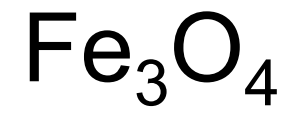


Magnetochemie

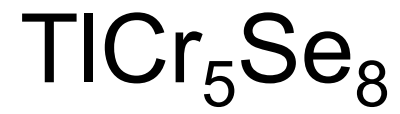
Wozu eigentlich Magnetochemie?



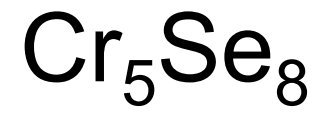
Wozu eigentlich Magnetochemie?



Wozu eigentlich Magnetochemie?



Wozu eigentlich Magnetochemie?



Wozu eigentlich Magnetochemie?



Magnetische Eigenschaften von Materie

Diamagnetismus:

- Tritt in jedem Stoff auf
- Ist auf Änderung des Bahndrehimpulses im Magnetfeld zurückzuführen
- Diamagnetische Stoffe werden aus einem Magnetfeld abgestoßen

Paramagnetismus:

- Tritt nur in den Stoffen auf die ungepaarte Elektronen besitzen (Radikale, Übergangsmetallkationen, Lanthanoidkationen)
- Paramagnetische Stoffe werden von einem Magnetfeld angezogen

Ursachen für Paramagnetismus:

- Spin der Elektronen (Eigendrehimpuls)
- Bahndrehimpuls (Bewegung der Elektronen um den Atomkern)

Basis für die Messung magnetischer Eigenschaften:

Magnetisierung von Materie im Magnetfeld (von para-, dia- und antiferromagnetischen Stoffe geht kein spontanes, magnetisches Feld aus)

Erzeugung magnetischer Felder

Die Feldstärke H ergibt sich zu:

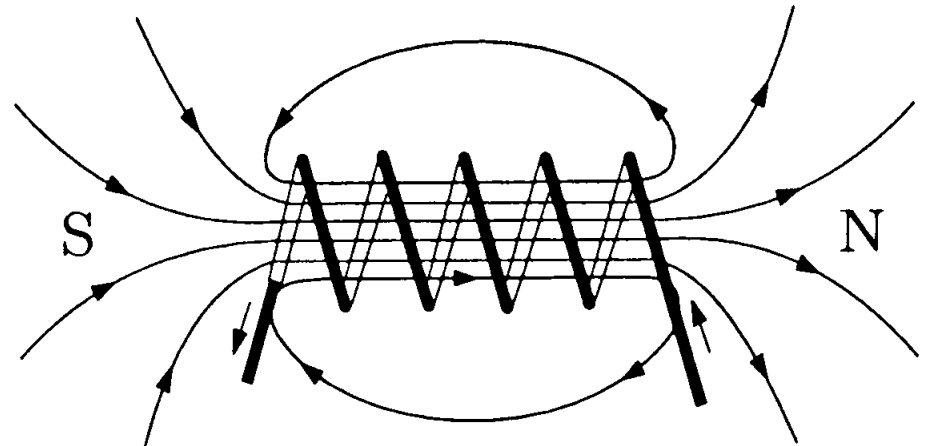
$$|\mathbf{H}| = n \cdot I / L$$

(Einheit von H: A/m)

L = Länge des Drahtes

n = Windungen des Drahtes

I = Stromstärke



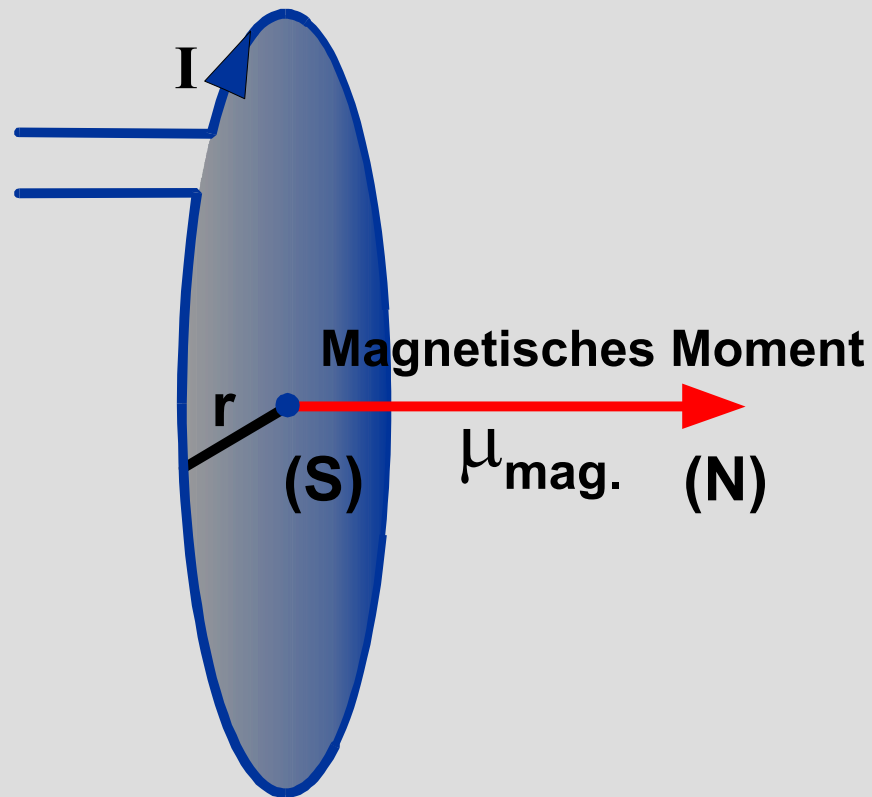
Magnetische Induktion bzw. Kraftflussdichte B im materiefreien Raum (Vakuum) ergibt sich zu:

$$\mathbf{B} = \mu_0 \cdot \mathbf{H}$$

Einheit von B: Tesla = $1 \text{ V} \cdot \text{s} / \text{m}^2 = 1 \text{ Wb} / \text{m}^2$ (Weber)

μ_0 = magnetische Feldkonstante

Entstehung eines magnetischen Dipols



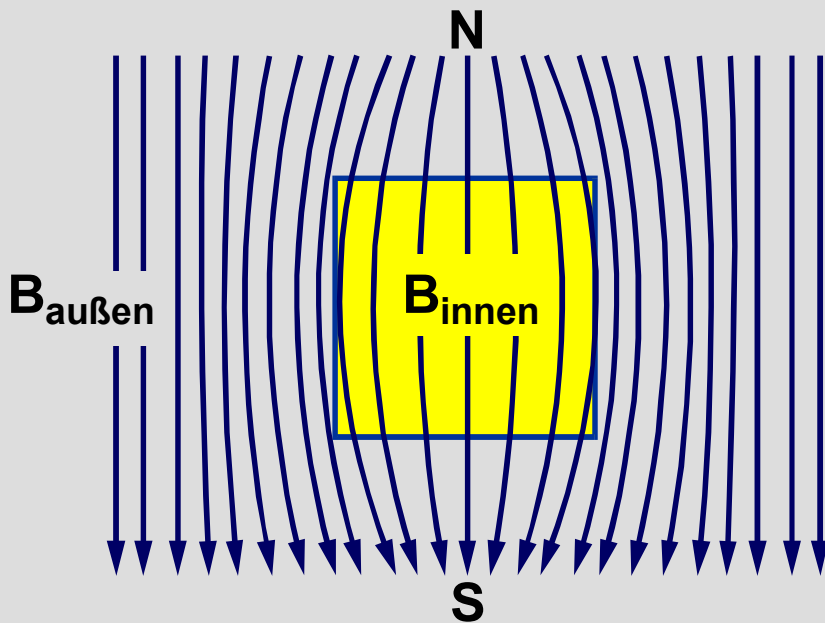
$$\mu_{\text{mag.}} = I \cdot A = I \cdot r^2 \pi \quad [A \cdot m^2]$$

(A = Fläche)

