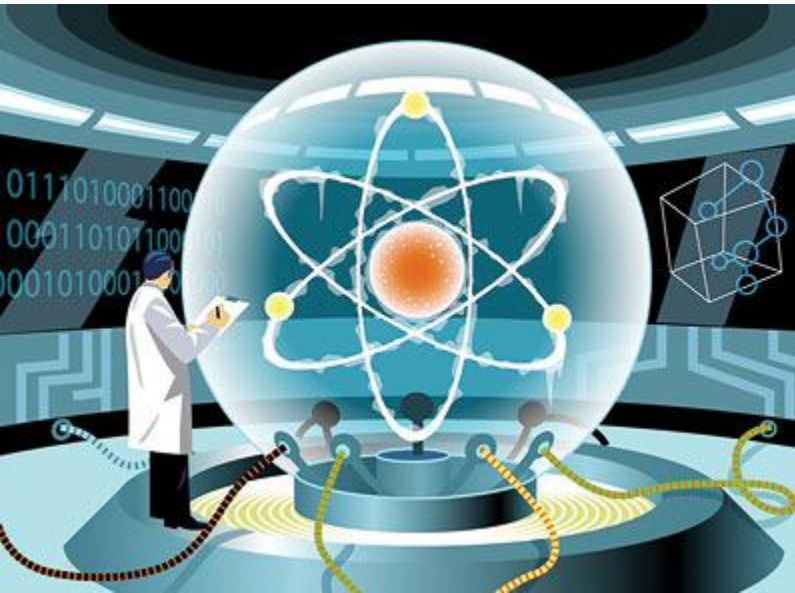
- (i) Tuning of magnetic/chemical properties by conventional organic synthesis or coordination chemistry.
- (ii) Combination of magnetic properties with other properties (mechanical, electrical, optical...).
- (iii) Improvement of commercially useful properties. Compatibility with polymers for composites, high coercivity, low environmental contamination...
- (iv) Uniform Dimensions...

# Το φαινόμενο Κβαντικής Σήραγγος της Μαγνήτισης (Quantum Tunneling of Magnetization, QTM)



$$U \ll U_{\text{eff}}$$

Όμως εκτός από τεράστια αποθηκευτική ισχύ ... υπάρχει και η υπολογιστική δύναμη που οφείλεται σε "περίεργα" κβαντομηχανικά φαινόμενα που παρουσιάζουν οι **Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου**



...ένας απλός υπολογιστής "δοκιμάζει" πιθανές λύσεις ενός προβλήματος μια κάθε φορά ... ο **Κβαντικός Υπολογιστής** όμως μπορεί και δοκιμάζει πολλές πιθανές λύσεις ταυτόχρονα ... μειώνοντας στο ελάχιστο υπολογιστικές διεργασίες που σήμερα απαιτούν μήνες ή και ακόμα χρόνια !!!

τα bits γίνονται πλέον **qubits (quantum bits)**...  
1 ή 0 vs. 1 και 0 ταυτόχρονα...

# Μαγνητική Συμπεριφορά

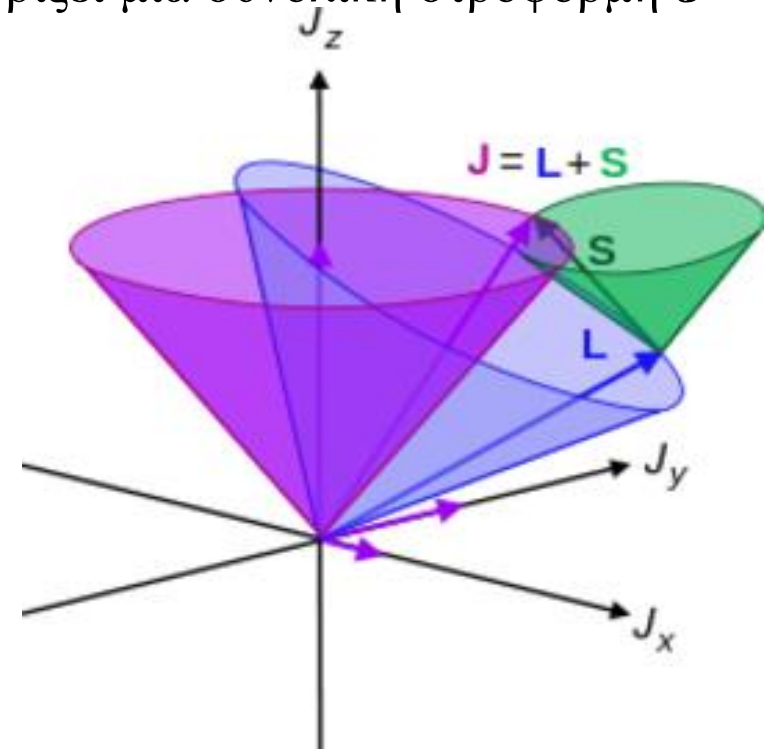
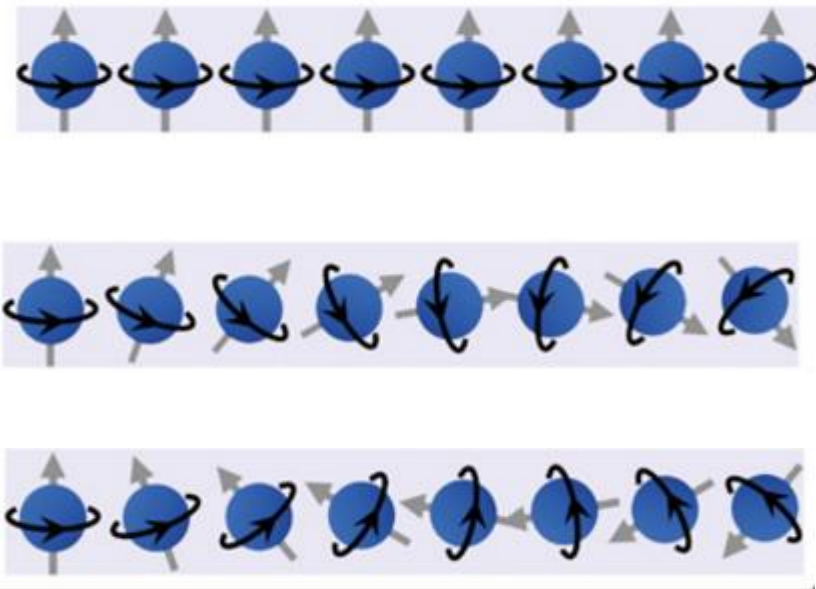
## $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$

$$J = (L + S), (L + S - 1), (L + S - 2), \dots, (L - S)$$

$L =$  Το άθροισμα των επιμέρους τιμών  $l$ ,

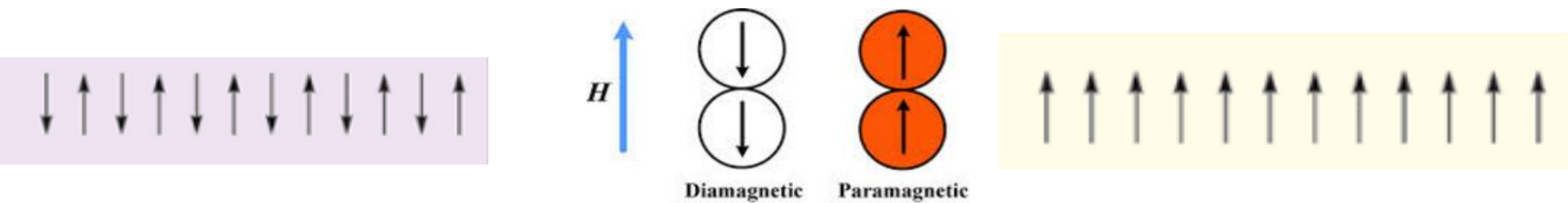
$S =$  Το άθροισμα των επιμέρους τιμών  $s$

