

La

Ce

Pr

Nd

Pm*

Sm

Eu

Gd

Tb

Dy

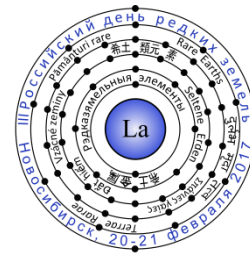
Ho

Er

Tm

Yb

Lu



ВВЕДЕНИЕ В МАГНЕТОХИМИЮ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ

Артем Богомяков

ФГБУН Институт «Международный Томографический центр» СО РАН
Новосибирск

La

Ce

Pr

Nd

Pm*

Sm

Eu

Gd

Tb

Dy

Ho

Er

Tm

Yb

Lu

Магнетохимия

- раздел химии, изучающий магнитные свойства веществ, а также их связь со строением молекул

- термин «**магнетохимия**» используется как краткий аналог выражения «исследование химических соединений магнитными методами»

La

Ce

Pr

Nd

Pm*

Sm

Eu

Gd

Tb

Dy

Ho

Er

Tm

Yb

Lu

Вещество в магнитном поле

Внутри образца создаются дополнительные магнитные поля. В результате, магнитное поле внутри образца определяется выражением:

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{I}$$

- вектор индукции магнитного поля внутри образца

\vec{H} - вектор напряженности внешнего магнитного поля

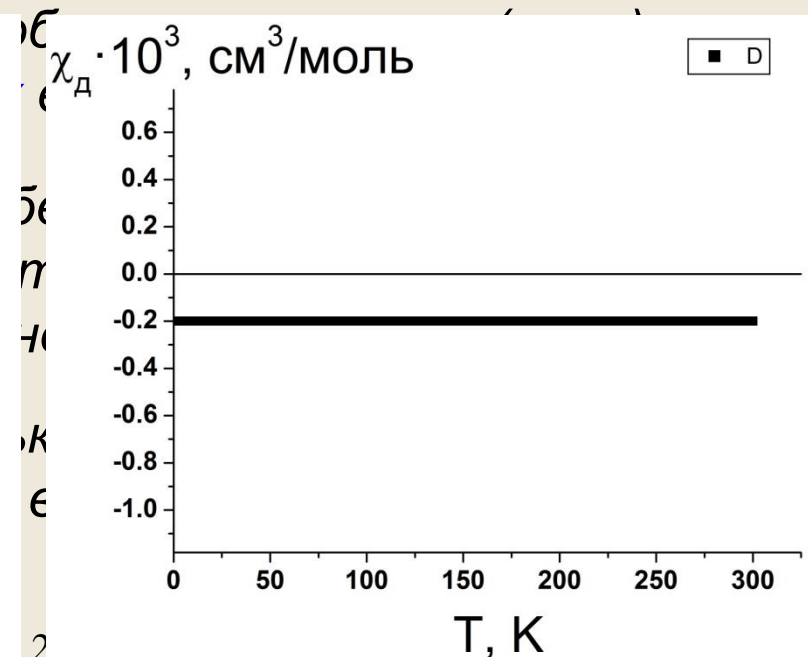
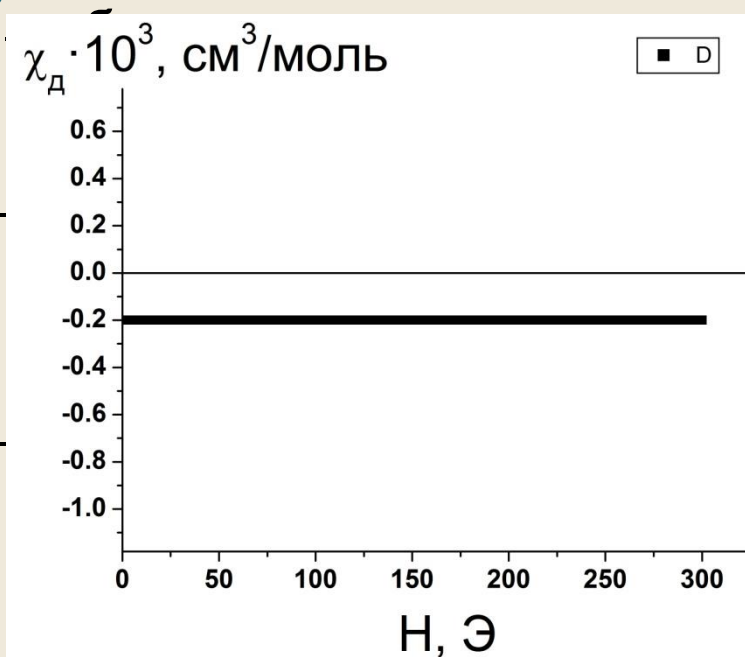
\vec{I} - намагниченность единицы объема вещества

$$I = \chi H$$

Магнитная восприимчивость (χ) - количественная мера отклика вещества на внешнее магнитное поле

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{I} = \vec{H} + 4\pi\chi\vec{H}$$

$$\chi = \chi_{dia} + \chi_{para}$$



$$\chi_d = -\frac{NZe^2}{6mc^2} \sum \langle r_i^2 \rangle$$

$$\chi_{dia} \sim -10^{-4} \dots -10^{-3} \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{моль}$$

La

Ce

Pr

Nd

Pm*

Sm

Eu

Gd

Tb

Dy

Ho

Er

Tm

Yb

Lu

$$\chi = \chi_{dia} + \chi_{para}$$

– обусловлена наличием **постоянного магнитного момента**, который при приложении внешнего магнитного поля ориентируется вдоль направления поля.

Постоянный магнитный момент может быть обусловлен:

S -- **неспаренными** электронами, собственный магнитный момент (спин) которых ничем не уравновешен

L -- **Орбитальным моментом электрона**. Магнитное поле возникающее при движении электрона вокруг ядра

I -- **Ядерным спином**. Некоторые ядра обладают ненулевым спином, который создаёт магнитное поле.

La

Ce

Pr

Nd

Pm*

Sm

Eu

Gd

Tb

Dy

Ho

Er

Tm

Yb

Lu

Особенности лантаноидов

В случае 4f-ионов (элементы РЗМ) наличие сильной спин-орбитальной связи приводит к тому, что «хорошим» квантовым числом является полный момент количества движения

$$J = L + S$$

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

La

Ce

Pr

Nd

Pm*

Sm

Eu

Gd

Tb

Dy

Ho

Er

Tm

Yb

Lu

$$\chi = \chi_{dia} + \chi_{para}$$

– Парамагнетизм возникает вследствие изменения энергии уровней атома при помещении его в магнитное поле .

Основное уравнение магнетохимии – это формула Ван Флека, которая дает общее выражение для молярной магнитной восприимчивости:

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

$E_n^{(i)}$ - коэффициенты разложения энергии n -го уровня по степеням внешнего поля

$$E_n = E_n^0 + E_n^{(1)} H + E_n^{(2)} H^2 + \dots$$

La

Ce

Pr

Nd

Pm*

Sm

Eu

Gd

Tb

Dy

Ho

Er

Tm

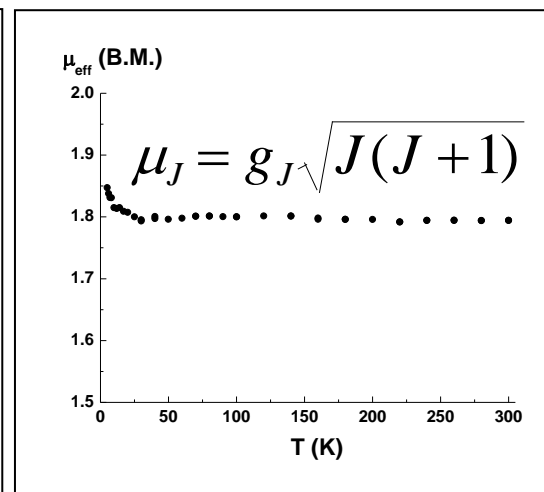
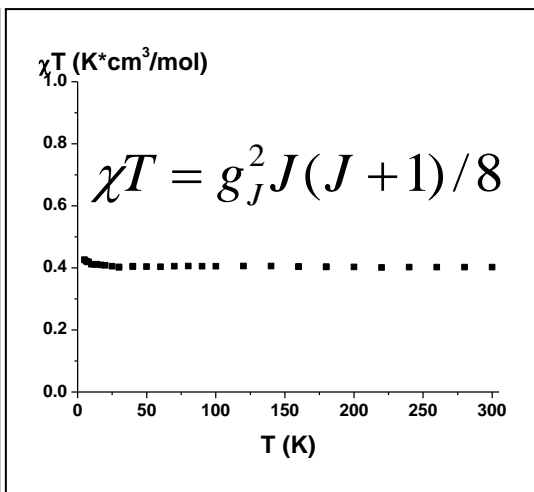
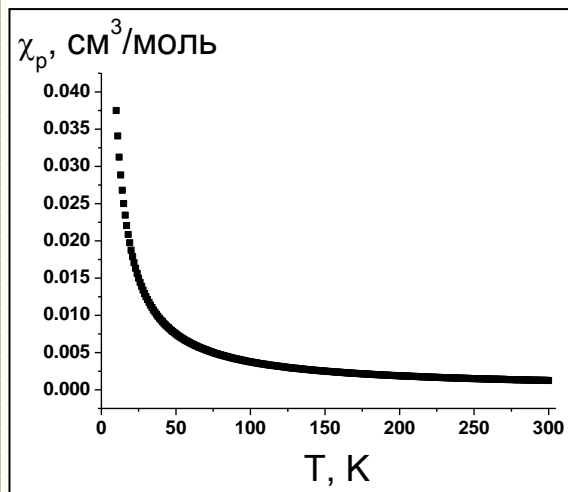
Yb

Lu

Уравнение Ван Флека

Если имеется только один энергетический уровень с J , тогда

$$\chi = \frac{N \sum_n (E_n^{(1)})^2 / kT}{n} = \frac{Ng_J^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3kT} = \frac{C}{T}$$



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

Уравнение Ван Флека

Если основное состояние – синглет, а энергия вышележащих возбужденных состояний $\gg kT$, тогда

$$\chi = N \sum_n (-2E_n^{(2)}) = N\alpha$$

$E_n^{(2)}$ – отрицательна, а её вклад в магнитную восприимчивость положителен. Такой вклад постоянный и носит название «Температурно-независимый парамагнетизм» (TIP)

La

Ce

Pr

Nd

Pm*

Sm

Eu

Gd

Tb

Dy

Ho

Er

Tm

Yb

Lu

Уравнение Ван Флека

В приближении свободного иона, молярная магнитная восприимчивость для моноядерных комплексов может быть представлена в виде:

$$\chi(J) = \underbrace{\frac{Ng_J^2\mu_B^2J(J+1)}{3kT}}_{\text{Зависит от } T} + \underbrace{\frac{N\mu_B^2(g_J-1)(g_J-2)}{\lambda}}_{\text{Температурно-независимый парамагнетизм}}$$

Зависит от T
Закон Кюри

Температурно-
независимый
парамагнетизм

La

Ce

Pr

Nd

Pm*

Sm

Eu

Gd

Tb

Dy

Ho

Er

Tm

Yb

Lu

Особенности лантаноидов

La

Ce

Pr

Nd

Pm*

Sm

Eu

Gd

Tb

Dy

Ho

Er

Tm

Yb

Lu

- Наиболее характерна степень окисления +3

- Спин-орбитальное взаимодействие энергетически больше кристаллического поля и возрастает с ростом порядкового номера

- Магнитные свойства определяются 4f электронами, которые хорошо экранированы

- Низколежащие уровни перемешаны спин-орбитальным взаимодействием

- Межионные обменные взаимодействия слабые

La

Ce

Pr

Nd

Pm

Sm

Eu

Gd

Tb

Dy

Ho

Er

Tm

Yb

Lu

 La^{3+} $4f^0$

3	2	1	0	-1	-2	-3

$$S = 0$$

$$L = 0$$

диамагнитен

→ Часто используют для диамагнитного разбавления комплексов РЗЭ

→ Для определения диамагнитной составляющей парамагнитных комплексов РЗЭ измеряют восприимчивость изоструктурных комплексов La(III)