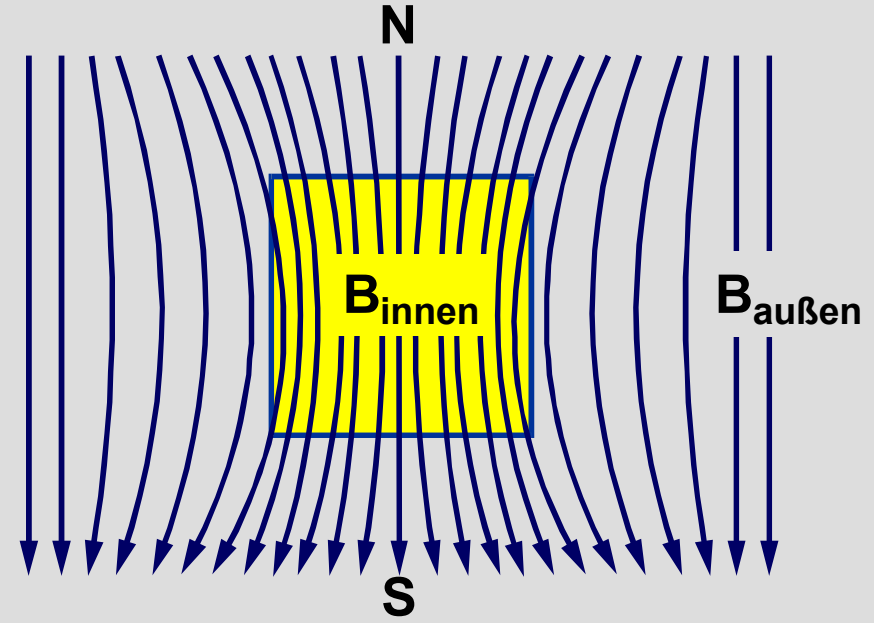
Para- und diamagnetische Stoffe

Materie im Magnetfeld \rightarrow gegenüber Vakuum geänderte Kraftflussdichte B (Probe wird magnetisiert)

Diamagnetischer Stoff



Paramagnetischer Stoff



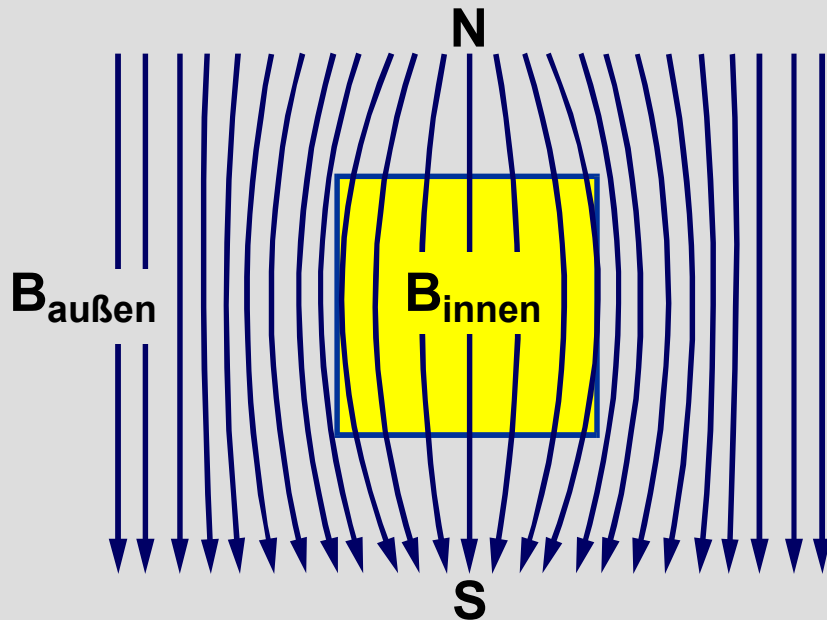
$$B_{\text{innen}} = B_{\text{außen}} + B_{\text{zusätzlich}}$$

$B_{\text{zusätzlich}} < 0$ (Diamagnetische Stoffe)

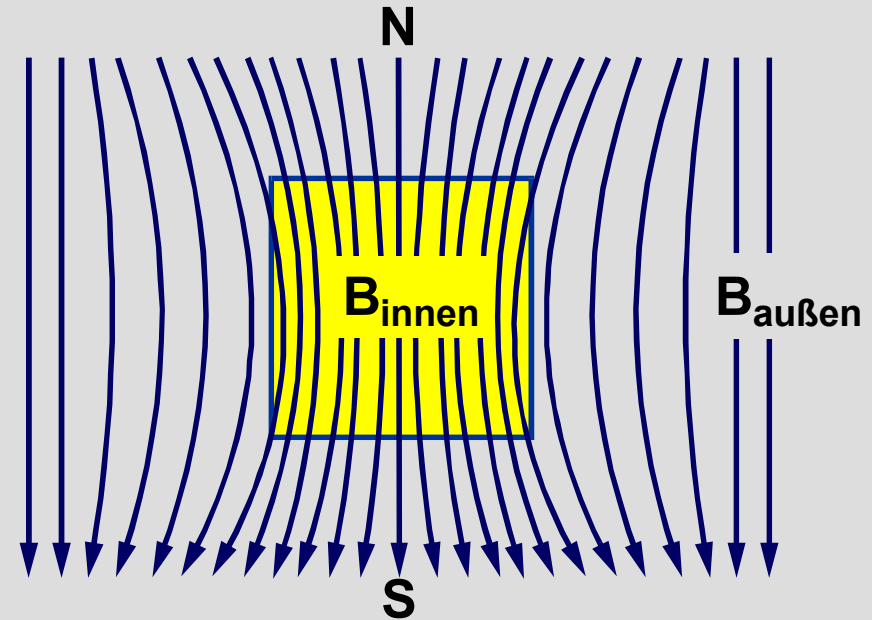
$B_{\text{zusätzlich}} > 0$ (Paramagnetische Stoffe)

Para- und diamagnetische Stoffe

Diamagnetischer Stoff



Paramagnetischer Stoff



$$B_{\text{innen}} = \mu_r \cdot B_{\text{außen}} \quad (\mu_r \cdot \mu_0 \cdot H)$$

μ_r = magnetische Permeabilität
(Durchlässigkeit)

$\mu_r < 1$ (Diamagnetische Stoffe)

$\mu_r > 1$ (Paramagnetische Stoffe)

$$B_{\text{zusätzlich}} = \chi_v \cdot B_{\text{außen}} \quad (\chi_v \cdot \mu_0 \cdot H)$$

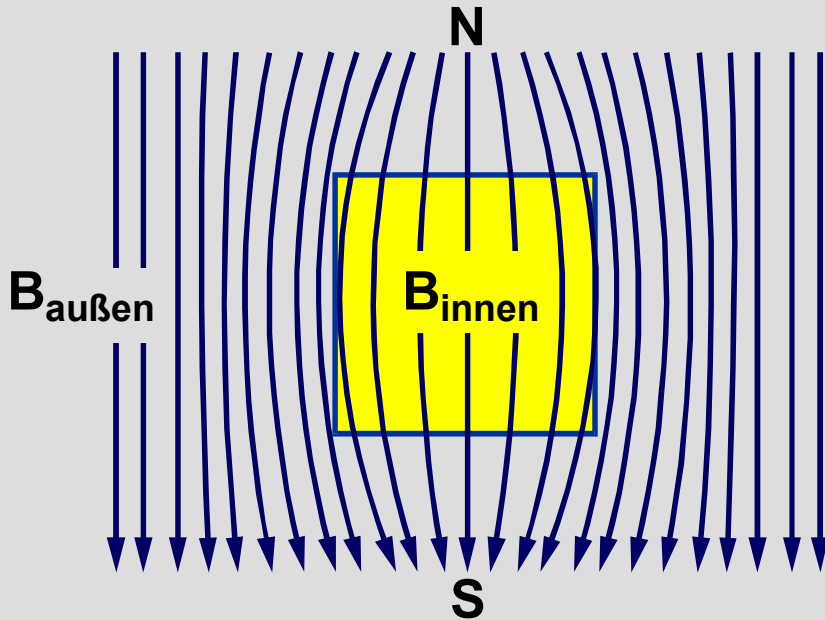
magn. Suszeptibilität
(Aufnahmefähigkeit)

$\chi < 0$ (Diamagnetische Stoffe)