Η σύζευξη μεταξύ των δύο αυτών παραμέτρων καθορίζει μια συνολική στροφορμή  $\mathbf{J}$



# Κατηγορίες Μαγνητικής Συμπεριφοράς

**Διαμαγνητισμός** - μια ιδιότητα των συζευγμένων ηλεκτρονίων

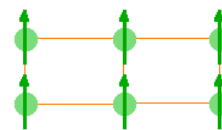


**Παραμαγνητισμός**- μια ιδιότητα των ασύζευκτων ηλεκτρονίων

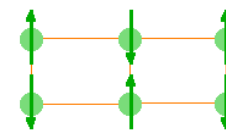
Σιδηρομαγνητικά υλικά

Αντι-σιδηρομαγνητικά υλικά

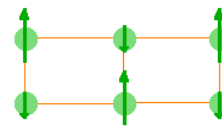
Σιδηριμαγνητικά υλικά



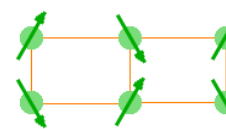
ferro



antiferro



ferri



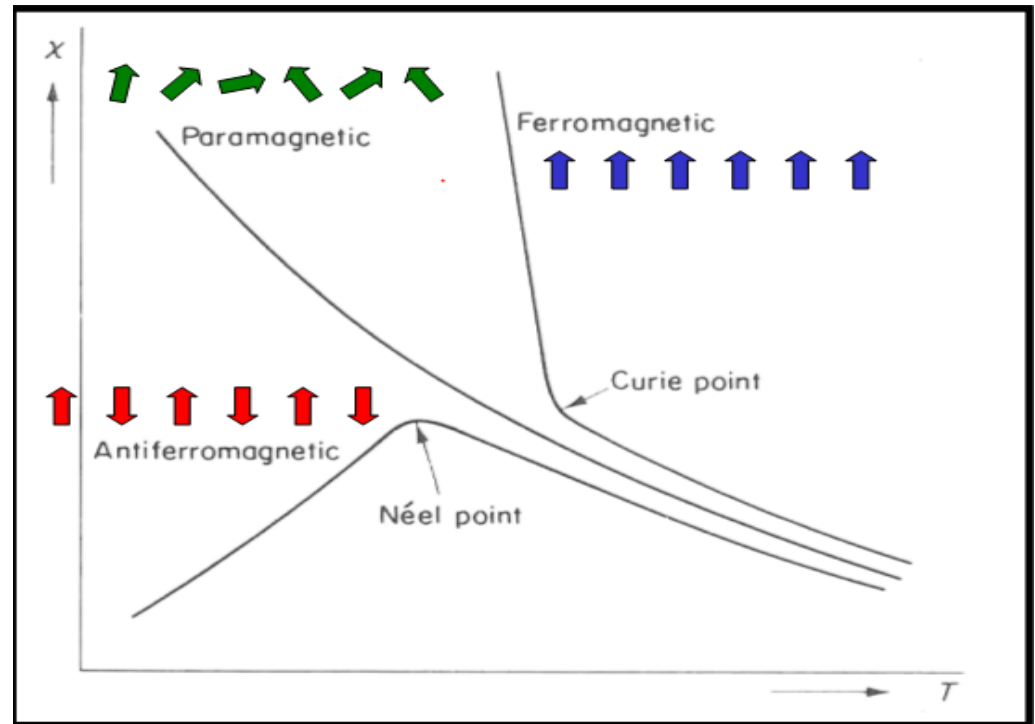
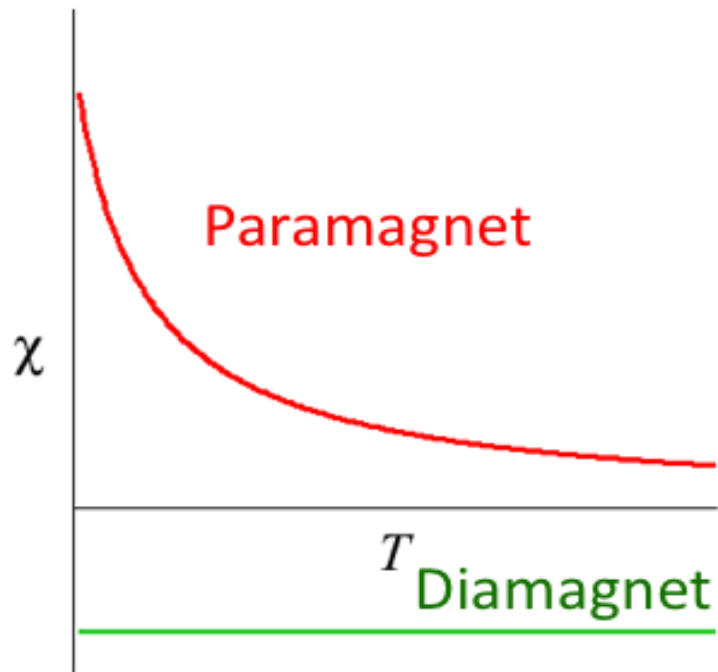
skewed

# Μαγνητική επιδεκτικότητα



Ποσοτική μέτρηση της απόκρισης ενός υλικού σε ένα εφαρμοζόμενο (εξωτερικό) μαγνητικό πεδίο

$$\chi = dm/dH$$



# 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”:  $\chi_v$ )

Είναι μέτρο της μαγνήτισης ( $M$ )

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

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

$$\chi_v = \frac{M}{H_0}$$

αδιάστατο μέγεθος (δεν έχει μονάδες)

$\chi_v$ : δεν εξαρτάται από το  $H_0$  αλλά αυτό **ισχύει για ασθενές  $H_0$**

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

$$\begin{aligned} \chi_g &= \chi_v / \text{density} = \chi \text{ per gram} \\ \chi_m &= \chi_g (\text{MB}) = \chi \text{ per mole} \end{aligned}$$

Μονάδες Έντασης Μαγνητικού πεδίου:  $1\text{T} = 10000\text{G} = 10000\text{Oe}$

Σημαντικό γινόμενο που χρησιμοποιούμε τις περισσότερες φορές:  $\chi_M T$  ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ )

Η ενέργεια εκφράζεται σε  $\text{cm}^{-1} = 1.434 \text{K}$ .