 1S_0

$$\mu_{eff} = 0.0 \mu_B$$

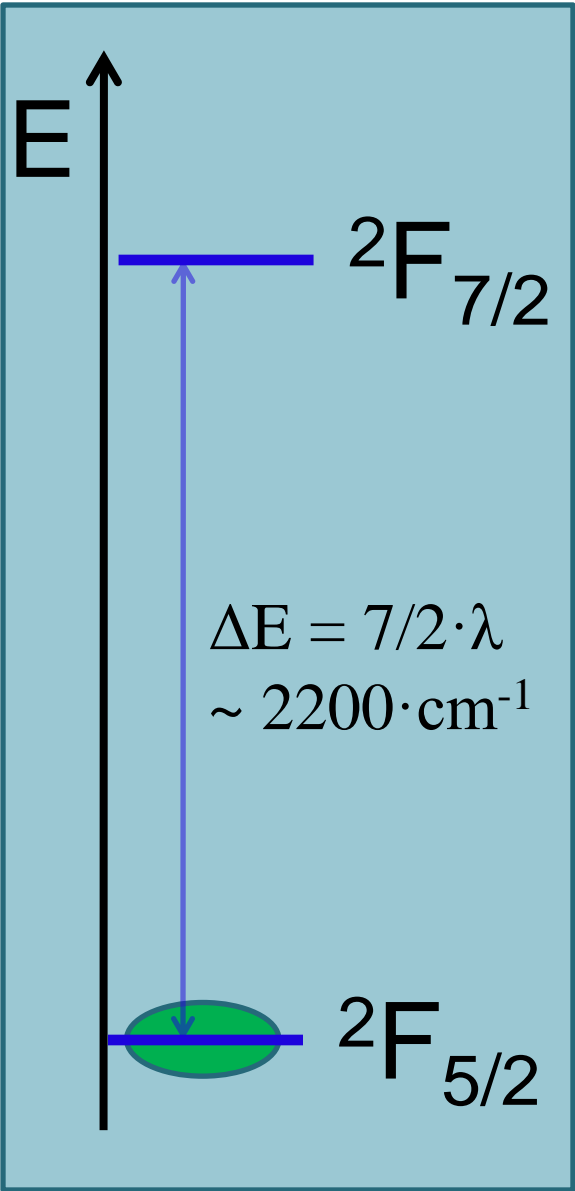
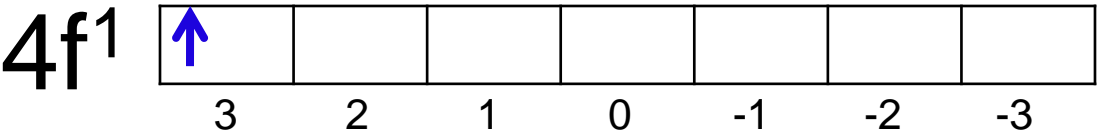
$$g_J = \text{----}$$

$$\chi T = 0.0$$

$$\text{cm}^3 \text{K} / \text{mol}$$

La
Ce
Pr
Nd
Pm
Sm
Eu
Gd
Tb
Dy
Ho
Er
Tm
Yb
Lu

Ce³⁺



$S = 1/2$ $L = 3$

$J = L + S = \{5/2, 7/2\}$

$E_J = \lambda \cdot J(J+1)/2$

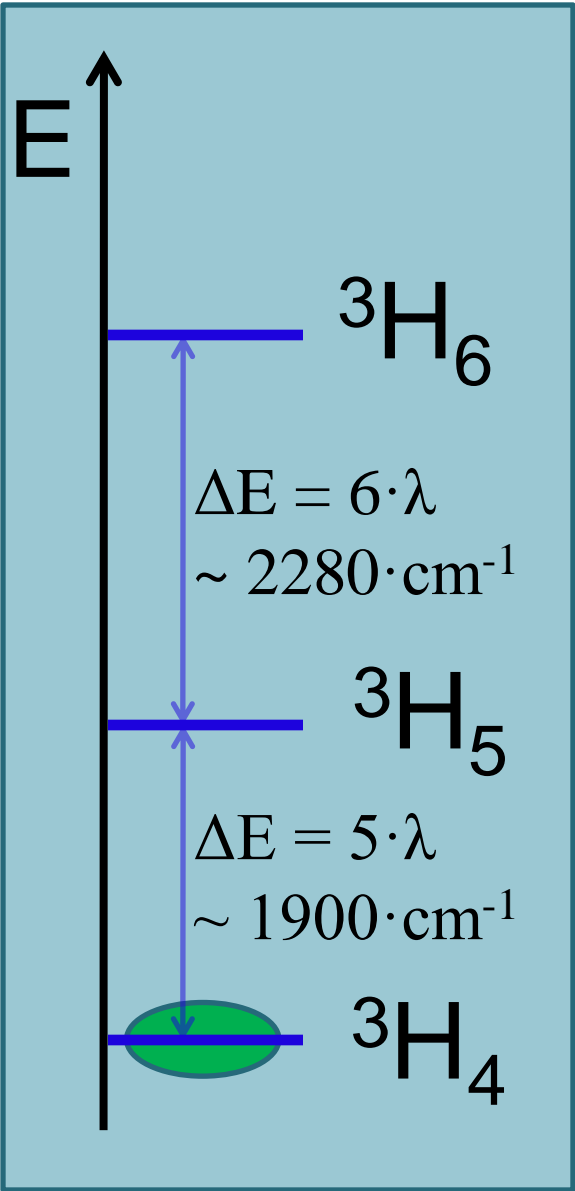
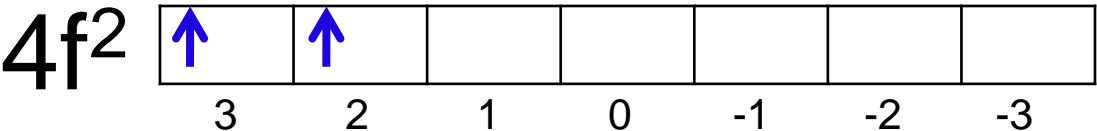
$\lambda \sim 640 \cdot \text{cm}^{-1}$