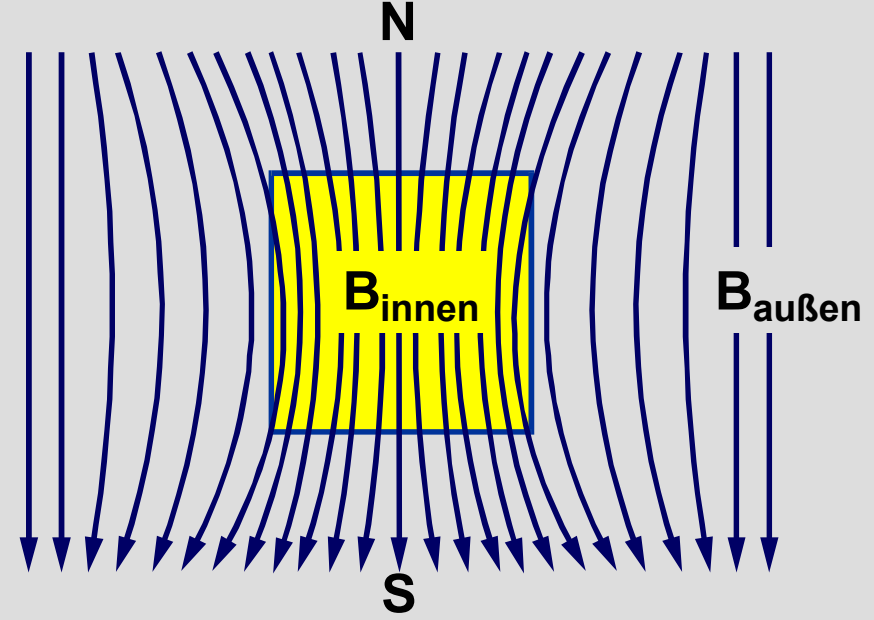
$\chi > 0$ (Paramagnetische Stoffe)

Para- und diamagnetische Stoffe

Diamagnetischer Stoff



Paramagnetischer Stoff



diamagnetische Stoffe:

$$B_{\text{zusätzl.}} < 0,$$

$$B_{\text{innen}} < B_{\text{außen}}$$

$$\mu_r < 1$$

$$\chi_V < 0$$

paramagnetische Stoffe:

$$B_{\text{zusätzl.}} > 0,$$

$$B_{\text{innen}} > B_{\text{außen}}$$

$$\mu_r > 1$$

$$\chi_V > 0$$

ferromagnetische Stoffe

$$\mu_r \gg 1$$

$$\chi_V \gg 0$$

$$\chi_V = \mu_r - 1$$

Volumens susceptibilitäten magnetischer Stoffe

Magnetismus	χ_V	Änderung mit steigender Temperatur
Diamagnetismus	ca. -10^{-6}	keine
Paramagnetismus	$0 - 10^{-2}$	abnehmend*
Ferromagnetismus	$10^{-2} - 10^6$	abnehmend*

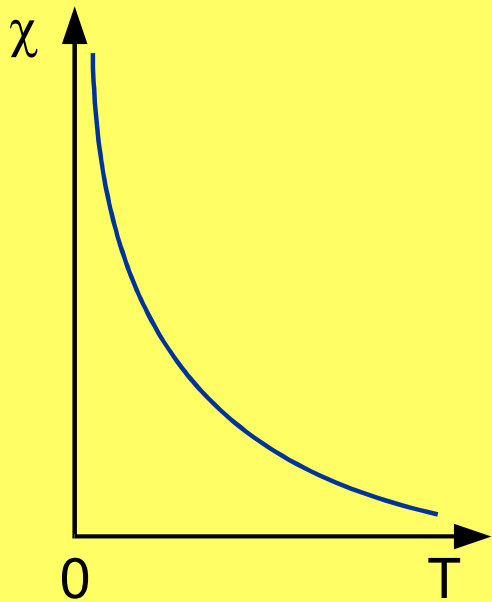
$$\chi_V = M / H$$

Magnetisierung M (magnetisches Moment pro Volumeneinheit)

Feldstärke H (magnetische Feldstärke eines äußeren Magnetfeldes)

* Zunehmende Zerstörung der Spinausrichtung

Temperaturabhängigkeit der param. Suszeptibilität

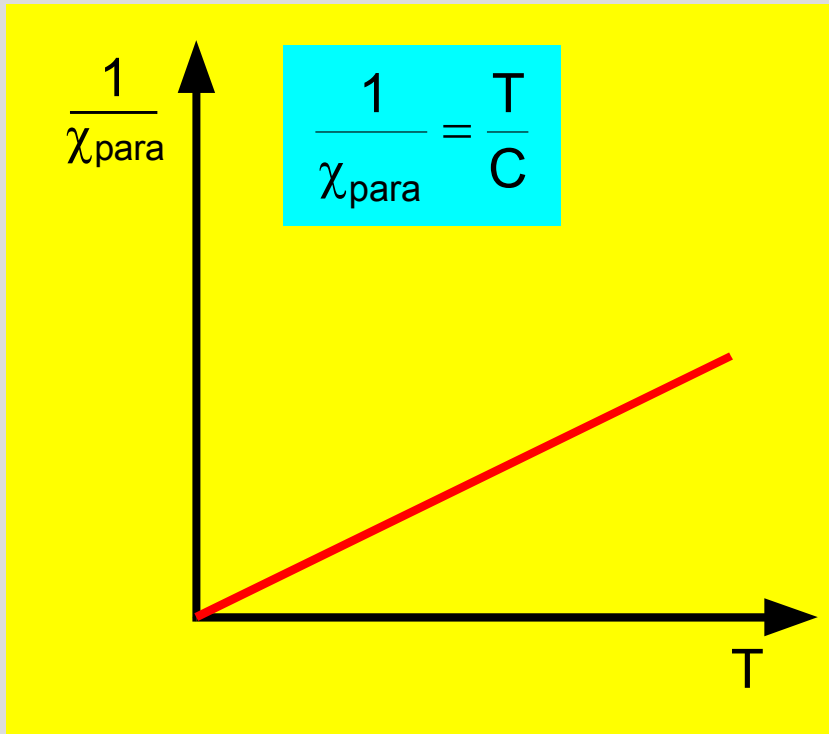


Curie
Paramagnetismus

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

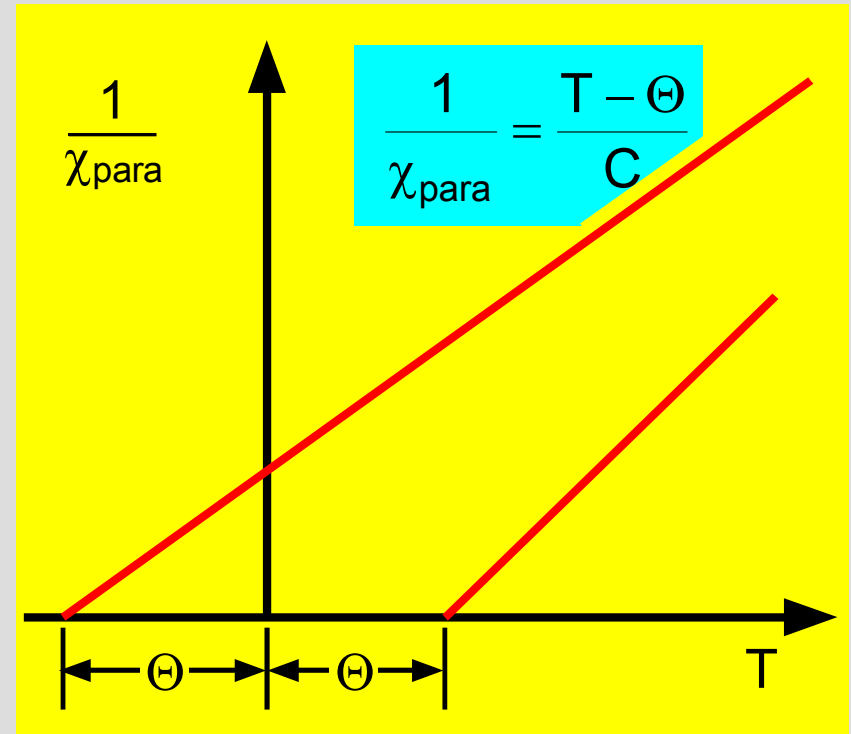
Temperaturabhängigkeit der param. Suszeptibilität

Curie-Gesetz



$$C = \frac{\mu_0 N_A}{3k} \mu_{\text{mag}}^2$$

Curie-Weiss-Gesetz



Θ = Weissche Konstante;
kann positiv oder negativ sein
(Steht für Wechselwirkungen
zwischen Spins)

Curie-Gesetz gilt nur für völlig isolierte Teilchen; μ --> Best. des magn. Moments