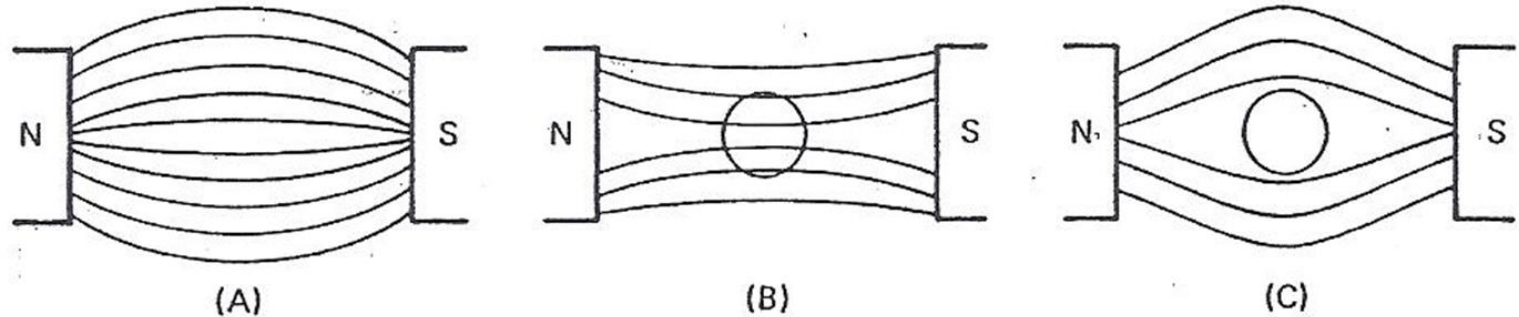
# Διαμαγνητισμός και παραμαγνητισμός

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

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

Ουσίες οι οποίες περιέχουν **ασύζευκτα ηλεκτρόνια** καλούνται **παραμαγνητικές**

Ουσίες οι οποίες **δεν περιέχουν ασύζευκτα ηλεκτρόνια** καλούνται **διαμαγνητικές**

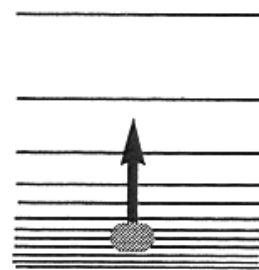
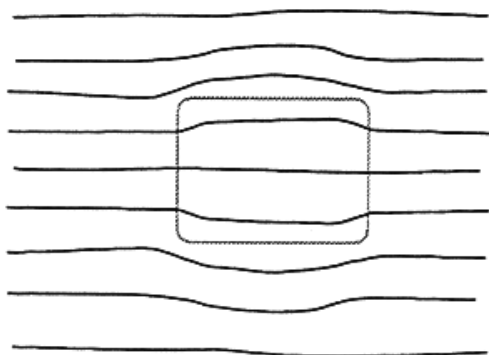
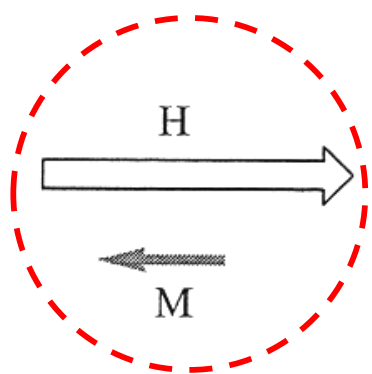


Τα **διαμαγνητικά** υλικά **απωθούνται ελαφρώς** από το μαγνητικό πεδίο (c).

Τα **παραμαγνητικά** υλικά **έλκονται ισχυρά** από το μαγνητικό πεδίο (b).

# Διαμαγνητισμός – ιδιότητα συζευγμένων e-

Εντός μαγνητικού πεδίου, ένα διαμαγνητικό σώμα θα εμφανίσει επαγόμενη μαγνήτιση  $M$  **αντίθετης κατεύθυνσης** προς το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο  $H$

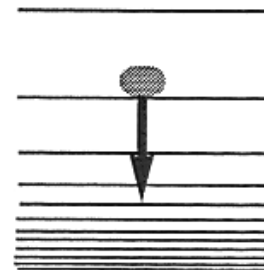
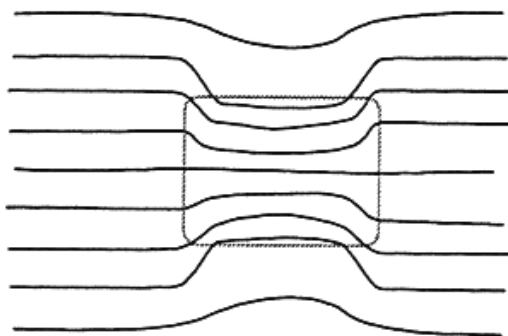
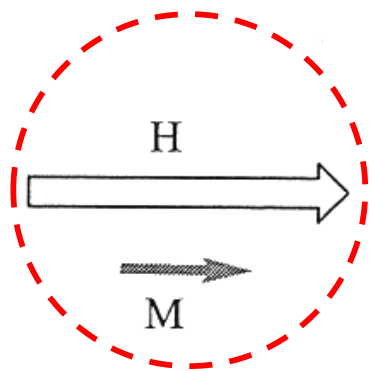


Διαμαγνητικά μόρια **απωθούνται** από το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο

Διαμαγνητικά υλικά **«αραιώνουν»** τις μαγνητικές δυναμικές γραμμές

# Παραμαγνητισμός – ιδιότητα ασύζευκτων e-

Εντός μαγνητικού πεδίου, ένα παραμαγνητικό υλικό θα εμφανίζει επαγόμενη Μαγνήτιση  $M$  **ιδίας φοράς** με το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο



Παραμαγνητικά μόρια **έλκονται** από το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο.

Παραμαγνητικά υλικά **«συγκεντρώνουν»** τις μαγνητικές δυναμικές γραμμές

# Διαμαγνητισμός

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

(μοριακή μαγνητική επιδεκτικότητα  $\chi_m$ )

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  $\chi_{\text{dia}}$  υπολογίζονται προσθέτοντας τις ατομικές επιδεκτικότητες που ονομάζονται Pascal's Constants.

$$\chi_D = \sum_i \chi_{Di} + \sum_i \lambda_i$$

$\chi_{Di}$  = διαμαγνητική επιδεκτικότητα για κάθε άτομο

$\lambda_i$  = διαμαγνητική επιδεκτικότητα για κάθε δεσμό (κυρίως π-δεσμό)

...δηλαδή, ένα παραμαγνητικό υλικό έλκεται από ένα μαγνητικό πεδίο εξαιτίας των ασύζευκτων e- του, και ταυτοχρόνως απωθείται (ελαφρά) εξαιτίας των συζευγμένων e- του...