$2F_{5/2}$
 $g_J = 6/7$

$\mu_{eff} = 2.54 \mu_B$
 $\chi T = 0.804$
 $\text{cm}^3 K / \text{mol}$

La
Ce
Pr
Nd
Pm
Sm
Eu
Gd
Tb
Dy
Ho
Er
Tm
Yb
Lu

Pr³⁺



$S = 1$ $L = 5$

$J = L + S = \{4, 5, 6\}$

$E_J = \lambda \cdot J(J+1)/2$

$\lambda \sim 380 \cdot \text{cm}^{-1}$

$3H_4$ $\mu_{eff} = 3.58 \mu_B$

$g_J = 4/5$ $\chi T = 1.60$

$\text{cm}^3 \text{K} / \text{mol}$

La

Ce

Pr

Nd

Pm*

Sm

Eu

Gd

Tb

Dy

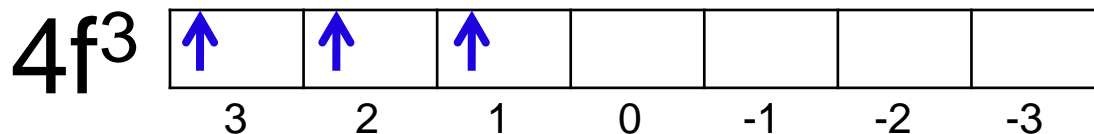
Ho

Er

Tm

Yb

Lu

 Nd^{3+} $4f^3$ 

$$S = 3/2$$

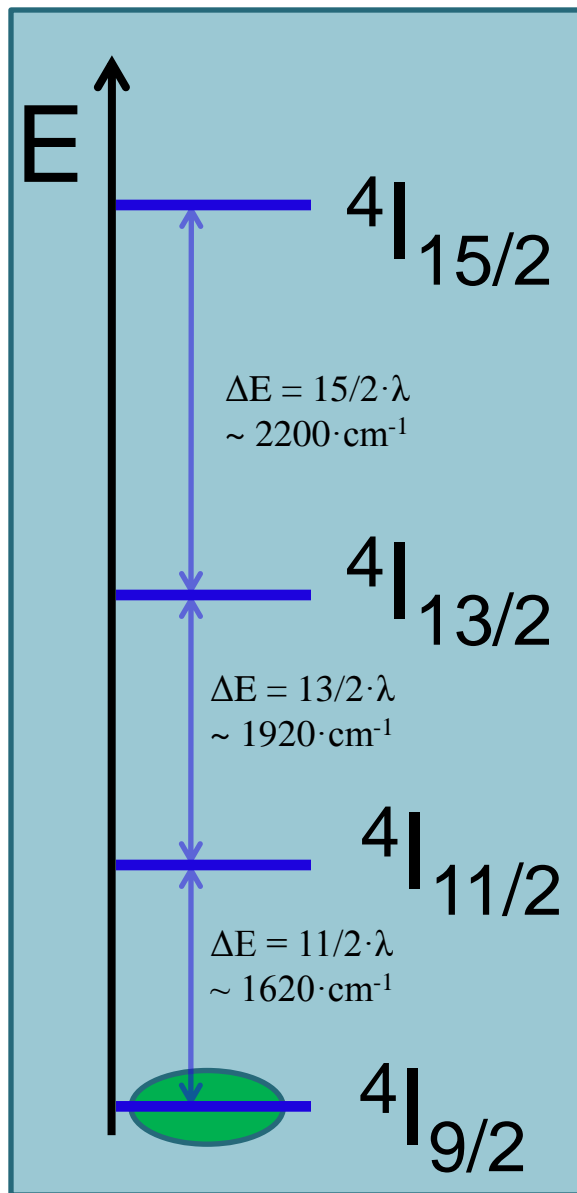
$$L = 6$$

$$J = L + S =$$

$$\{9/2, 11/2, 13/2, 15/2\}$$

$$E_J = \lambda \cdot J(J+1)/2$$

$$\lambda \sim 295 \cdot \text{cm}^{-1}$$



$$4I_{9/2}$$

$$\mu_{eff} = 3.62 \mu_B$$

$$g_J = 8/11$$

$$\chi T = 1.636$$

$$\text{cm}^3 \text{K} / \text{mol}$$

La

Ce

Pr

Nd

Pm*

Sm

Eu

Gd

Tb

Dy

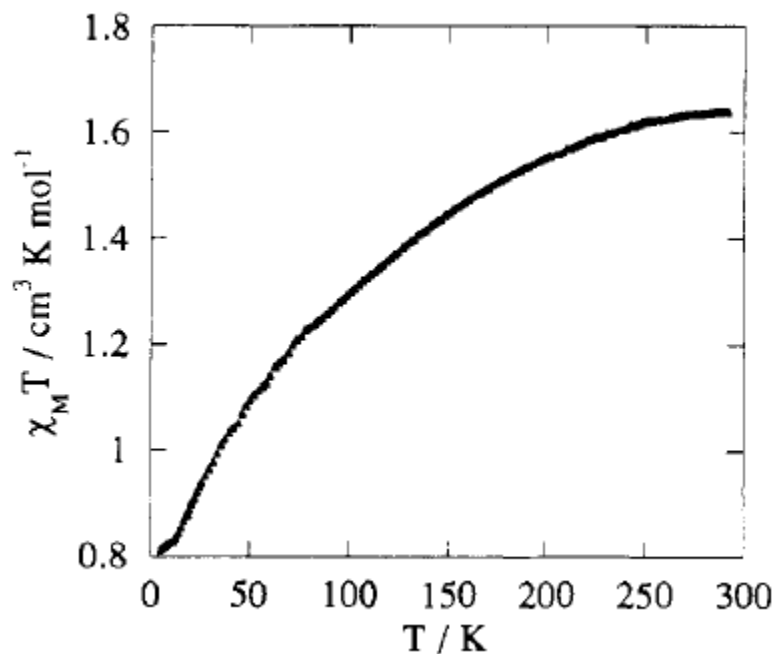
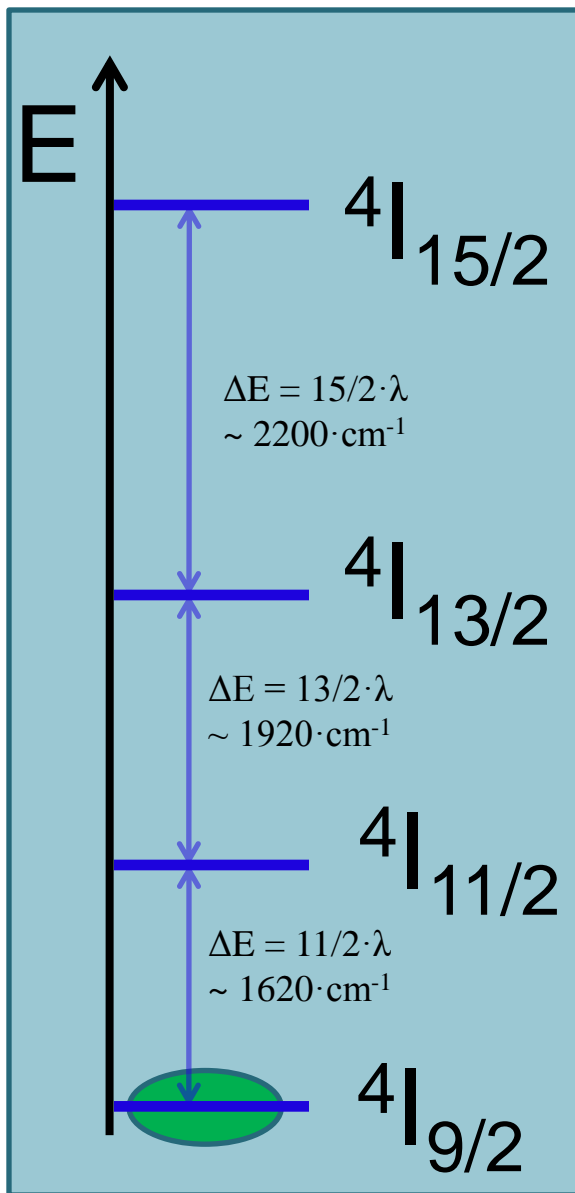
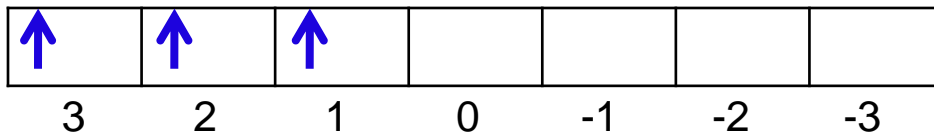
Ho

Er

Tm

Yb

Lu

 Nd^{3+} $4f^3$ 

$$4I_{9/2} \quad \mu_{eff} = 3.62 \mu_B$$

$$g_J = 8/11 \quad \chi T = 1.636$$

$$\text{cm}^3 \text{K} / \text{mol}$$

La

Ce

Pr

Nd

Pm*

Sm

Eu

Gd

Tb

Dy

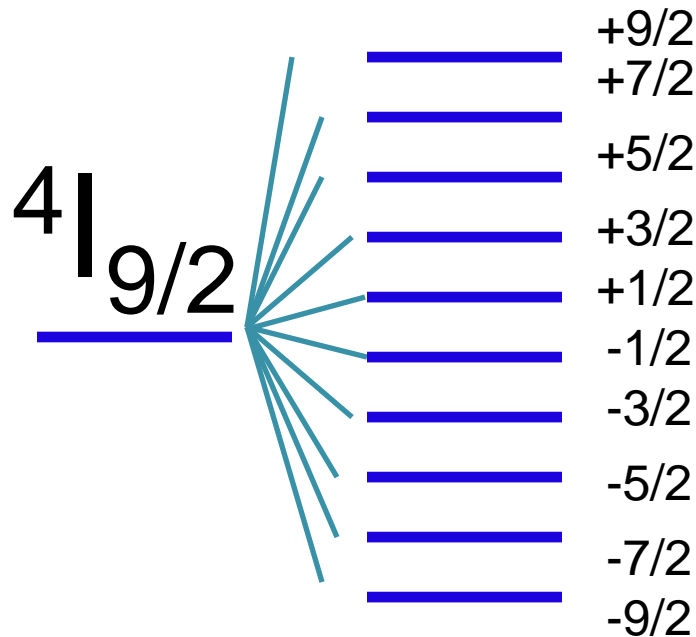
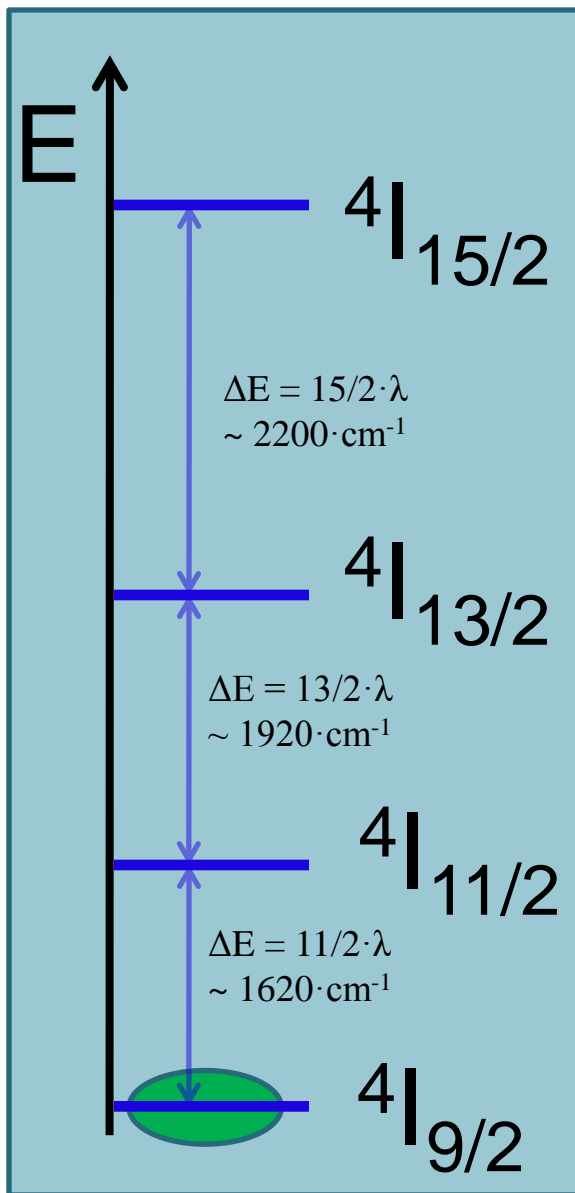
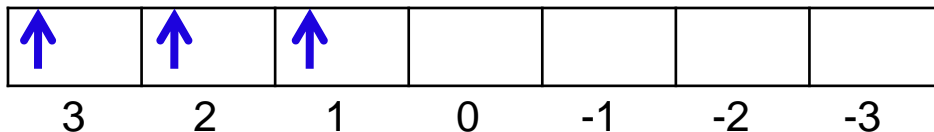
Ho

Er

Tm

Yb

Lu

 Nd^{3+} $4f^3$ 

Расщепление уровней
в магнитном поле

$$4I_{9/2}$$

$$g_J = 8/11$$

$$\mu_{eff} = 3.62 \mu_B$$

$$\chi T = 1.636$$

$$\text{cm}^3 \text{K} / \text{mol}$$

La

Ce

Pr

Nd

Pm*

Sm

Eu

Gd

Tb

Dy

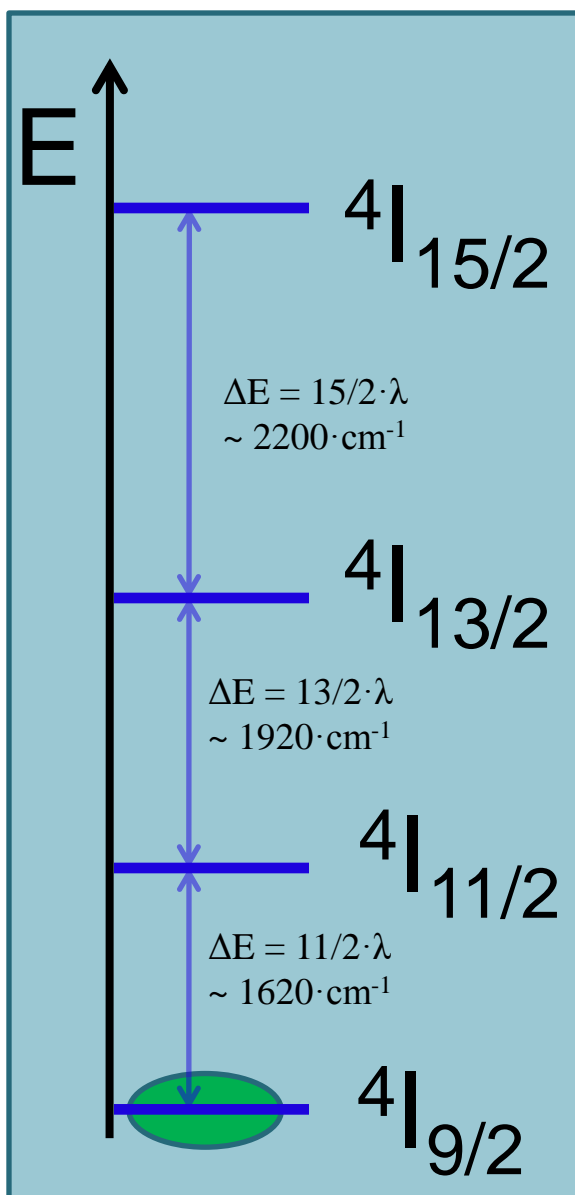
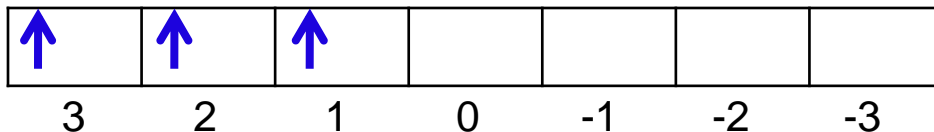
Ho

Er

Tm

Yb

Lu

Nd³⁺4f³4f_{9/2}

-9/2, +9/2

-7/2, +7/2

-5/2, +5/2

-3/2, +3/2

-1/2, +1/2

Поле
лигандовМагнитное
поле4f_{9/2} $g_J = 8/11$ $\mu_{eff} = 3.62 \mu_B$ $\chi T = 1.636$ $\text{cm}^3 \text{K} / \text{mol}$