Molare Suszeptibilität

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

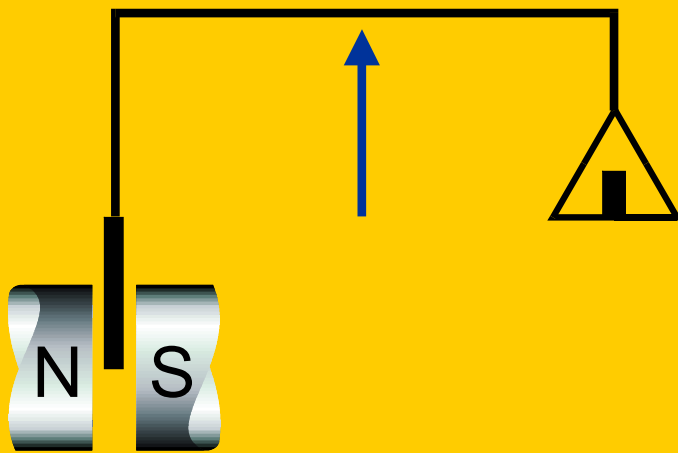
$$\mu_{\text{exp}} = \sqrt{\frac{\chi_{\text{para}} \cdot 3 \cdot k \cdot T}{\mu_0 \cdot N_A}}$$

μ in Einheiten des **Bohrschen Magnetons** μ_B berechnet, wobei k die Boltzmannkonstante ($k = 1.38065812 \cdot 10^{-23}$ J/K), T die absolute Temperatur und N_A die Avogadro'sche Zahl bedeuten.

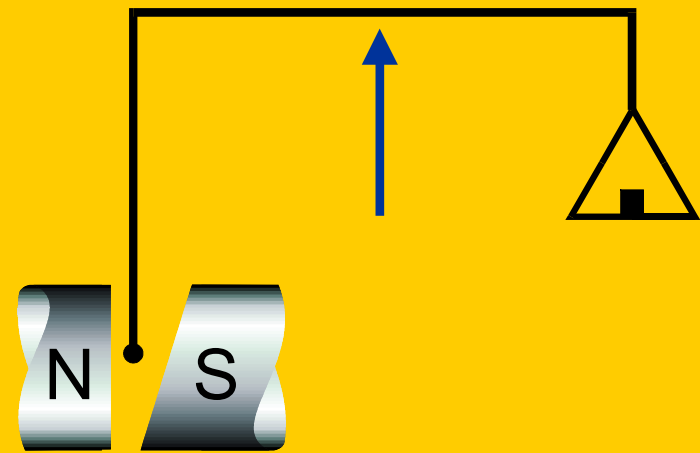
$$\mu_B = 9.27 \cdot 10^{-24} \text{ A m}^2$$

$$\mu_B = e \frac{\hbar}{2m_e}$$

Messung der magnetischen Suszeptibilität: Magnetwaagen



homogenes Magnetfeld
Gouy-Methode
Teil der Probe außerhalb
des Magnetfeldes
Nachteil: Große Probenmengen



inhomogenes Magnetfeld
Faraday-Methode
Vorteil: Kleine Probenmengen

Diamagnetische Stoffe: Probe wird herausgedrückt
Paramagnetische Stoffe: Probe wird hineingezogen

$$C = \frac{\mu_0 N_A}{3k} \mu_{\text{mag}}^2$$

Best. des magn. Moments $\mu \rightarrow$ Best. der Anzahl ungepaarter
Elektronen

Berechnung magnetischer Momente

Elektron besitzt Eigendrehimpuls (Spin)

Quantenzahl = 1/2

Ursache für magnetisches Moment

Spinmoment μ_s beträgt 1.73 BM

$$1 \text{ BM} = \mu_B = e \frac{\hbar}{2m_e}$$

$$\mu_{\text{mag}} = -\frac{e \cdot \hbar}{2 \cdot m_e} \cdot \sqrt{X(X+1)} = -\mu_B \cdot \sqrt{X(X+1)}$$

X ist die Quantenzahl des entsprechenden Drehimpulses

Berechnung unter Berücksichtigung von ausschließlich Spindrehimpuls
in MB

$$\frac{\mu_s}{\mu_B} = g \cdot \sqrt{S(S+1)} \quad \longrightarrow \quad \mu_s = g \cdot \sqrt{S(S+1)}$$

g-Faktor, gyromagnetisches Verhältnis ≈ 2

μ_s = Gesamtspinmoment (effektives magnetisches Moment μ_{eff})

Magnetische Momente 1. Übergangsperiode

$$\mu = \sqrt{4 \cdot S \cdot (S + 1)}$$

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

n = Anzahl ungepaarter Elektronen

n	1	2	3	4	5
μ [μ_B]	1.73	2.83	3.88	4.90	5.92

„spin-only-Werte“

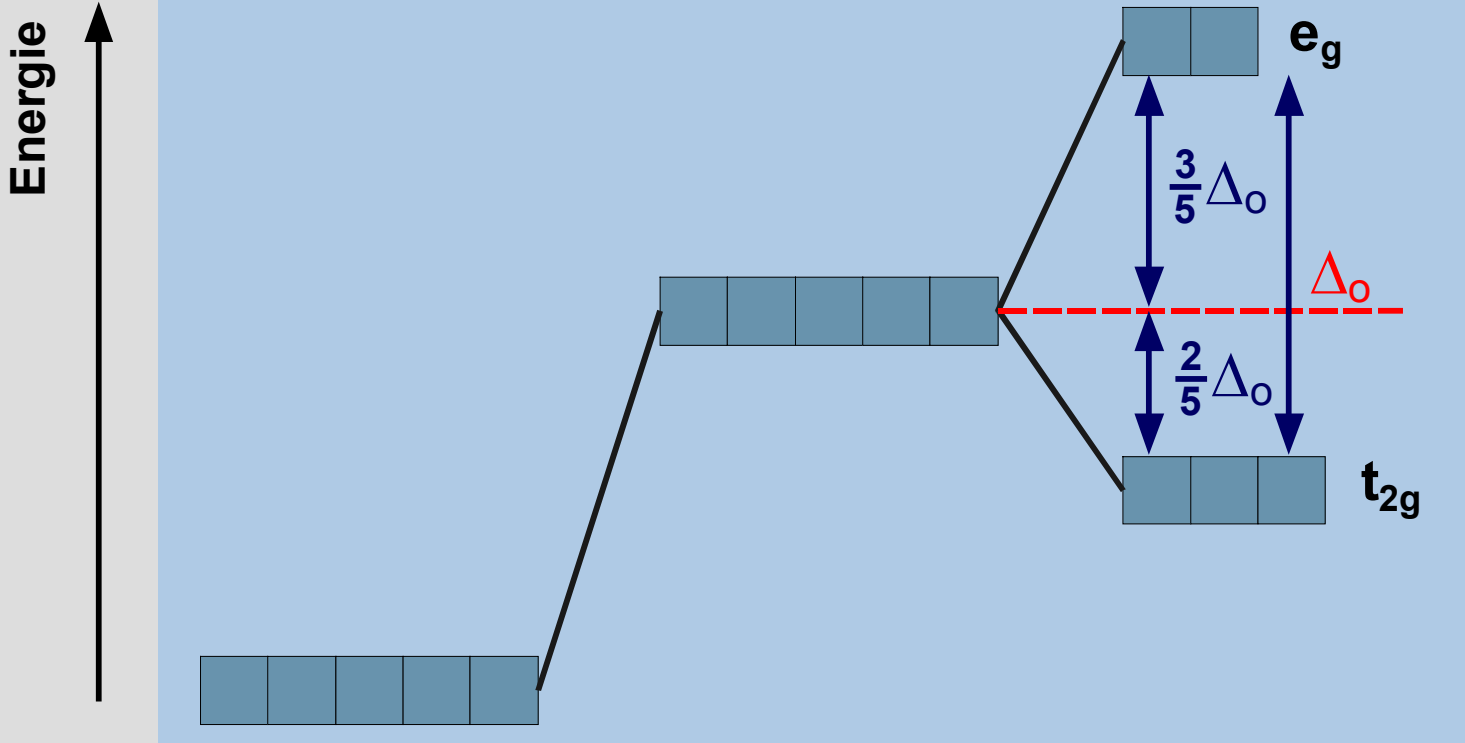
Gesamt-Spinmoment, effektives magnetisches Moment!