# Pascal's Constants

Anion	$\chi_{Di}/(1 \times 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1})$	Anion	$\chi_{Di}/(1 \times 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1})$	Anion	$\chi_{Di}/(1 \times 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1})$	Anion	$\chi_{Di}/(1 \times 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1})$
AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	-51	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> <sup>-</sup>	-65	NCO <sup>-</sup>	-23	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-46
AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	-60	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO <sup>-</sup>	-71	NCS <sup>-</sup>	-31.0	S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup>	-78
BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-37	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-28.0	O <sup>2-</sup>	-12.0 <sup>a</sup>	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-35.0
BO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	-35	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-34	OAc <sup>-</sup>	-31.5	Se <sup>2-</sup>	-48 <sup>b</sup>
Br <sup>-</sup>	-34.6	F <sup>-</sup>	-9.1	OH <sup>-</sup>	-12.0	SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-44
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-40	HCOO <sup>-</sup>	-17	PO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	-42	SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-51
Cl <sup>-</sup>	-23.4	I <sup>-</sup>	-50.6	PtCl <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	-148	SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-36
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-30.2	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-51	S <sup>2-</sup>	-30	Te <sup>2-</sup>	-70
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-32.0	IO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-51.9	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-38	TeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-63
CN <sup>-</sup>	-13.0	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-10.0	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-40.1	TeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-55
		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-18.9				
Ligand	$\chi_{Di}/(1 \times 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1})$	Ligand	$\chi_{Di}/(1 \times 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1})$	Ligand	$\chi_{Di}/(1 \times 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1})$	Ligand	$\chi_{Di}/(1 \times 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1})$
Acac <sup>-</sup>	-52	Ethylene	-15	NH <sub>3</sub>	-18	Pyrazine	-50
Bipy	-105	Glycinate	-37	Phen	-128	Pyridine	-49
CO	-10	H <sub>2</sub> O	-13	o-PBMA	-194	Salen <sup>2-</sup>	-182
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> <sup>-</sup>	-65	Hyrdazine	-20	Phthalocyanine	-442	Urea	-34
En	-46.5	Malonate	-45	PPh <sub>3</sub>	-167		
Solvent	$\chi_{Di}/(1 \times 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1})$	Solvent	$\chi_{Di}/(1 \times 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1})$	Solvent	$\chi_{Di}/(1 \times 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1})$	Solvent	$\chi_{Di}/(1 \times 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1})$
CCl <sub>4</sub>	-66.8	CH <sub>3</sub> CN	-27.8	CH <sub>3</sub> C(=O)OC(=O)CH <sub>3</sub>	-52.8	Cyclohexane	-68
CHCl <sub>3</sub>	-58.9	1,2-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	-59.6	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	-50.4	Hexane	-74.1
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-46.6	CH <sub>3</sub> COOH	-31.8	CH <sub>3</sub> C(=O)OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-54.1	Triethylamine	-83.3
CH <sub>3</sub> Cl	-32.0	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	-33.7	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	-56.4	Benzonitrile	-65.2
CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	-21.0	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	-38.9	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-55.5	Toluene	-65.6
CH <sub>3</sub> OH	-21.4	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> SH	-44.9	Pentane	-61.5	Isooctane	-99.1
CCl <sub>3</sub> COOH	-73.0	CH <sub>3</sub> C(=O)CH <sub>3</sub>	-33.8	o-Dichlorobenzene	-84.4	Naphthalene	-91.6
CF <sub>3</sub> COOH	-43.3			Benzene	-54.8		

Cation	$\chi_{Dl}/(1 \times 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1})$	Cation	$\chi_{Dl}/(1 \times 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1})$	Cation	$\chi_{Dl}/(1 \times 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1})$
Ag <sup>+</sup>	-28	Ir <sup>4+</sup>	-29	Rh <sup>4+</sup>	-18
Ag <sup>2+</sup>	-24 <sup>a</sup>	Ir <sup>5+</sup>	-20	Ru <sup>3+</sup>	-23
Al <sup>3+</sup>	-2	K <sup>+</sup>	-14.9	Ru <sup>4+</sup>	-18
As <sup>3+</sup>	-9 <sup>a</sup>	La <sup>2+</sup>	-20	S <sup>4+</sup>	-3
As <sup>5+</sup>	-6	Li <sup>+</sup>	-1.0	S <sup>6+</sup>	-1
Au <sup>+</sup>	-40 <sup>a</sup>	Lu <sup>3+</sup>	-17	Sb <sup>3+</sup>	-17 <sup>a</sup>
Au <sup>3+</sup>	-32	Mg <sup>2+</sup>	-5.0	Sb <sup>5+</sup>	-14
B <sup>3+</sup>	-0.2	Mn <sup>2+</sup>	-14	Sc <sup>3+</sup>	-6
Ba <sup>2+</sup>	-26.5	Mn <sup>3+</sup>	-10	Se <sup>4+</sup>	-8
Be <sup>2+</sup>	-0.4	Mn <sup>4+</sup>	-8	Se <sup>6+</sup>	-5
Bi <sup>3+</sup>	-25 <sup>a</sup>	Mn <sup>6+</sup>	-4	Si <sup>4+</sup>	-1
Bi <sup>5+</sup>	-23	Mn <sup>7+</sup>	-3	Sm <sup>2+</sup>	-23
Br <sup>5+</sup>	-6	Mo <sup>2+</sup>	-31	Sm <sup>3+</sup>	-20
C <sup>4+</sup>	-0.1	Mo <sup>3+</sup>	-23	Sn <sup>2+</sup>	-20
Ca <sup>2+</sup>	-10.4	Mo <sup>4+</sup>	-17	Sn <sup>4+</sup>	-16
Cd <sup>2+</sup>	-24	Mo <sup>5+</sup>	-12	Sr <sup>2+</sup>	-19.0
Ce <sup>3+</sup>	-20	Mo <sup>6+</sup>	-7	Ta <sup>5+</sup>	-14
Ce <sup>4+</sup>	-17	N <sup>5+</sup>	-0.1	Tb <sup>3+</sup>	-19
Cl <sup>5+</sup>	-2	NH <sup>4+</sup>	-13.3	Tb <sup>4+</sup>	-17
Co <sup>2+</sup>	-12	Ni(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-52	Te <sup>4+</sup>	-14
Co <sup>3+</sup>	-10	Ni(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-101	Te <sup>6+</sup>	-12
Cr <sup>2+</sup>	-15	Na <sup>+</sup>	-6.8	Th <sup>4+</sup>	-23
Cr <sup>3+</sup>	-11	Nb <sup>5+</sup>	-9	Ti <sup>3+</sup>	-9
Cr <sup>4+</sup>	-8	Nd <sup>3+</sup>	-20	Ti <sup>4+</sup>	-5
Cr <sup>5+</sup>	-5	Ni <sup>2+</sup>	-12	Tl <sup>+</sup>	-35.7
Cr <sup>6+</sup>	-3	Os <sup>2+</sup>	-44	Tl <sup>3+</sup>	-31
Cs <sup>+</sup>	-35.0	Os <sup>3+</sup>	-36	Tm <sup>3+</sup>	-18
Cu <sup>+</sup>	-12	Os <sup>4+</sup>	-29	U <sup>3+</sup>	-46
Cu <sup>2+</sup>	-11	Os <sup>6+</sup>	-18	U <sup>4+</sup>	-35
Dy <sup>3+</sup>	-19	Os <sup>8+</sup>	-11	U <sup>5+</sup>	-26
Er <sup>3+</sup>	-18	P <sup>3+</sup>	-4	U <sup>6+</sup>	-19
Eu <sup>2+</sup>	-22	P <sup>5+</sup>	-1	V <sup>2+</sup>	-15
Eu <sup>3+</sup>	-20	Pb <sup>2+</sup>	-32.0	V <sup>3+</sup>	-10
Fe <sup>2+</sup>	-13	Pb <sup>4+</sup>	-26	V <sup>4+</sup>	-7
Fe <sup>3+</sup>	-10	Pd <sup>2+</sup>	-25	V <sup>5+</sup>	-4
Ga <sup>3+</sup>	-8	Pd <sup>4+</sup>	-18	VO <sup>2+</sup>	-12.5
Ge <sup>4+</sup>	-7	Pm <sup>3+</sup>	-27	W <sup>2+</sup>	-41
Gd <sup>2+</sup>	-20	P <sup>3+</sup>	-20	W <sup>3+</sup>	-36
H <sup>+</sup>	0	P <sup>4+</sup>	-18	W <sup>4+</sup>	-23
Hf <sup>4+</sup>	-16	P <sup>2+</sup>	-40	W <sup>5+</sup>	-19
Hg <sup>2+</sup>	-40.0	P <sup>3+</sup>	-33	W <sup>6+</sup>	-13
Ho <sup>3+</sup>	-19	Pr <sup>4+</sup>	-28	Y <sup>3+</sup>	-12
I <sup>+</sup>	-12	Rb <sup>+</sup>	-22.5	Yb <sup>2+</sup>	-20
I <sup>+</sup>	-10	Re <sup>3+</sup>	-36	Yb <sup>3+</sup>	-18
In <sup>3+</sup>	-19	Re <sup>4+</sup>	-28	Zn <sup>2+</sup>	-15.0
Ir <sup>+</sup>	-50	Re <sup>6+</sup>	-16	Zr <sup>4+</sup>	-10
Ir <sup>2+</sup>	-42	Re <sup>7+</sup>	-12		
Ir <sup>3+</sup>	-35	Rh <sup>3+</sup>	-22		