La

Ce

Pr

Nd

Pm*

Sm

Eu

Gd

Tb

Dy

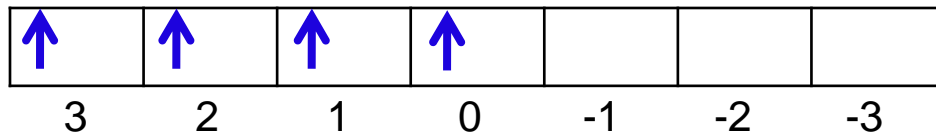
Ho

Er

Tm

Yb

Lu

 Pm^{3+} $4f^4$ 

$$S = 2$$

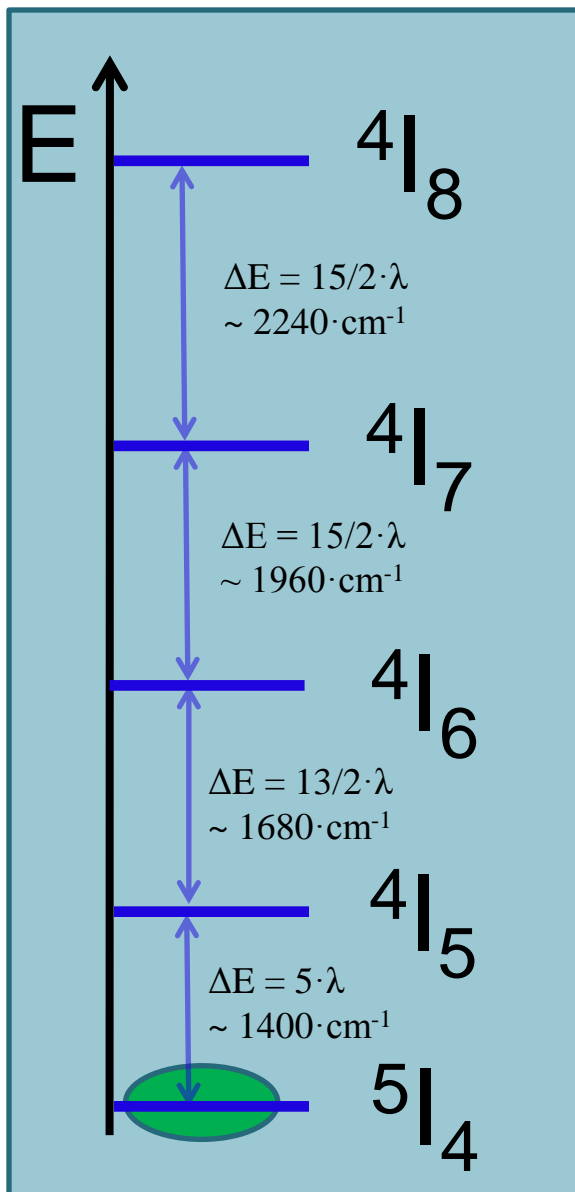
$$L = 6$$

$$J = L + S =$$

$$\{4, 5, 6, 7, 8\}$$

$$E_J = \lambda \cdot J(J+1)/2$$

$$\lambda \sim 280 \cdot \text{cm}^{-1}$$



$$5f_4$$

$$\mu_{eff} = 2.68 \mu_B$$

$$g_J = 3/5$$

$$\chi T = 0.90$$

$$\text{cm}^3 \text{K} / \text{mol}$$

La

Ce

Pr

Nd

Pm*

Sm

Eu

Gd

Tb

Dy

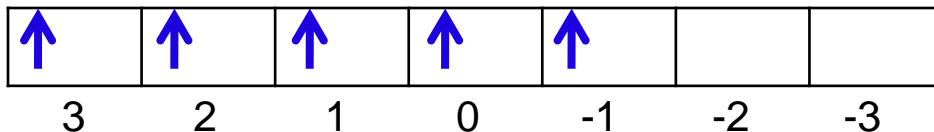
Ho

Er

Tm

Yb

Lu

 Sm^{3+} $4f^5$ 

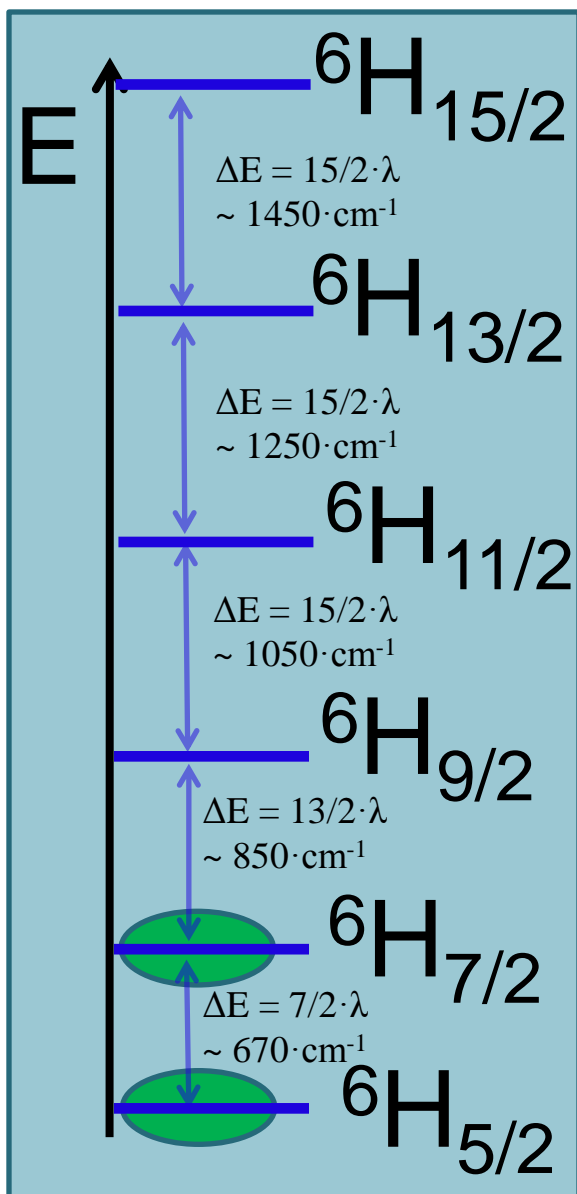
$$S = 5/2$$

$$L = 5$$

$$J = L + S = \{5/2, 7/2, 9/2, 11/2, 13/2, 15/2\}$$

$$E_J = \lambda \cdot J(J+1)/2$$

$$\lambda \sim 190 \cdot \text{cm}^{-1}$$



$$6H_{5/2} \quad \mu_{eff} = 0.84 \mu_B$$

$$g_J = 2/7 \quad \chi T = 0.089$$

$$cm^3 K / mol$$

La

Ce

Pr

Nd

Pm*

Sm

Eu

Gd

Tb

Dy

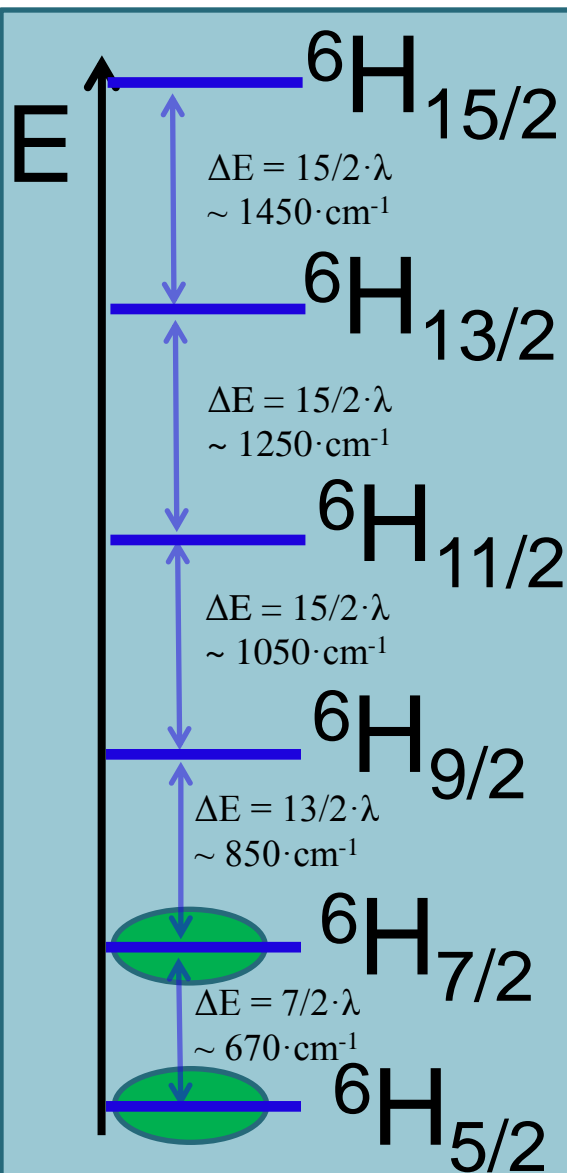
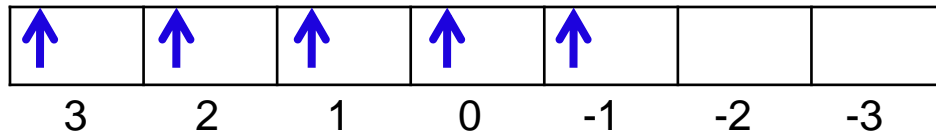
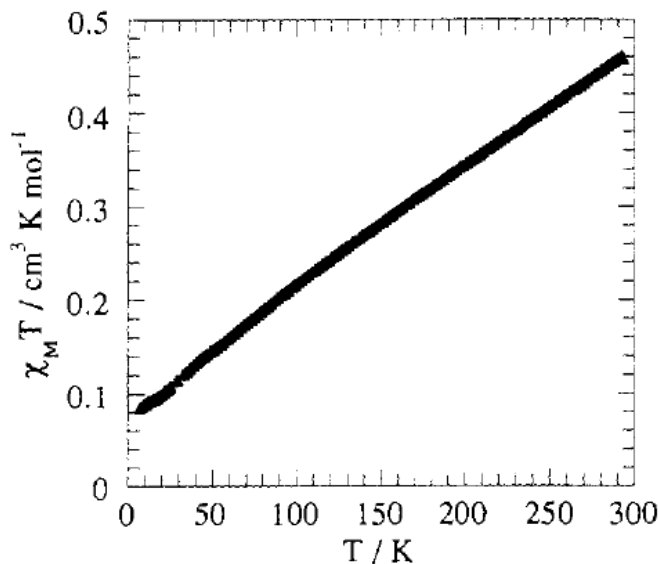
Ho

Er

Tm

Yb

Lu

 Sm^{3+} $4f^5$  $T = 300 \text{ K}$ 

$$\mu_{\text{eff}} = 1.5 \mu_B$$

$$\chi T = 0.40$$

$$\text{cm}^3 \text{ K} / \text{mol}$$

$$6H_{5/2} \quad \mu_{\text{eff}} = 0.84 \mu_B$$

$$g_J = 2/7$$

$$\chi T = 0.089$$

$$\text{cm}^3 \text{ K} / \text{mol}$$

La

Ce

Pr

Nd

Pm*

Sm

Eu

Gd

Tb

Dy

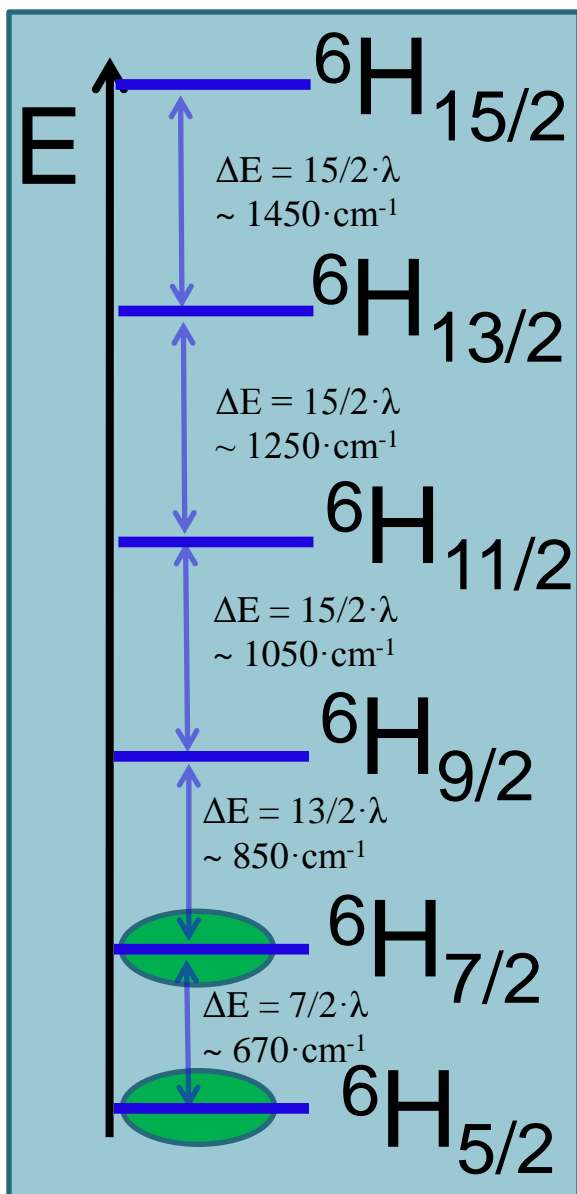
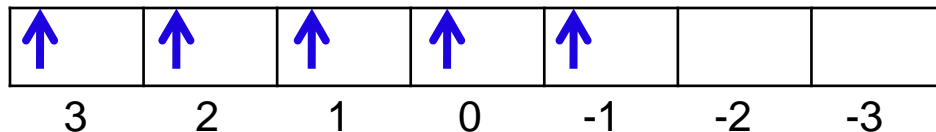
Ho

Er

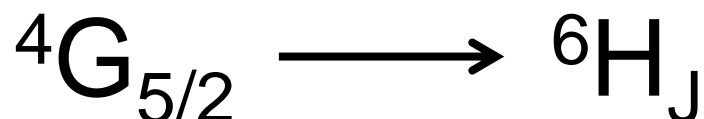
Tm

Yb

Lu

 Sm^{3+} $4f^5$ 

- Спектры люминесценции Sm(III) соответствуют переходам:



La

Ce

Pr

Nd

Pm*

Sm

Eu

Gd

Tb

Dy

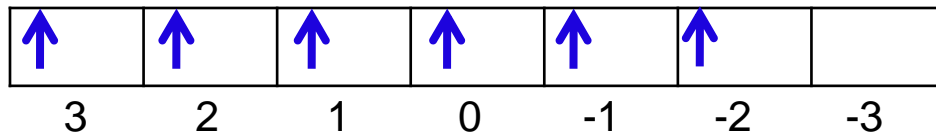
Ho

Er

Tm

Yb

Lu

 Eu^{3+} $4f^6$ 

$$S = 3$$

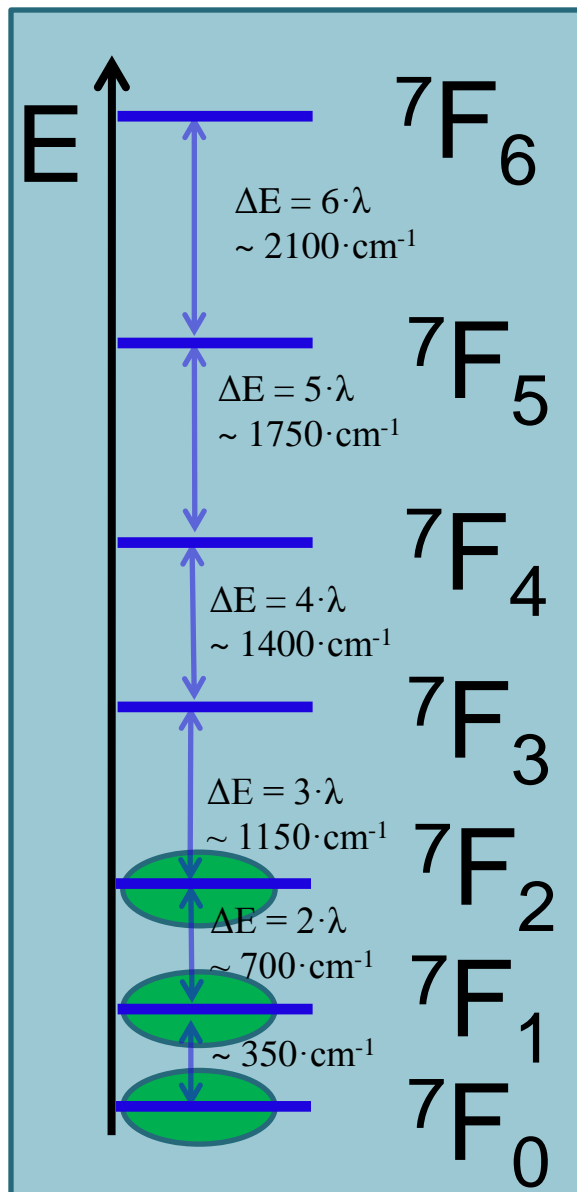
$$L = 3$$

$$J = L + S =$$

$$\{0, 1, 2, 3, 4, 5, 6\}$$

$$E_J = \lambda \cdot J(J+1)/2$$

$$\lambda \sim 350 \cdot \text{cm}^{-1}$$

 7F_0

$$\mu_{eff} = 0.00 \mu_B$$

$$g_J = \text{----}$$

$$\chi T = 0.000$$

$$\text{cm}^3 \text{K} / \text{mol}$$

La

Ce

Pr

Nd

Pm*

Sm

Eu

Gd

Tb

Dy

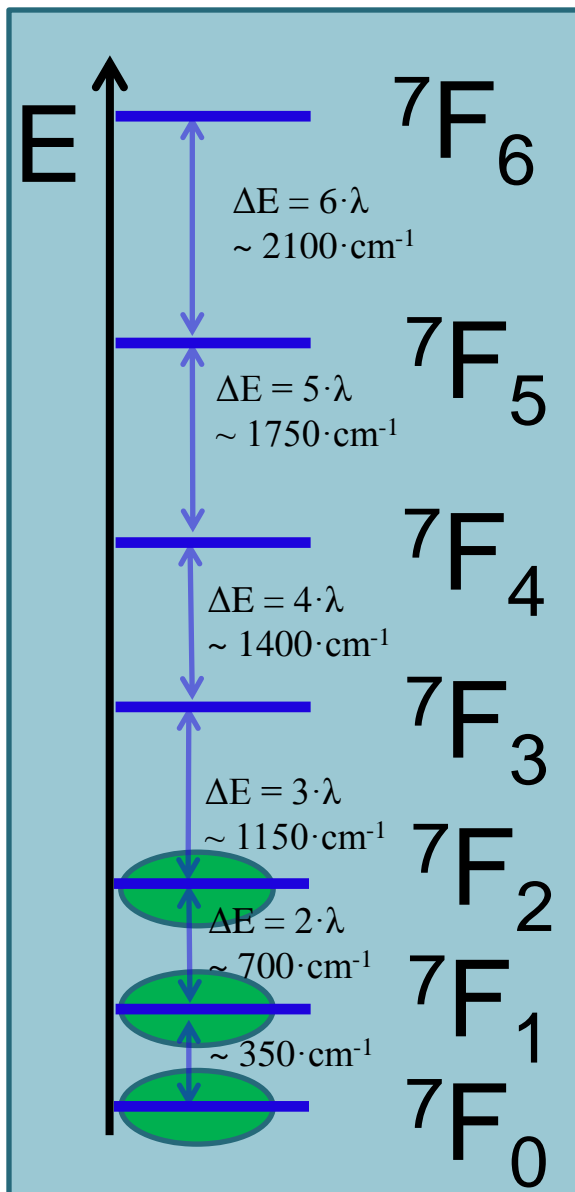
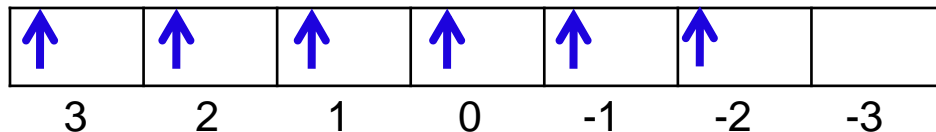
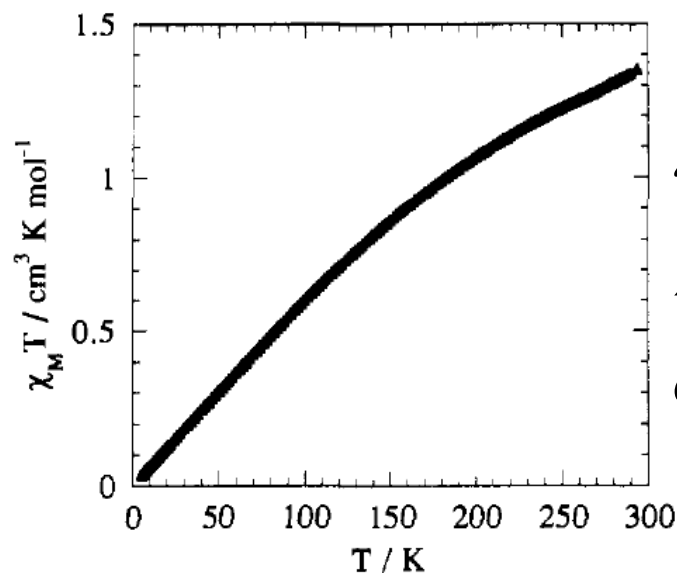
Ho

Er

Tm

Yb

Lu

 Eu^{3+} $4f^6$  $T = 300 \text{ K}$ 

$$\mu_{\text{eff}} = 3.4 \mu_B$$

$$\chi T = 1.45$$

$$\text{cm}^3 \text{K} / \text{mol}$$

 $7F_0$

$$\mu_{\text{eff}} = 0.00 \mu_B$$

 $g_J = \text{----}$

$$\chi T = 0.000$$

$$\text{cm}^3 \text{K} / \text{mol}$$

La

Ce

Pr

Nd

Pm*

Sm

Eu

Gd

Tb

Dy

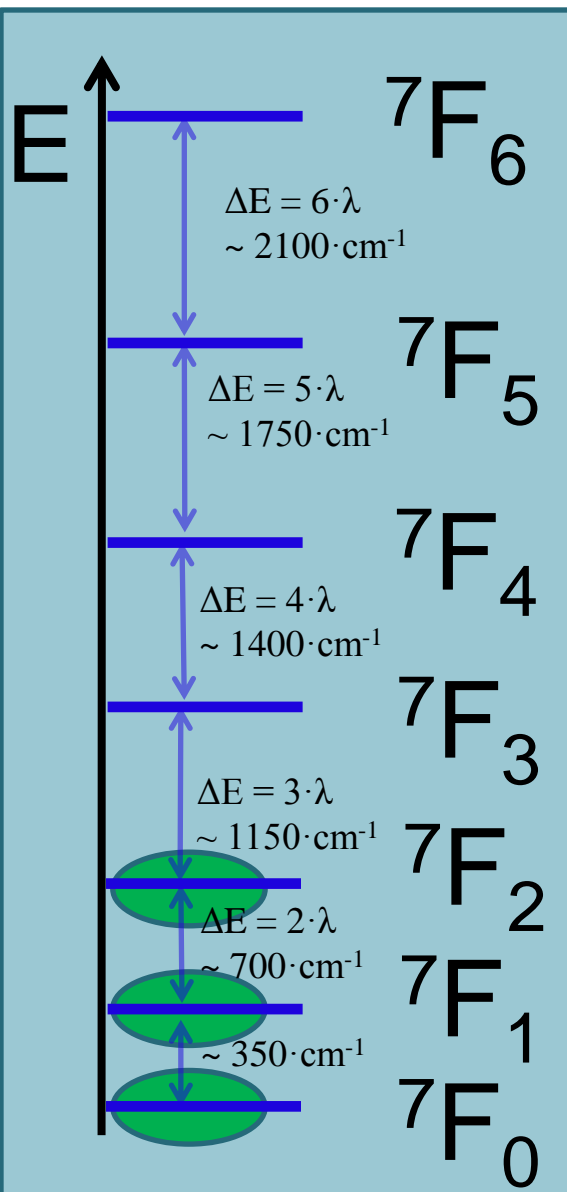
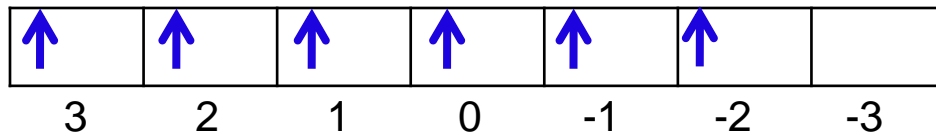
Ho