Magnetische Momente 1. Übergangsperiode

Ionen	EK	high-spin	n	$\mu_{\text{ber.}}$	$\mu_{\text{exp.}}$
Ca ^{II} Sc ^{III} Ti ^{IV} V ^V Cr ^{VI} Mn ^{VII}	3d ⁰		0	0	0
Sc ^{II} Ti ^{III} V ^{IV} Cr ^V Mn ^{VI}	3d ¹	↑	1	1.73	1.6-1.8
Ti ^{II} , V ^{III} Cr ^{IV} Mn ^V	3d ²	↑ ↑	2	2.83	2.7-3.1
V ^{II} Cr ^{III} Mn ^{IV}	3d ³	↑ ↑ ↑	3	3.87	3.7-4.0
Cr ^{II} Mn ^{III}	3d ⁴	↑ ↑ ↑ ↑	4	4.90	4.7-5.0
Mn ^{II} Fe ^{III}	3d ⁵	↑ ↑ ↑ ↑ ↑	5	5.92	5.6-6.1
Fe ^{II} Co ^{III}	3d ⁶	↑ ↓ ↑ ↑ ↑ ↑	4	4.90	4.3-5.7
Co ^{II} Ni ^{III}	3d ⁷	↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↑ ↑	3	3.87	4.3-5.2
Ni ^{II} Cu ^{III}	3d ⁸	↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↑	2	2.83	2.8-3.9
Cu ^{II}	3d ⁹	↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑	1	1.73	1.7-2.2
Cu ^I Zn ^{II}	3d ¹⁰	↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓	0	0	0

Ionen mit verschiedener Kernladung aber gleicher Elektronenzahl besitzen die gleichen magnetischen Momente (Kosselscher Verschiebungssatz)

Wirkung eines oktaedrischen Kristallfeldes auf die d-Orbitale eines Ions



Freies Ion

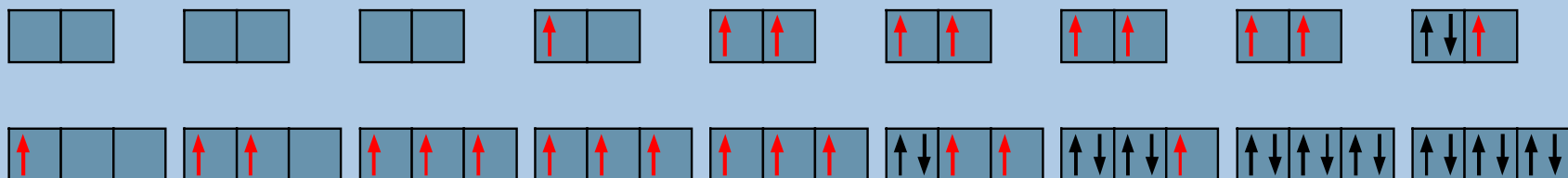
Durchschnittliche
Energie der
d-Orbitale im
Kristallfeld

Aufspaltung der
d-Niveaus im
oktaedrischen
Kristallfeld

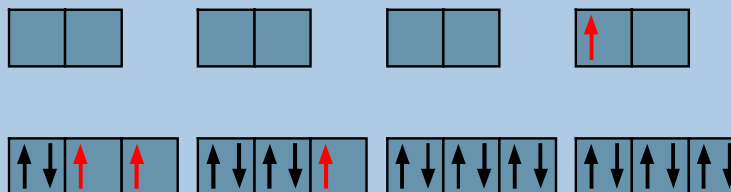
Spin-Paarungsenergie
versus
Kristallfeldaufspaltung

High-spin- und low-spin-Konfiguration im oktaedrischen Komplex

high-spin



low-spin



d^1

d^2

d^3

d^4

d^5

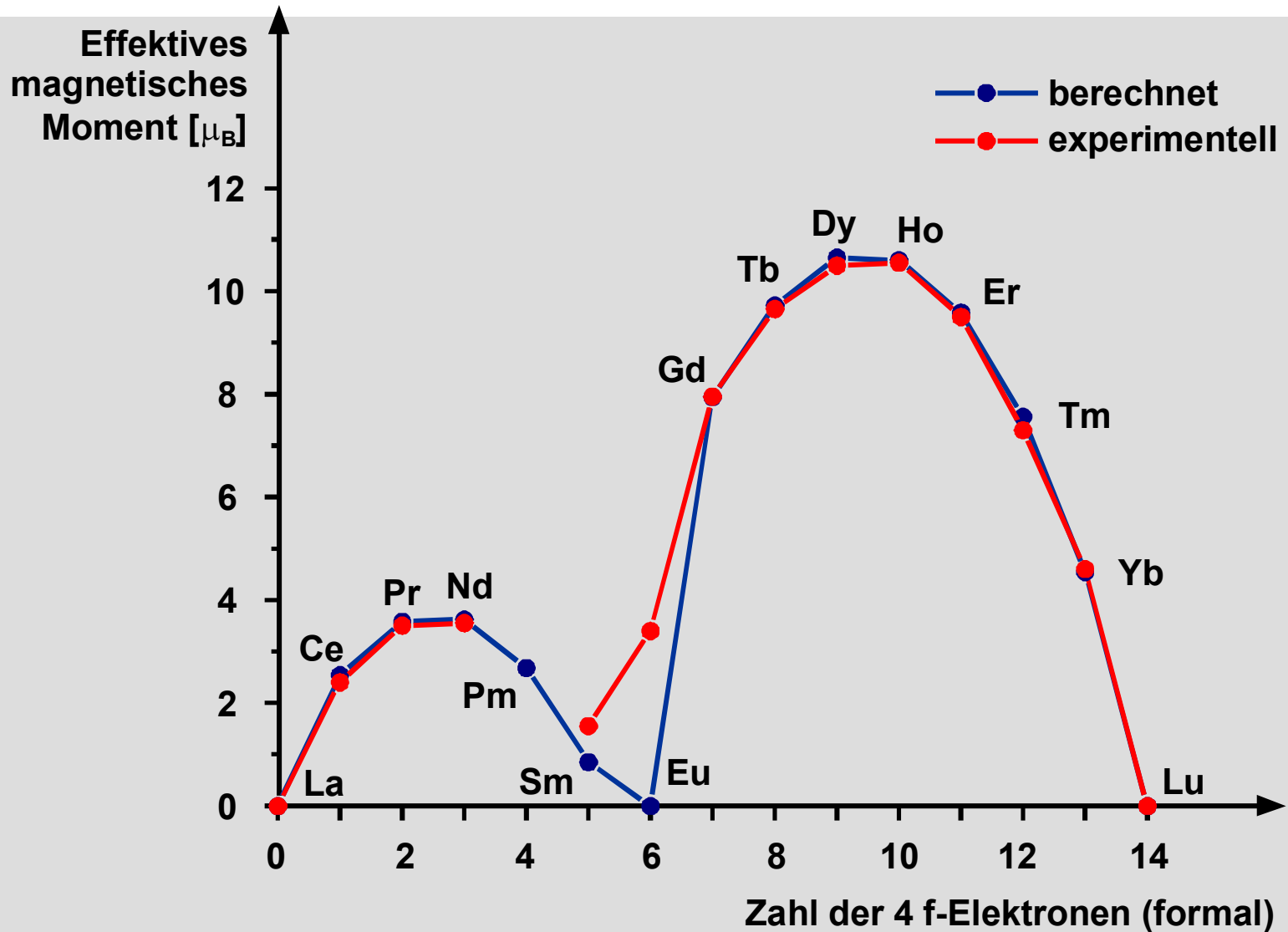
d^6

d^7

d^8

d^9

Magnetische Momente der Lanthanoid-Ionen Ln^{3+}



Elektronenkonfiguration Lanthanoid-Elemente

5d	1	57	La	[Xe]5d¹6s²
4f	1	58	Ce	[Xe]4f¹5d¹6s²
	2	59	Pr	[Xe]4f ³ 6s ²
	3	60	Nd	[Xe]4f ⁴ 6s ²
	4	61	Pm	[Xe]4f ⁵ 6s ²
	5	62	Sm	[Xe]4f ⁶ 6s ²
	6	63	Eu	[Xe]4f ⁷ 6s ²
	7	64	Gd	[Xe]4f⁷5d¹6s²
	8	65	Tb	[Xe]4f ⁹ 6s ²
	9	66	Dy	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²
	10	67	Ho	[Xe]4f ¹¹ 6s ²
	11	68	Er	[Xe]4f ¹² 6s ²
	12	69	Tm	[Xe]4f ¹³ 6s ²
	13	70	Yb	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²

Magnetische Momente dreiwertiger Lanthanoid-Ionen

Gesamtdrehimpuls (Spin-Bahn-Kopplung) muss berücksichtigt werden (f-Elektronen) anderer g-Faktor:

$$\mu_J = g_J \cdot \sqrt{J(J+1)}$$

$$g_J = 1 + \frac{S(S+1) + J(J+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

Termbezeichnungen

n	l	0	1	2	3
	L	0	1	2	3
	Termbezeichnung	S	P	D	F
1		1s			
2		2s	2p		
3		3s	3p	3d	
4		4s	4p	4d	4f

Bei Mehrelektronensystemen ist die Charakterisierung durch den Gesamtbahndrehimpuls L notwendig!