# Spin και πολλαπλότητα του Spin, Zeeman Effect

Κάθε σώμα/υλικό/μόριο/άτομο που έχει σπιν  $S$ , όταν εισέλθει εντός μαγνητικού πεδίου το spin του λαμβάνει  $2S+1$  πιθανούς προσανατολισμούς.

Το  $e^-$  έχει  $S=1/2$ , συνεπώς εντός μαγνητικού πεδίου έχει  $2 \cdot 1/2 + 1 = 2$  πιθανούς προσανατολισμούς («πάνω και κάτω»). Αυτοί οι **προσανατολισμοί**, ονομάζονται **μικροκαταστάσεις (microstates)** του σπιν,  $m_S$ .

π.χ.  $Ni^{2+}$  (σε οκταεδρική γεωμετρία) έχει ηλεκτρονιακή διαμόρφωση:

$Ni^{2+}: 3d^8$

$2 \text{ σωστ. } e^- \Rightarrow \underline{\underline{S=1}}$

$\left. \begin{array}{c} \uparrow \downarrow \\ d_{z^2} \end{array} \right\} \text{ σωστ. } \left. \begin{array}{c} \uparrow \downarrow \\ d_{x^2-y^2} \end{array} \right\}$

$\uparrow \downarrow$   $\uparrow \downarrow$   $\uparrow \downarrow$

$d_{xy}$   $d_{yz}$   $d_{zx}$

$2S+1 = 2 \cdot 1 + 1 = 3$  πιθανοί προσανατολισμοί του  $S=1$

Αυτοί είναι:  $m_S = +1, m_S = 0, m_S = -1$

Πιο σωστά:  $m_S = +1$  του  $S=1$   
 $m_S = 0$  του  $S=1$   
 $m_S = -1$  του  $S=1$

Απουσία μαγνητικού πεδίου, οι 3 αυτοί προσανατολισμοί έχουν την ίδια ενέργεια.

$N_{l=2l+1} = 3d^0$        $2 \text{ ασπ. } \bar{e} \Rightarrow S=1$

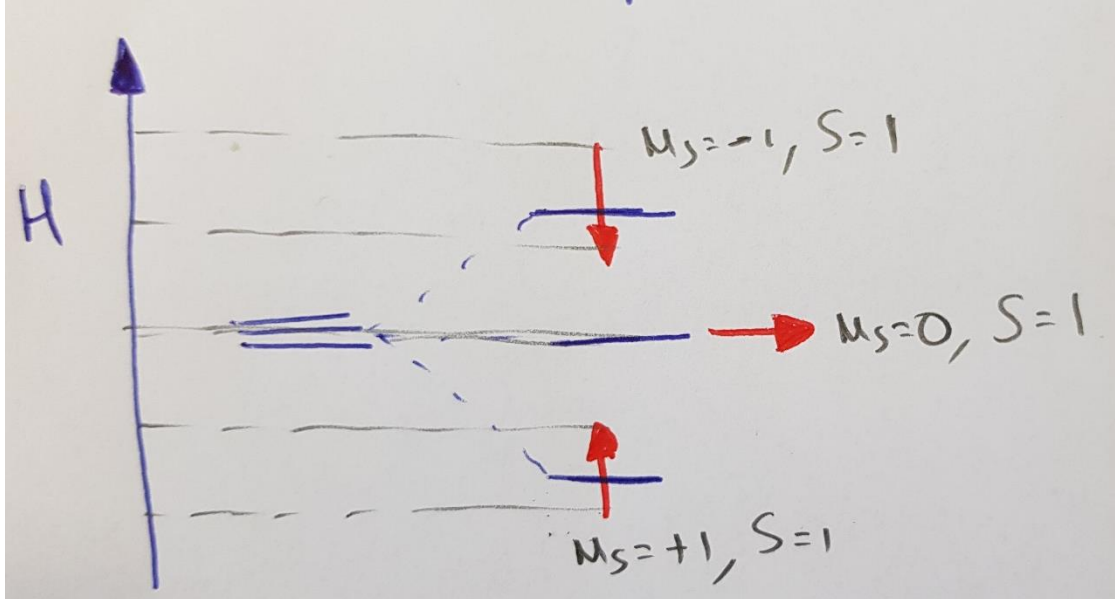
$d_{xy}$      $d_{yz}$      $d_{zx}$        $\left. \begin{matrix} \uparrow \\ \uparrow \end{matrix} \right\} \text{ 30 } \theta_2$

$2S+1 = 2 \cdot 1 + 1 = 3$  πιθανοί προσανατολισμοί του  $S=1$   
 Αυτοί είναι:  $m_s = +1, m_s = 0, m_s = -1$   
 Πιο σωστά:  $m_s = +1$  του  $S=1$   
 $m_s = 0$  του  $S=1$   
 $m_s = -1$  του  $S=1$