Er

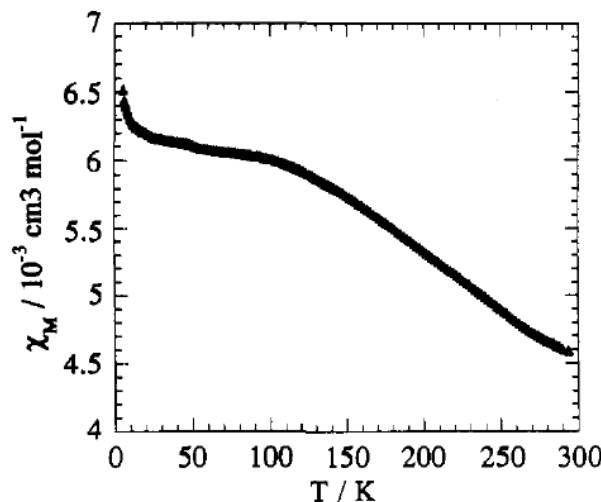
Tm

Yb

Lu

 Eu^{3+} $4f^6$ 

$$\chi_{LT} = \frac{8N\mu_B^2}{\lambda} = \frac{2.085}{\lambda}$$



$$\chi_{LT} \approx 6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 / \text{mol}$$

$$\lambda \approx 350 \text{ cm}^{-1}$$

 $7F_0$

$$\mu_{eff} = 0.00 \mu_B$$

 $g_J = \text{----}$

$$\chi T = 0.000$$

$$\text{cm}^3 \text{ K} / \text{mol}$$

La

Ce

Pr

Nd

Pm*

Sm

Eu

Gd

Tb

Dy

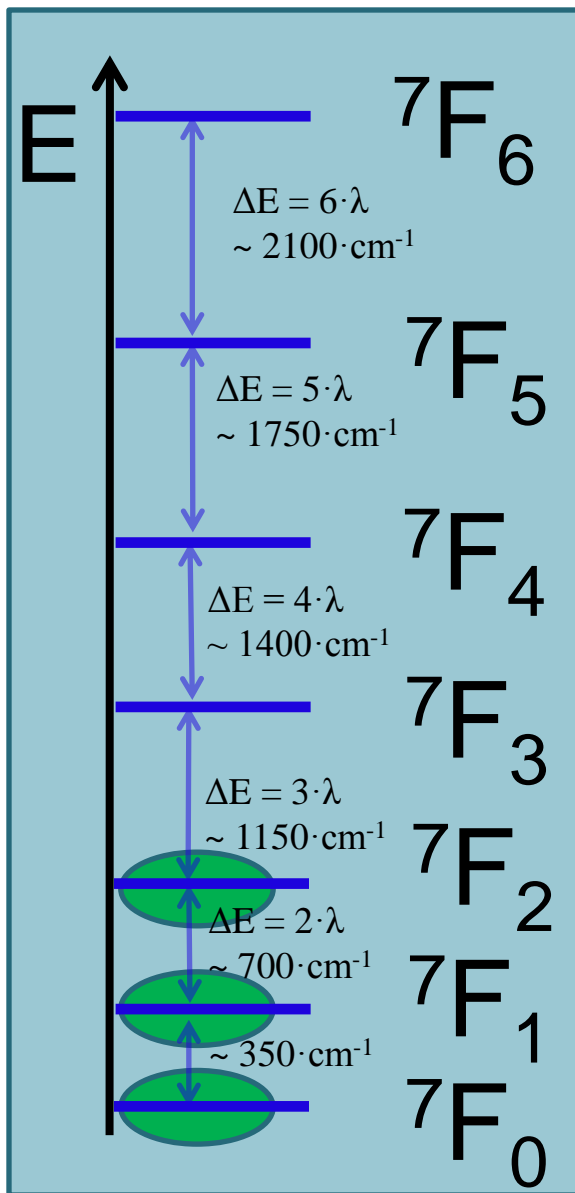
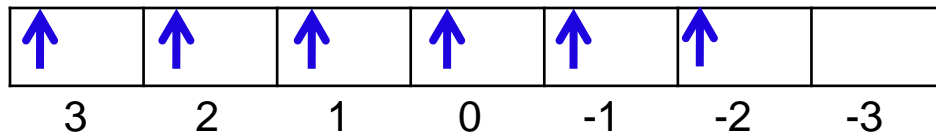
Ho

Er

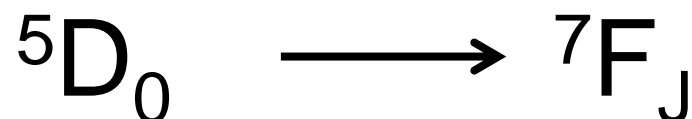
Tm

Yb

Lu

 Eu^{3+} $4f^6$ 

- Спектры люминесценции Eu(III) соответствуют переходам:



La

Ce

Pr

Nd

Pm*

Sm

Eu

Gd

Tb

Dy

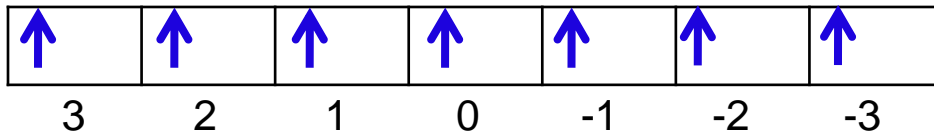
Ho

Er

Tm

Yb

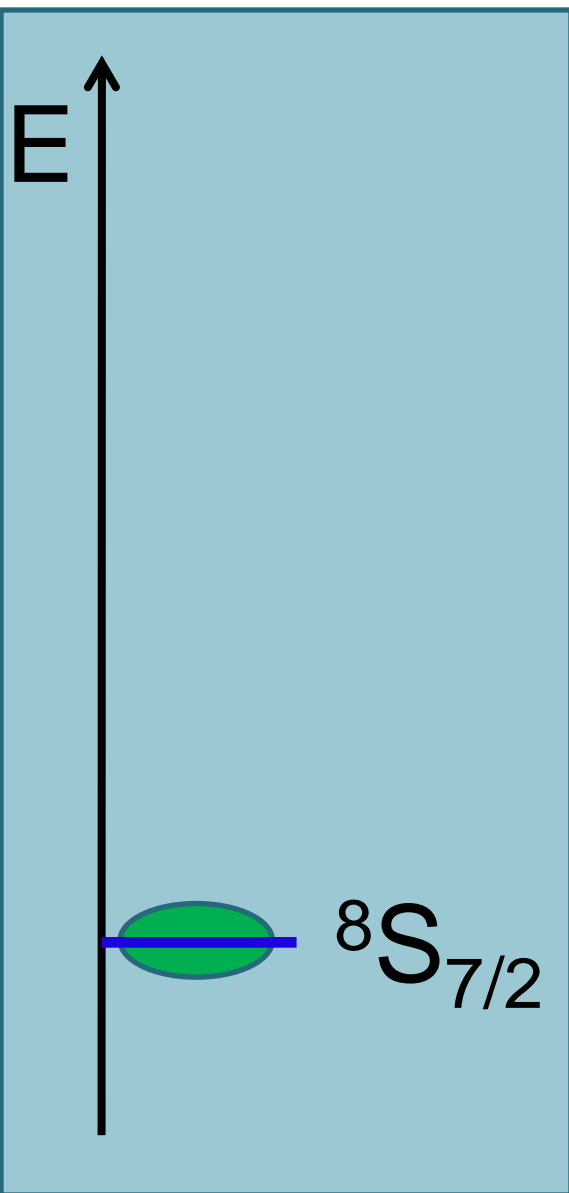
Lu

 Gd^{3+} $4f^7$ 

$$S = 7/2$$

$$L = 0$$

$$J = L + S = 7/2$$

 $8S_{7/2}$ $8S_{7/2}$

$$\mu_{eff} = 7.94 \mu_B$$

$$g_J = g_S = 2 \quad \chi T = 7.875$$

$$cm^3 K / mol$$

La

Ce

Pr

Nd

Pm*

Sm

Eu

Gd

Tb

Dy

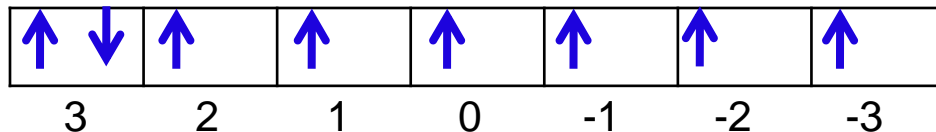
Ho

Er

Tm

Yb

Lu

 Tb^{3+} $4f^8$ 

$$S = 3$$

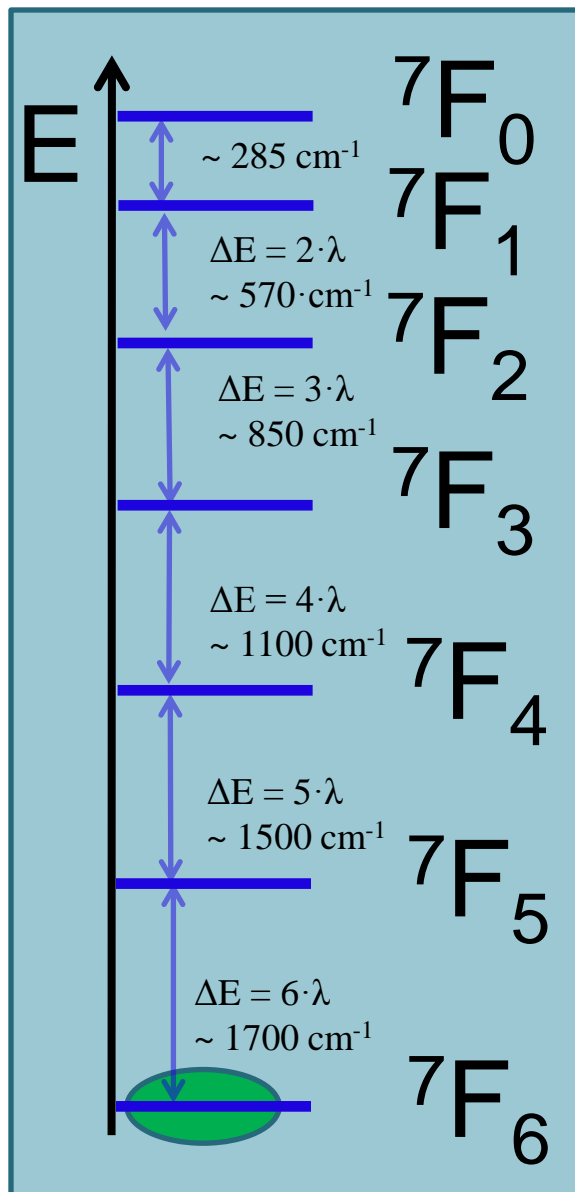
$$L = 3$$

$$J = L + S =$$

$$\{0, 1, 2, 3, 4, 5, 6\}$$

$$E_J = \lambda \cdot J(J+1)/2$$

$$\lambda \sim -285 \cdot \text{cm}^{-1}$$

 $7F_6$

$$\mu_{eff} = 9.72 \mu_B$$

$$g_J = 3/2$$

$$\chi T = 11.81$$

$$\text{cm}^3 \text{K} / \text{mol}$$

La

Ce

Pr

Nd

Pm*

Sm

Eu

Gd

Tb

Dy

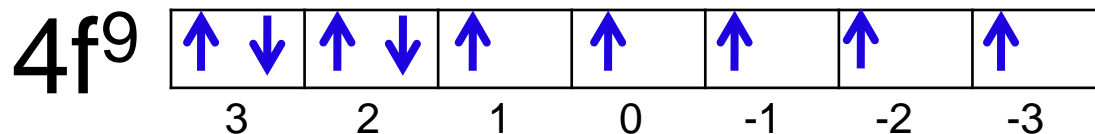
Ho

Er

Tm

Yb

Lu

 Dy^{3+} $4f^9$ 

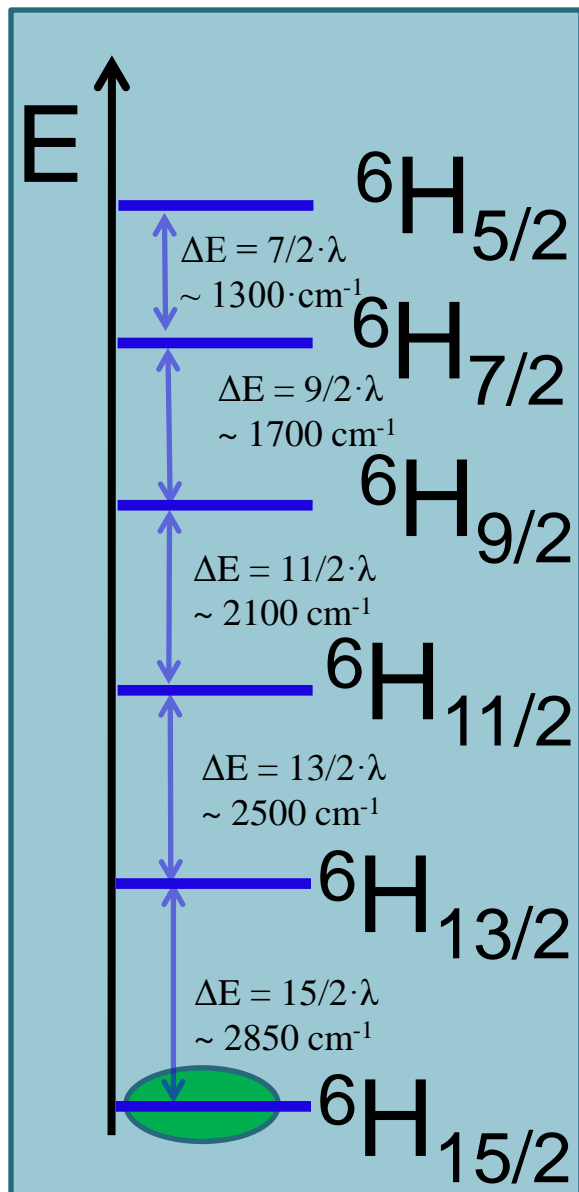
$$S = 5/2$$

$$L = 5$$

$$J = L + S = \{5/2, 7/2, 9/2, 11/2, 13/2, 15/2\}$$

$$E_J = \lambda \cdot J(J+1)/2$$

$$\lambda \sim -380 \cdot \text{cm}^{-1}$$

 $6H_{15/2}$

$$g_J = 4/3$$

$$\mu_{eff} = 10.65 \mu_B$$

$$\chi T = 14.17$$

$$\text{cm}^3 \text{K} / \text{mol}$$

La

Ce

Pr

Nd

Pm*

Sm

Eu

Gd

Tb

Dy

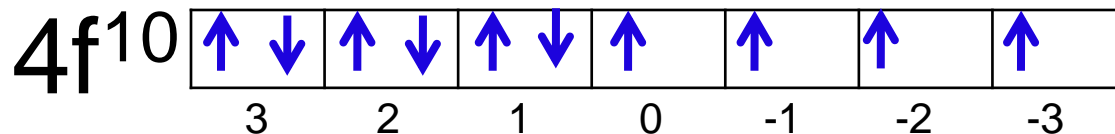
Ho

Er

Tm

Yb

Lu

 Ho^{3+} 

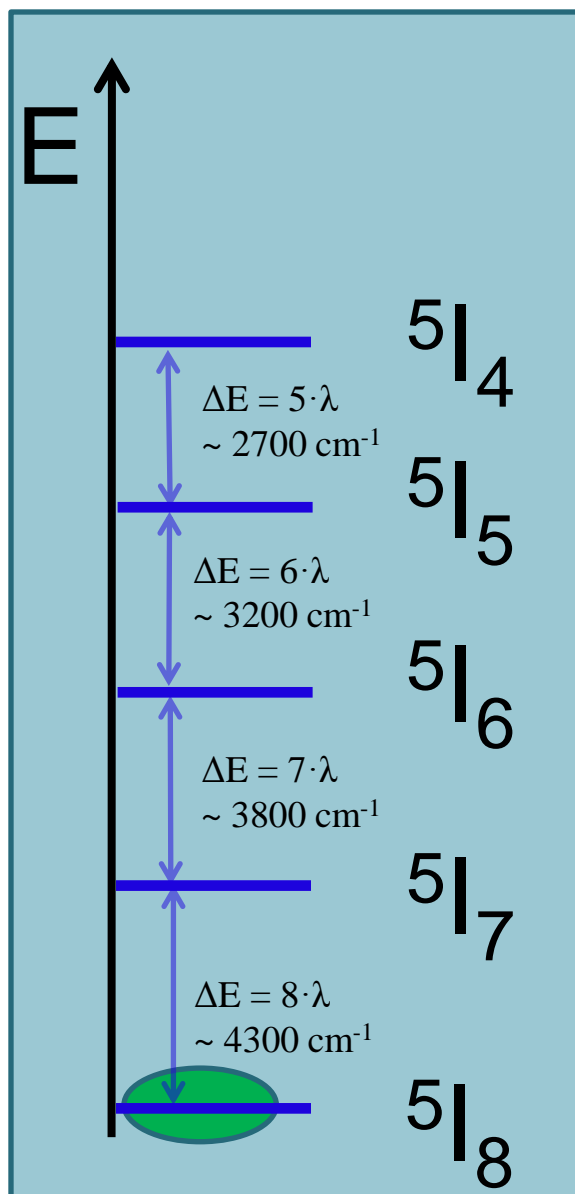
$$S = 2$$

$$L = 6$$

$$J = L + S = \{4, 5, 6, 7, 8\}$$

$$E_J = \lambda \cdot J(J+1)/2$$

$$\lambda \sim -540 \cdot \text{cm}^{-1}$$


 $5f_8$

$$g_J = 5/4$$

$$\mu_{eff} = 10.61 \mu_B$$

$$\chi T = 14.06$$

$$\text{cm}^3 \text{K} / \text{mol}$$

La

Ce

Pr

Nd

Pm*

Sm

Eu

Gd

Tb

Dy

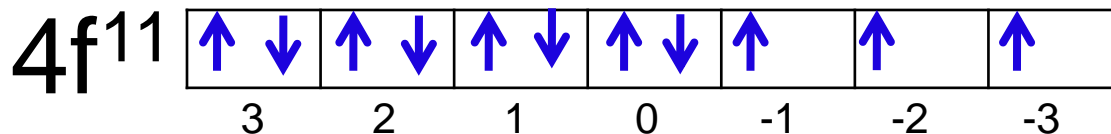
Ho

Er

Tm

Yb

Lu

 Er^{3+} 

$$S = 3/2$$

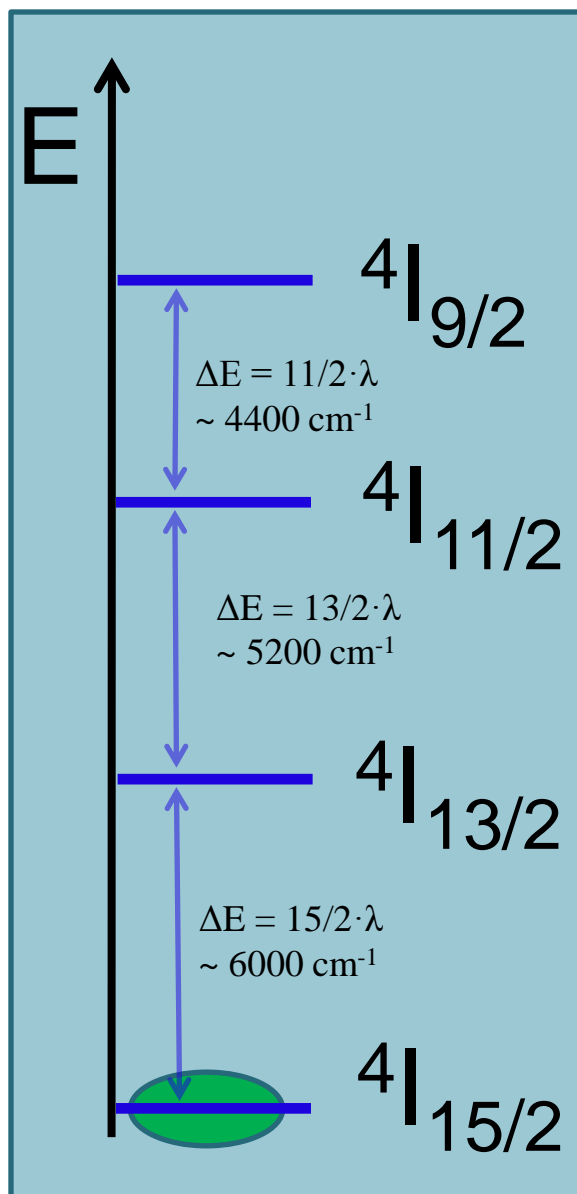
$$L = 6$$

$$J = L + S =$$

$$\{9/2, 11/2, 13/2, 15/2\}$$

$$E_J = \lambda \cdot J(J+1)/2$$

$$\lambda \sim -800 \cdot \text{cm}^{-1}$$