Gesamtspin und Gesamtdrehimpulsquantenzahl

Bei Mehrelektronensystemen muss der Gesamtspin berücksichtigt werden (vektorielle Addition der einzelnen Spinvektoren):

$$\text{Multiplizität: } M = 2S + 1$$

Bahndrehimpuls und Spin koppeln über die mit ihnen verknüpften magnetischen Momente:

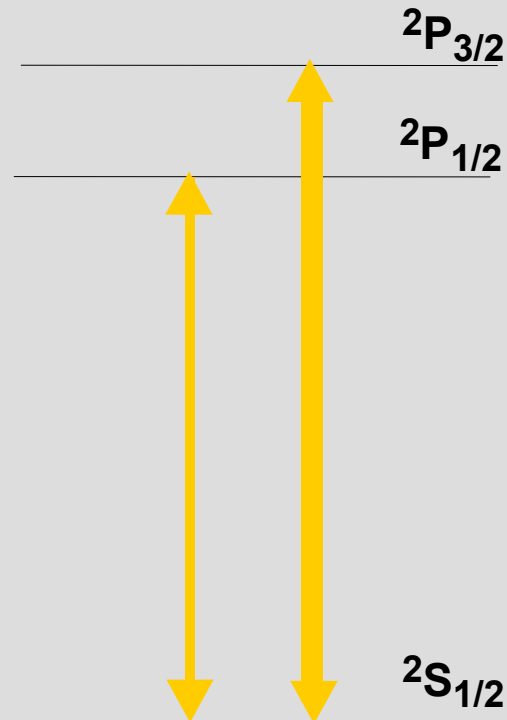
Gesamtdrehimpulsquantenzahl J

$$J = | L \pm S |$$

Zustände des Wasserstoffatoms

n	l	besetzter Einelektronen- nenzustand	Termsymbol (nur Bahndrehimpuls)	Termsymbol mit Multiplizität $M = 2S + 1 = 2$	Termsymbole mit Spin-Bahn-Kopplung	
					$j = l - 1/2 $	$j = l + 1/2 $
1	0	1s	S	2S	$^2S_{1/2}$	$^2S_{1/2}$
2	0	2s	S	2S	$^2S_{1/2}$	$^2S_{1/2}$
	1	2p	P	2P	$^2P_{1/2}$	$^2P_{3/2}$
3	0	3s	S	2S	$^2S_{1/2}$	$^2S_{1/2}$
	1	3p	P	2P	$^2P_{1/2}$	$^2P_{3/2}$
	2	3d	D	2D	$^2D_{3/2}$	$^2D_{5/2}$
4	0	4s	S	2S	$^2S_{1/2}$	$^2S_{1/2}$
	1	4p	P	2P	$^2P_{1/2}$	$^2P_{3/2}$
	2	4d	D	2D	$^2D_{3/2}$	$^2D_{5/2}$
	3	4f	F	2F	$^2F_{5/2}$	$^2F_{7/2}$

Termschema für Alkali-Atome



$$l = 0 \Rightarrow S ; s = \frac{1}{2} \Rightarrow M = 2 ; j = |l \pm s| = |0 \pm \frac{1}{2}| \Rightarrow j = \frac{1}{2}$$

$$l = 1 \Rightarrow P ; s = \frac{1}{2} \Rightarrow M = 2 ; j = |l \pm s| = |1 \pm \frac{1}{2}| \begin{cases} \nearrow j = \frac{3}{2} \\ \searrow j = \frac{1}{2} \end{cases}$$

Termschema für Lanthanoid-Ionen

Einelektronensystem:

$$l = 1 \Rightarrow P ; s = \frac{1}{2} \Rightarrow M = 2 ; j = |l \pm s| = |1 \pm \frac{1}{2}| \begin{array}{l} \nearrow j = \frac{3}{2} \\ \searrow j = \frac{1}{2} \end{array}$$

Mehrelektronensystem (Ce^{3+} , $4f^1$):

$$L = 3 \Rightarrow F ; S = \frac{1}{2} \Rightarrow M = 2 ; J = |L \pm S| = |3 \pm \frac{1}{2}| \begin{array}{l} \nearrow J = \frac{7}{2} \\ \searrow J = \frac{5}{2} \end{array}$$

(Dy^{3+} , $4f^9$):

$$L = 5 \Rightarrow H ; S = \frac{5}{2} \Rightarrow M = 6 ; J = |L \pm S| = |5 \pm \frac{5}{2}| \begin{array}{l} \nearrow J = \frac{5}{2} \\ \searrow J = \frac{15}{2} \end{array}$$

weniger als halbbesetzt $|L - S|$, Halbbesetzung $|L = 0|$, mehr als halbbesetzt $|L + S|$

Hundsche Regeln

1. Der Zustand mit der größten Multiplizität ($M = 2S+1$) hat die niedrigste Energie
2. Von Zuständen gleicher Multiplizität hat derjenige mit der größten Quantenzahl L die niedrigere Energie
3. Bei weniger als halb gefüllten Unterschalen liegen Terme mit kleinerem J bei tieferer Energie, bei mehr als halb gefüllten Unterschalen solche mit größerem J

Kooperative Phänomene

Neben Diamagnetismus und Paramagnetismus können in Feststoffen Spin-Spin-Wechselwirkungen auftreten ---> magnetische Ordnungszustände

Treten meist bei tiefen Temperaturen auf (Überwinden der thermischen Energie kT)

Magnetische Momente bilden ein- bis dreidimensionale Spinstruktur

Muss nicht konsistent mit Kristallstruktur sein

Ursache: Wechselwirkung zwischen benachbarten Atomen

a) Direkter Austausch

b) Superaustausch (Vermittlung über diamagnetische Liganden)

Ferromagnetismus:

Parallele Ausrichtung der Spins





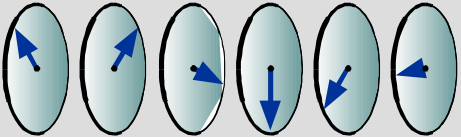
Antiferromagnetismus:

Antiparallele Ausrichtung der Spins

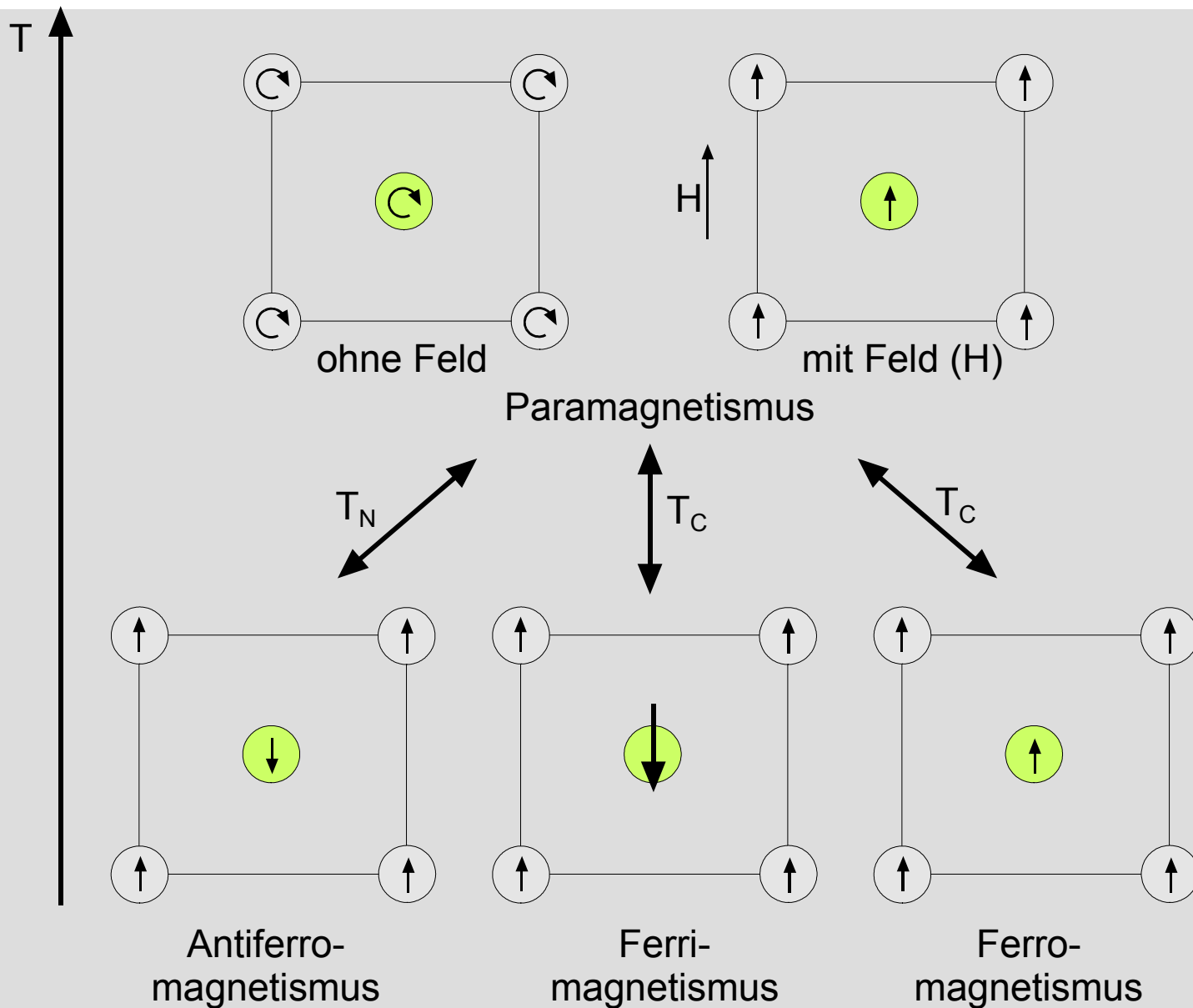
Ferrimagnetismus:

Ungleiche Größe oder Zahl antiparalleler magnetischer Momente

Beispiele verschiedenartiger Spinorientierungen

Spinorientierung		Beispiele
	ferromagnetisch	Fe, Co, Ni, Tb, Dy, Gd, CrO ₂
	antiferromagnetisch	MnO, CoO, NiO, FeF ₂ , MnF ₂
	ferrimagnetisch	Ferrite, Granate
	verkantet	FeF ₃ , FeBO ₃ (schwache Ferromagnetika)
	spiralförmig (nur ein Beispiel für spiralförmige Spinstrukturen)	Lanthanoide

Projektion von Elementarzellen und ihrer Spinstrukturen

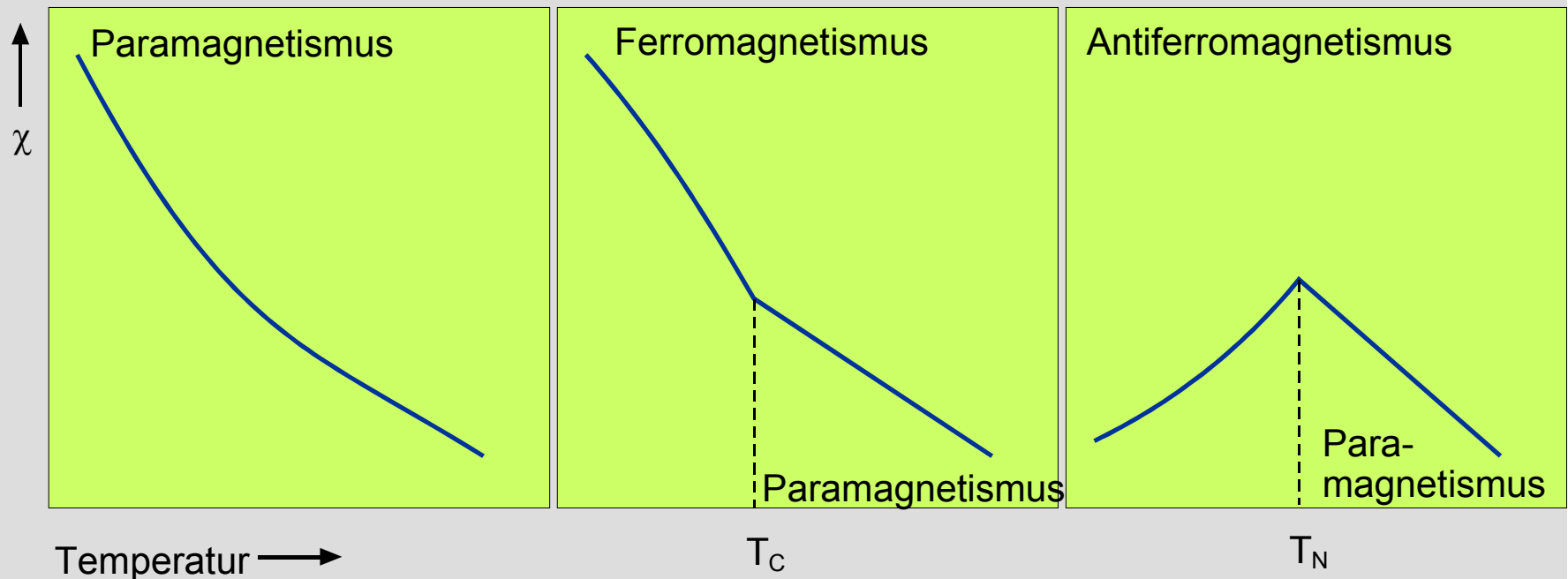


Temperaturabhängigkeit der mag. Suszeptibilität

Paramagnetismus: Suszept. nimmt mit fallendem T zu.

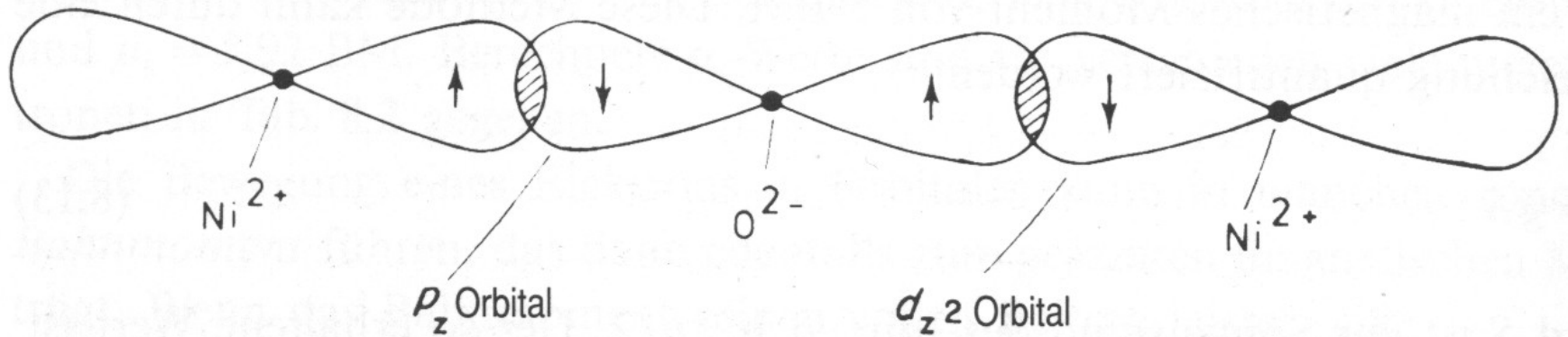
Ferromagnetismus: Suszept. nimmt mit fallendem T erst wenig, unterhalb von T_C (Curie-Temp.) drastisch zu

Antiferromagnetismus: Suszept. Nimmt mit fallendem T zu, oberhalb von T_N (Néel-Temp.) ab



Oberhalb Übergangstemp.: Paramagnetisch (Best. der Anzahl ungepaarter Elektronen durch Messung bei möglichst hohen Temp.)