**ΠΑΡΟΥΣΙΑ μαγνητικού πεδίου, παρατηρούμε το Zeeman Effect**

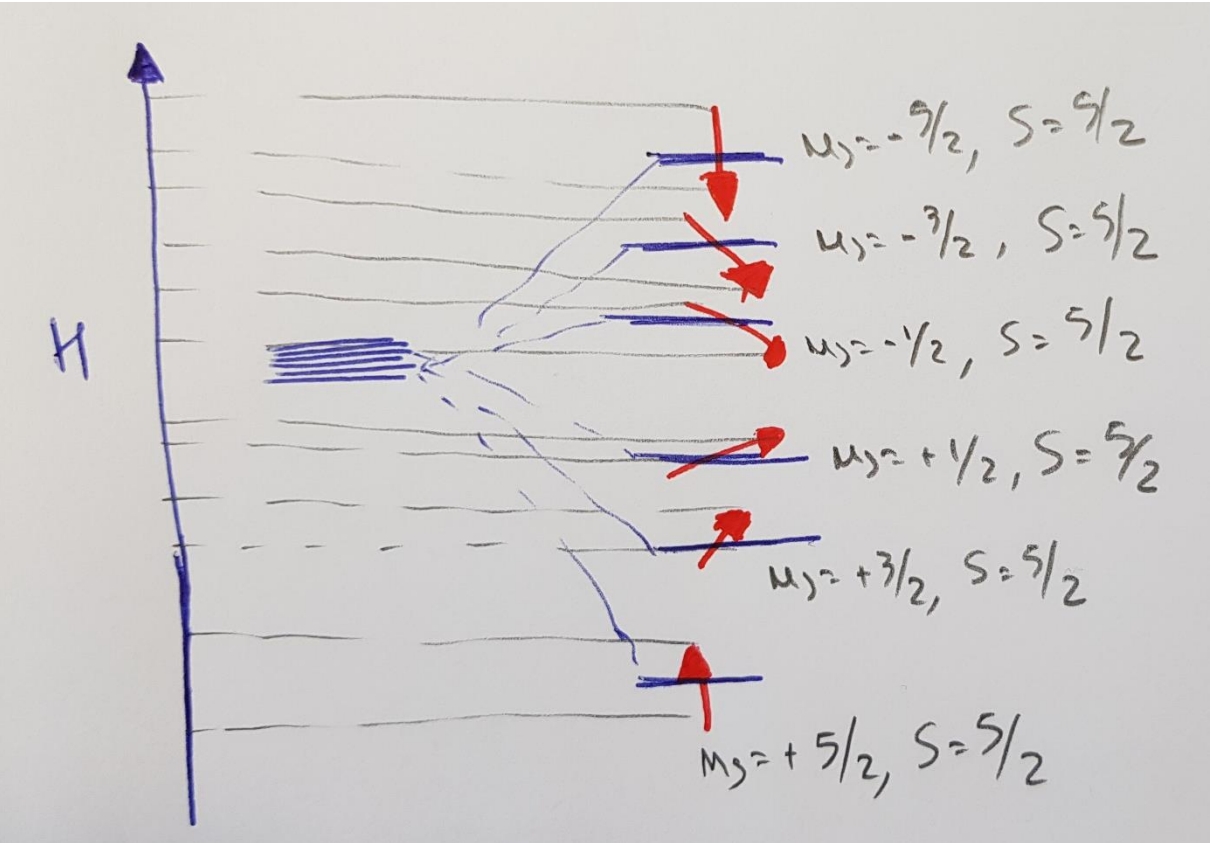
Αν έχουμε τον ανιχνευτή μας στον άξονα Z την  $m_s=0$  του  $S=1$  “δεν τη βλέπουμε”, καθώς η προβολή της στον άξονα Z είναι μηδέν.

**ΠΡΟΣΟΧΗ:** δεν μηδενίζεται το spin, απλώς η ΠΡΟΒΟΛΗ της μικροκατάσταση  $m_s=0$  του  $S=1$  δεν ανιχνεύεται!





Αντίστοιχα, για  $Mn^{2+}$  ( $3d^5$ )  $S= 5/2$  (5 ασύζευκτα ηλεκτρόνια):  $2S+1 = 6$  μικροκαταστάσεις του spin. Εκτός μαγνητικού πεδίου, όλες ενεργειακά εκφυλισμένες...εντός όμως μαγνητικού πεδίου παρατηρούμε 6 διακριτές μικροκαταστάσεις (προσανατολισμούς) του spin.

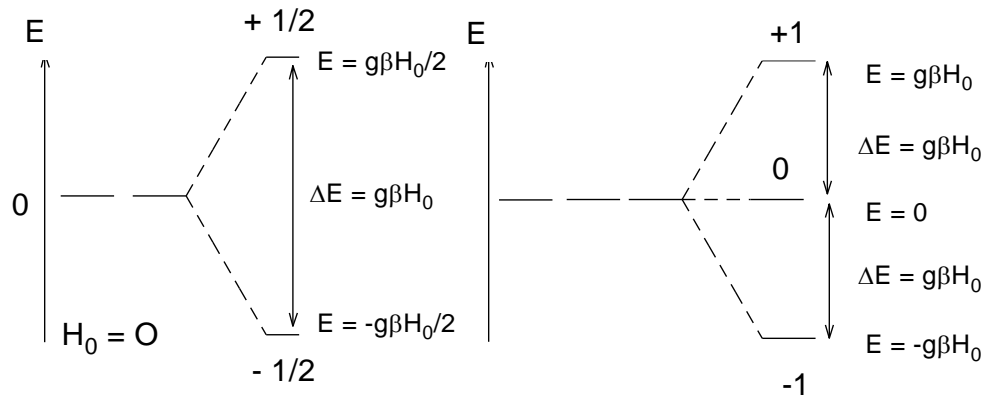


Η Ενέργεια της κάθε μικροκατάστασης δίδεται από τον τύπο:  $E(m_s) = m_s g \beta H_0$   
 $g$ = γυρομαγνητικός λόγος, ή απλά παράγοντας  $g$ .  $g=2.0023$  για ελεύθερο ηλεκτρόνιο  
 $\beta$ = μαγνητόνη του Bohr

## 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, $\pm 1$	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.				

## 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  $\Delta E$  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 μαγνήτισης  $M$  που μετρούμε στη μαγνητοχημεία.

# Ο Νόμος Curie

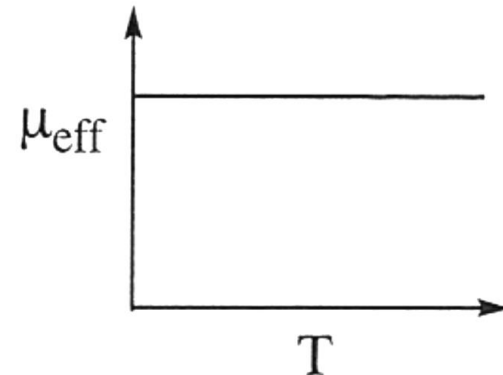
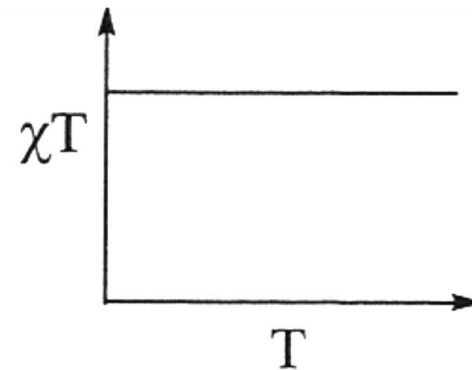
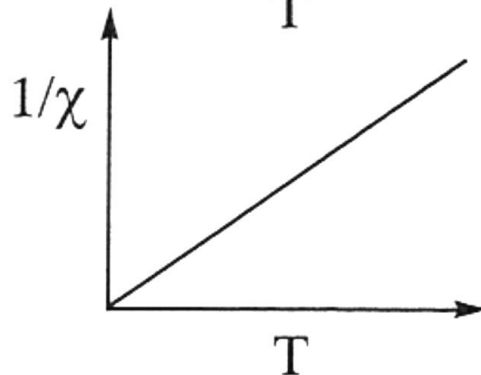
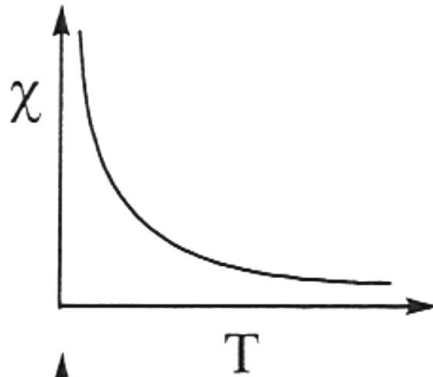
Τα απλά παραμαγνητικά σώματα υπακούν στο νόμο Curie