$$4I_{15/2}$$

$$g_J = 6/5$$

$$\mu_{eff} = 9.58 \mu_B$$

$$\chi T = 11.48$$

$$\text{cm}^3 \text{K} / \text{mol}$$

La

Ce

Pr

Nd

Pm*

Sm

Eu

Gd

Tb

Dy

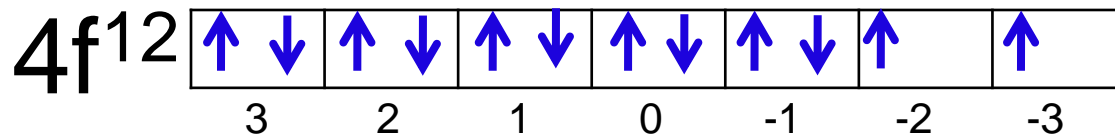
Ho

Er

Tm

Yb

Lu

 Tm^{3+} 

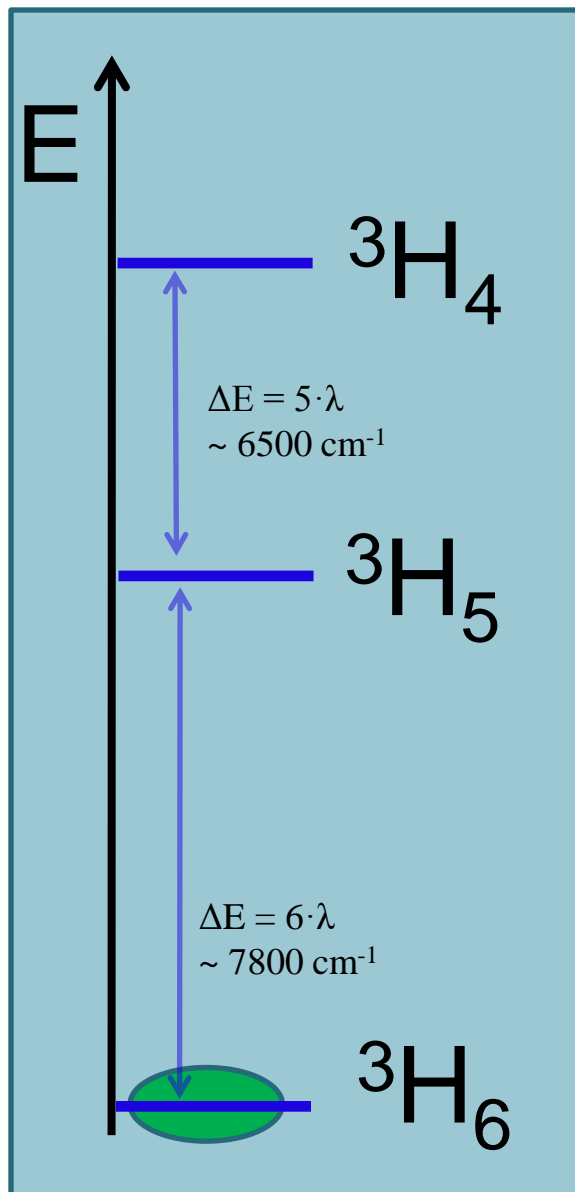
$$S = 1$$

$$L = 5$$

$$J = L + S = \{4, 5, 6\}$$

$$E_J = \lambda \cdot J(J+1)/2$$

$$\lambda \sim -1300 \cdot \text{cm}^{-1}$$

 $3H_6$

$$\mu_{eff} = 7.56 \mu_B$$

$$g_J = 7/6$$

$$\chi T = 7.146$$

$$\text{cm}^3 \text{K} / \text{mol}$$

La

Ce

Pr

Nd

Pm*

Sm

Eu

Gd

Tb

Dy

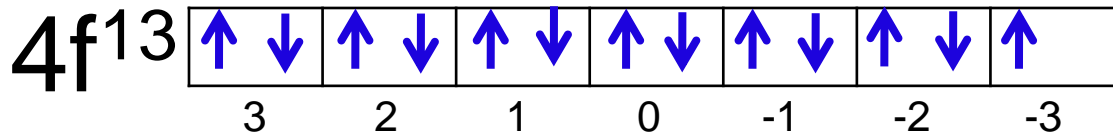
Ho

Er

Tm

Yb

Lu

 Yb^{3+} 

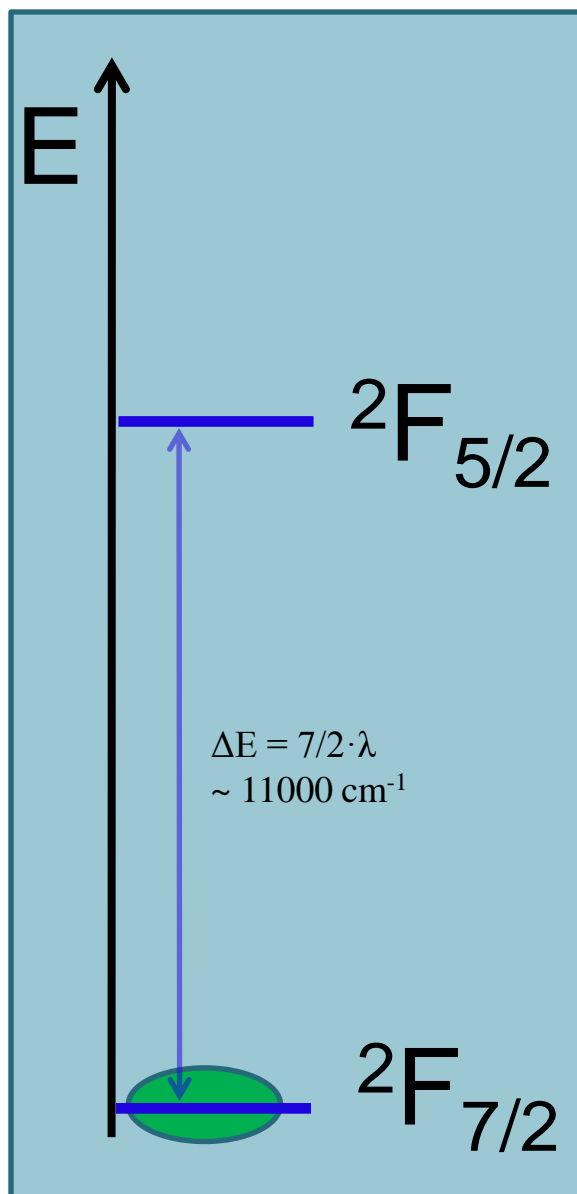
$$S = 1/2$$

$$L = 3$$

$$J = L + S = \{5/2, 7/2\}$$

$$E_J = \lambda \cdot J(J+1)/2$$

$$\lambda \sim -2880 \cdot \text{cm}^{-1}$$



$$2F_{7/2}$$

$$g_J = 8/7$$

$$\mu_{eff} = 4.54 \mu_B$$

$$\chi T = 2.571$$

$$\text{cm}^3 \text{K} / \text{mol}$$

La

Ce

Pr

Nd

Pm*

Sm

Eu

Gd

Tb

Dy

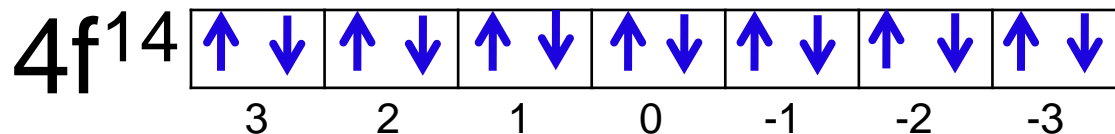
Ho

Er

Tm

Yb

Lu

 Lu^{3+} 

$$S = 0$$

$$L = 0$$

диамагнитен

$1S_0$

$$\mu_{eff} = 0.0 \mu_B$$

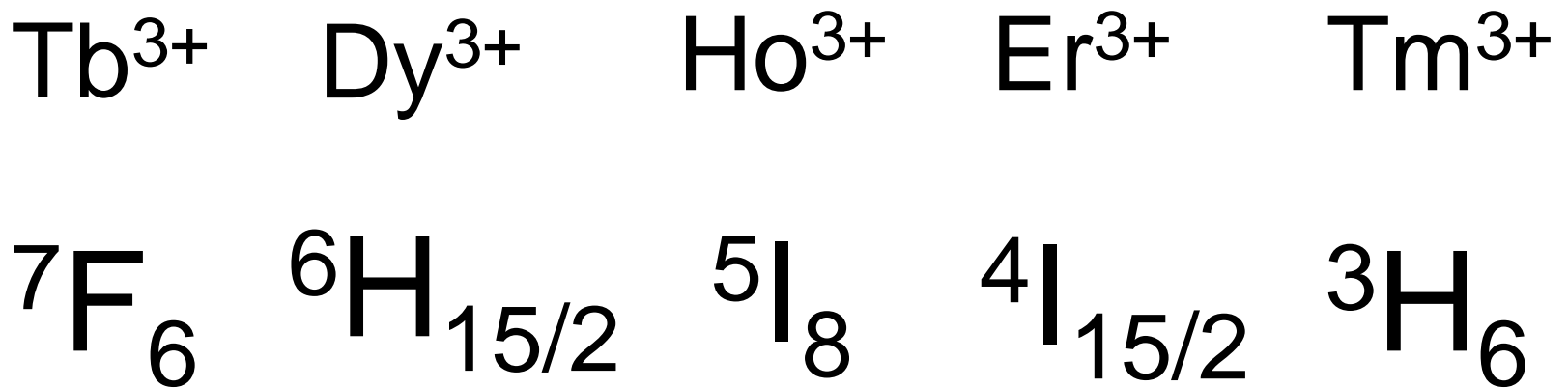
$$g_J = \text{----}$$

$$\chi T = 0.0$$

$$\text{cm}^3 \text{K} / \text{mol}$$

Одномолекулярные магнетики (SMMs)

- высокая анизотропия (D)
- большое количество неспаренных электронов
- Tb (III), Dy (III), Ho (III), Er (III) (большое значение M_J)
- слабые межионные обменные взаимодействия



La

Ce

Pr

Nd

Pm

Sm

Eu

Gd

Tb

Dy

Ho

Er

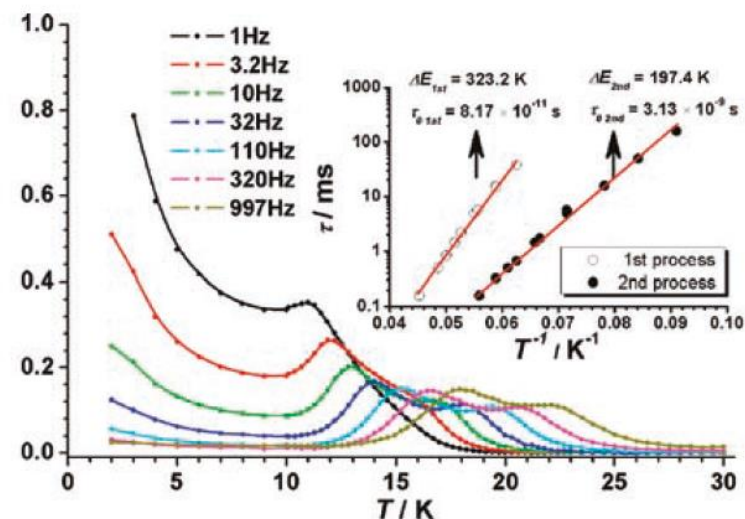
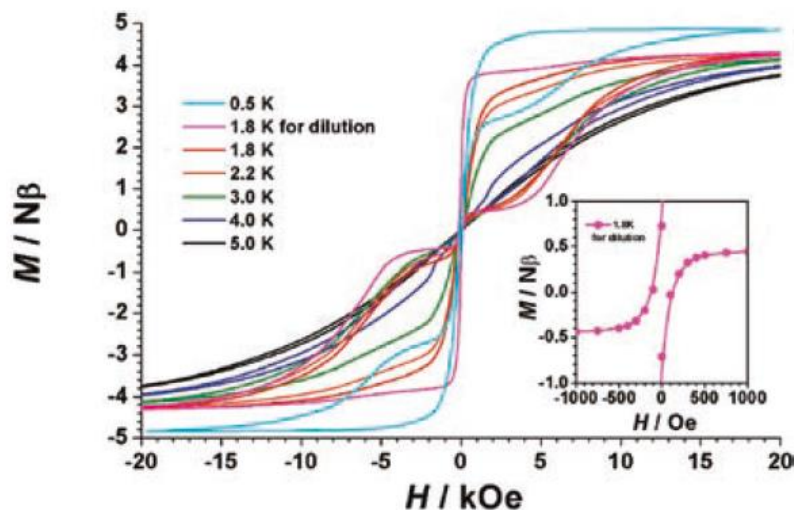
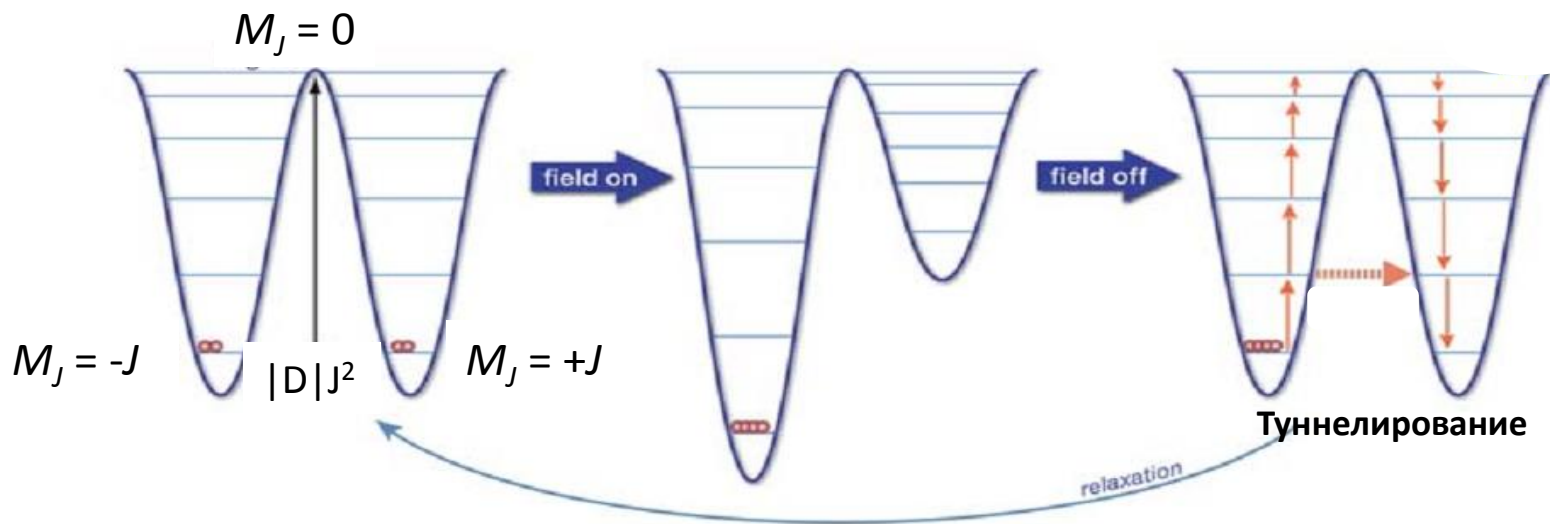
Tm

Yb

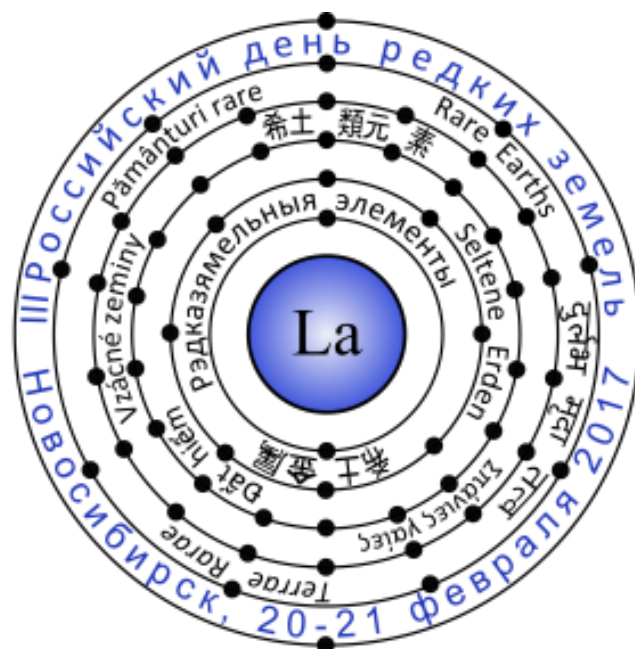
Lu

Одномолекулярные магнетики (SMMs)

$$H = DJ_z^2$$



СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!!!



La

Ce

Pr

Nd

Pm*

Sm

Eu

Gd

Tb

Dy

Ho

Er

Tm

Yb

Lu