Magnetische Kopplungsmechanismen: Superaustausch



Ursache für Austauschwechselwirkungen noch nicht geklärt

Beispiel: Antiferromagnetismus in NiO

p-Orbital von O enthält zwei antiparallel gekoppelte Elektronen

Wenn Ni-O-Abstand best. Wert unterschreitet koppelt Ni mit O

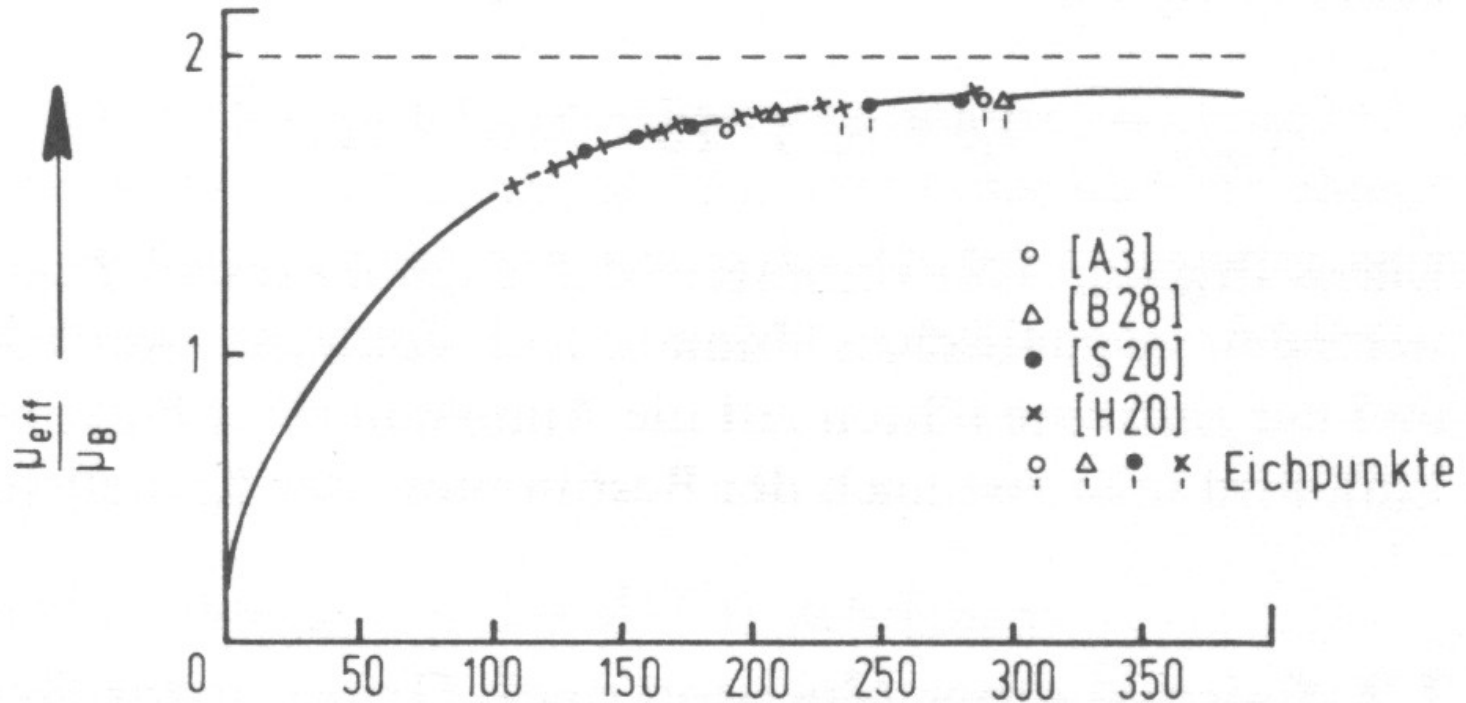
Führt zu antiferromagnetischer Spinkopplung

Andere Kopplungsmechanismen:

Direkter Austausch (Zwischen zwei Metallkationen)

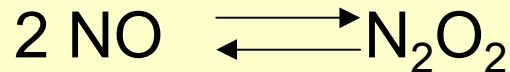
Praktisches Beispiel: Magnetisches Verhalten von Stickstoffmonoxid

Curie- und Curie-Weiss-Gesetz nicht gültig.
Bei tiefen Temp. wird ein zu kleines μ_{eff} erhalten.



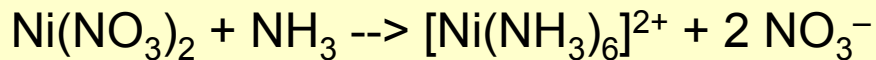
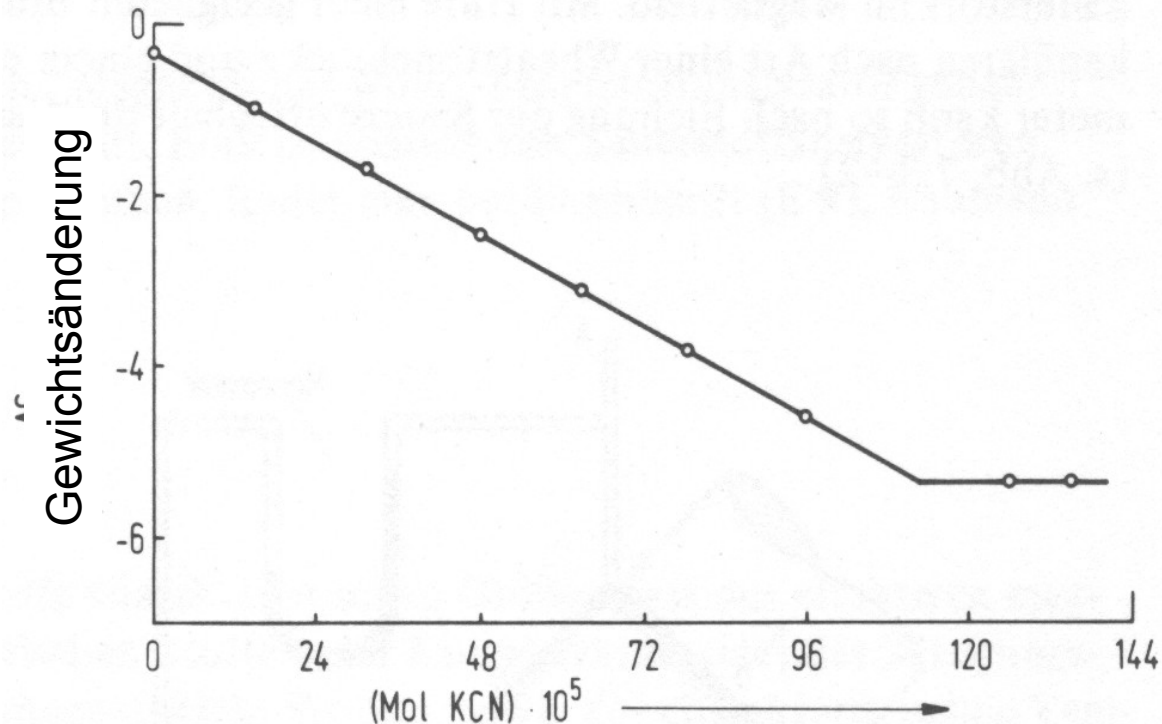
$\frac{T}{\text{oK}}$ →

Warum?

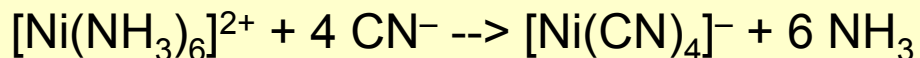


Praktisches Beispiel: Magnetische Titration

Titration von $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ in NH_3 mit KCN-Lösung



oktaedrischer Komplex high-spin d^8 \rightarrow 2 ungepaarte Elektronen $\mu_{\text{eff}} = 2.83$



tetragonal-planarer Komplex low-spin d^8 \rightarrow 0 ungepaarte Elektronen $\mu_{\text{eff}} = 0$

Aufspaltung der d-Zustände eines Zentralions

oktaedrischer Komplex \rightarrow quadratisch-planarer Komplex