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

$\chi$  = paramagnetic susceptibility

$T$  = absolute temperature

$C$  = Curie constant



$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{8\chi T}$$

## ΒΑΣΙΚΗ ΕΞΙΣΩΣΗ ΜΑΓΝΗΤΙΣΜΟΥ

Κλασική Μηχανική: όταν ένα σώμα αλληλεπιδρά με μαγνητικό πεδίο, η μαγνήτισή του δίδεται από τον τύπο

$$M = -\frac{dE}{dH}$$

Quantum mechanics: για μόριο με ενεργειακό φάσμα  $E_n$  ( $n=1,2,\dots$ ) παρουσία μαγνητικού πεδίου  $H$ , ορίζουμε για κάθε ενεργειακό επίπεδο τη μικροσκοπική μαγνήτιση  $m_n$  ως

$$\mu_n = -\frac{dE_n}{dH}$$

- The sensitivity of  $M$  to  $H$  is defined as the magnetic susceptibility,  $\chi$ :

$$\chi = \partial M / \partial H$$

- For modest fields (most common),  $\chi$  is independent of  $H$ :

$$\chi = M/H$$

$$\mu_n = -\frac{dE_n}{dH}$$

Η **μακροσκοπική** γραμμομοριακή μαγνήτιση  $M$  λαμβάνεται από το άθροισμα όλων των **μικροσκοπικών** μαγνητίσεων, ακολουθώντας κατανομή Boltzmann

$$M = \frac{N \sum_n \frac{-dE_n}{dH} \exp(-E_n / kT)}{\sum_n \exp(-E_n / kT)}$$

$N$ =Avagadro's number  
 $T$ =absolute temperature  
 $k$ =Boltzmann constant  
(in our system of units  
 $k=0.695039 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

Αυτή είναι η **ΘΕΜΕΛΙΩΔΗΣ ΣΧΕΣΗ** στο Μοριακό μαγνητισμό...**δύσκολα** εφαρμόσιμη, αλλά χωρίς «συμβιβασμούς» και προσεγγίσεις.

Το 1932, ο Van Vleck πρότεινε μια «απλοποιημένη» εξίσωση (δεχόμενος ότι  $H/kT \ll 1$ , δηλαδή το  $H$  δεν είναι πολύ μεγάλο και η  $T$  δεν είναι πολύ μικρή)

### εξίσωση Van Vleck

$$\chi = \frac{N \sum_n [(E_n^{(1)})^2 / kT - 2 E_n^{(2)}] \exp(-E_n^{(0)} / kT)}{\sum_n \exp(-E_n^{(0)} / kT)}$$

$E_n^{(0)}$  η ενέργεια του επιπέδου  $n$  σε μηδενικό πεδίο

$E_n^{(1)}$  και  $E_n^{(2)}$  πρώτη και δεύτερη τάξη Zeeman

## Ο νόμος Curie

...η οποία μετά από κάμψοσες πράξεις γίνεται

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

N = Avagadro's number

g = a constant, the g factor (~2.0023)

$\beta$  = Bohr magneton

T = Absolute Temperature

k = Boltzmann constant

S = spin ground state

*δηλαδή* η γραμμομοριακή μαγνητική επιδεκτικότητα μεταβάλλεται ως μια σταθερά,  $C / T$ ,  
Και η σταθερά αυτή εξαρτάται από το spin της ένωσης (S)

This is the Curie Law, proposed around 100 years ago, from experimental data, before the introduction of quantum mechanics



# Ο Νόμος Curie

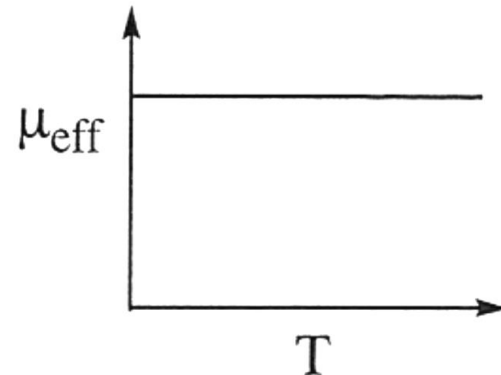
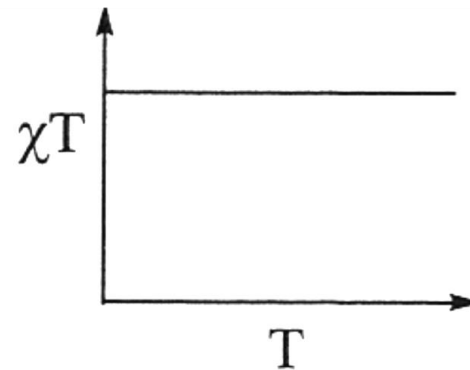
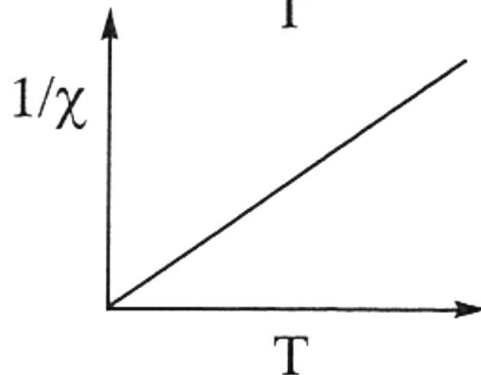
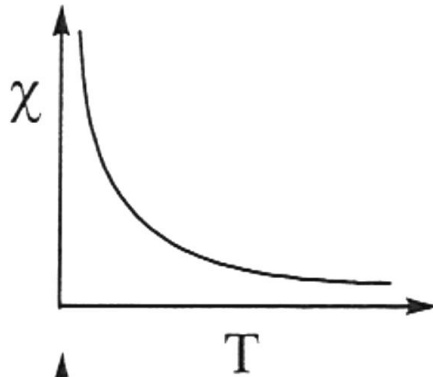
Τα απλά παραμαγνητικά σώματα υπακούν στο νόμο Curie

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

$\chi$  = paramagnetic susceptibility

$T$  = absolute temperature

$C$  = Curie constant



$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{8\chi T}$$

# The Curie Law

Το  $N\beta^2/3k$  είναι ίσο με 0.12505  
(το θεωρούμε πρακτικά 1/8)

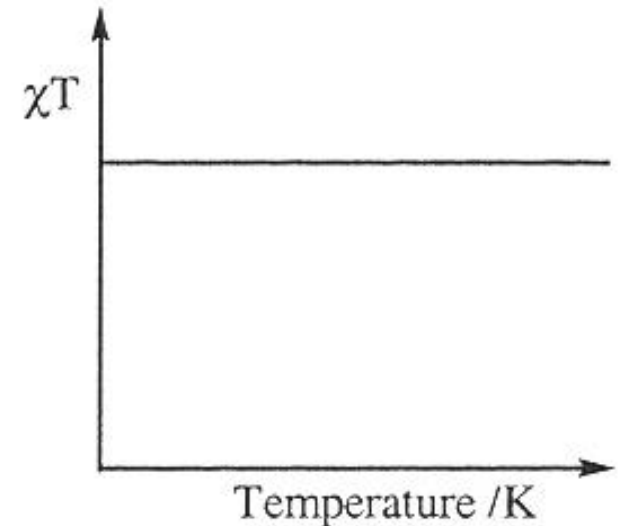
$$\chi T = \frac{g^2}{8} S(S + 1)$$

**ΠΟΛΥ ΣΗΜΑΝΤΙΚΗ ΣΧΕΣΗ...**

$$S = \sum_i s_i$$

$S$	$\chi T / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$
$\frac{1}{2}$	0.375
1	1.000
$\frac{3}{2}$	1.876
2	3.001
$\frac{5}{2}$	4.377

$$g = 2$$



# Curie-Weiss συμπεριφορά

Δεν ακολουθούν όμως **ΟΛΕΣ** οι παραμαγνητικές ενώσεις το νόμο Curie...  
πιο συγκεκριμένα παραμαγνητικές ενώσεις με **2 ή περισσότερα spins** τα  
οποία **επικοινωνούν μεταξύ τους**, παρουσιάζουν σημαντικές αποκλίσεις.

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}$$

$\chi$  = paramagnetic susceptibility

$T$  = absolute temperature

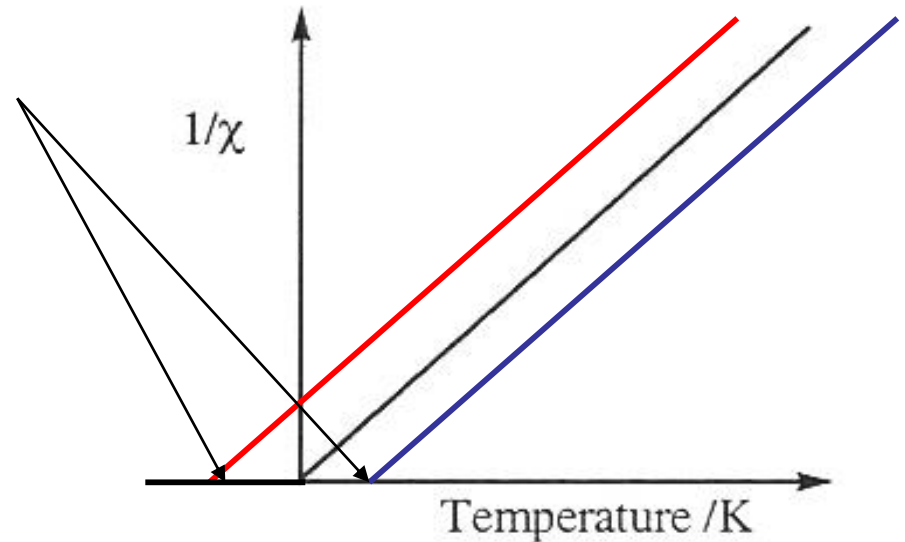
$C$  = Curie constant

$\theta$  = Weiss constant

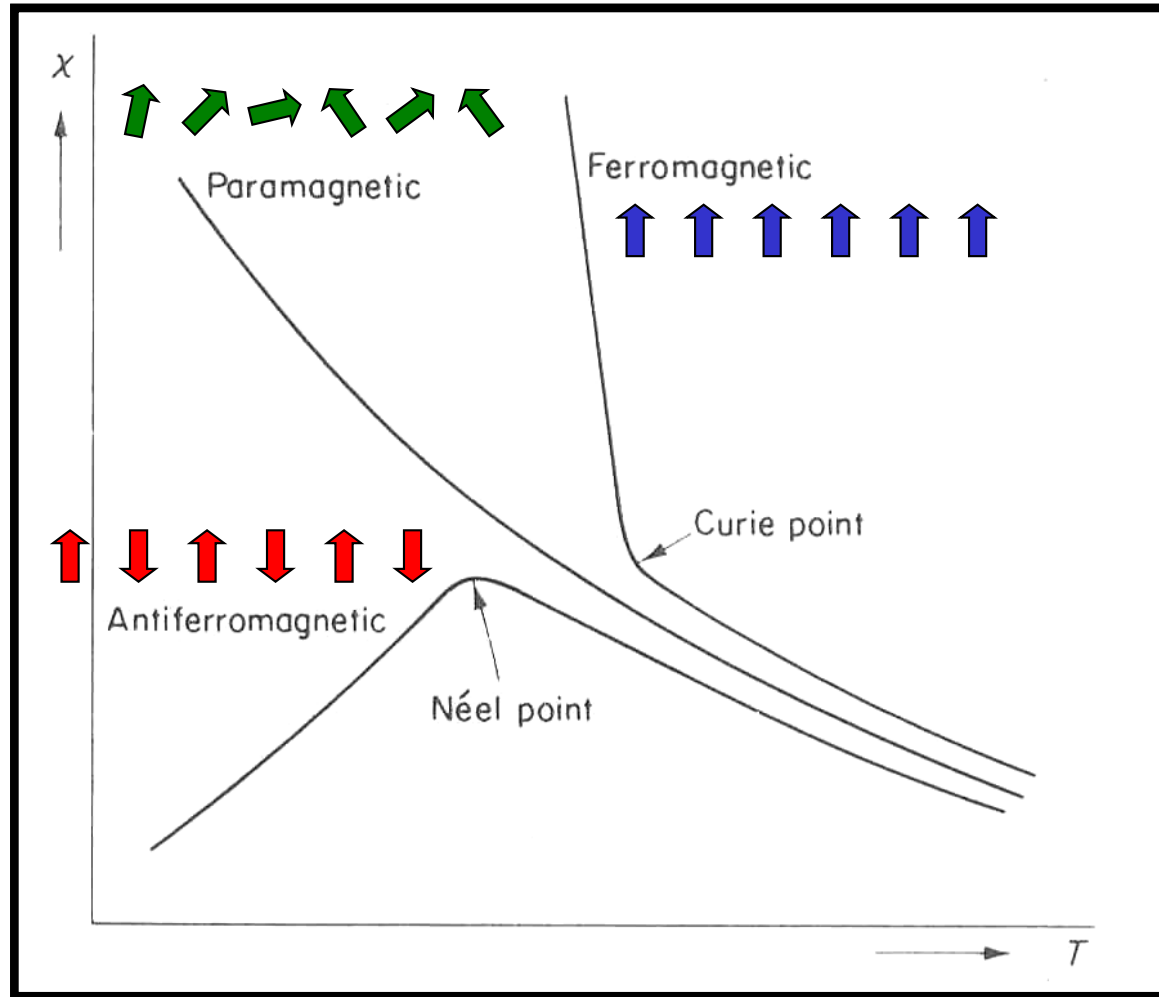
intercept on temperature axis =  $\theta$

$\theta > 0$  for ferromagnets

$\theta < 0$  for antiferromagnets



# $\chi$ vs. $T$ for magnetically dilute and non-dilute compounds



*e.g.* Fe  
 $T_C = 768 \text{ }^\circ\text{C}$

*e.g.*  $\text{CrF}_3$   
 $T_N = -193 \text{ }^\circ\text{C}$

the interaction of ferro- and antiferromagnets with magnetic fields is many orders of magnitude stronger than paramagnets

## Σχετική Βιβλιογραφία

- Mabbs and Machin 'Magnetism and transition metal complexes', 1973
- Kahn 'Molecular Magnetism' 1993
- Carlin 'Magnetochemistry' 1986