مطالعهٔ خواص مقناطیسی مرکبات کامپلکس

پوهنوال عبدالمحمد عزیز

دیپارتمنت کیمیای عمومی غیرعضوی، پوهنځی کیمیا، پوهنتون کابل، کابل، افغانستان
ایمیل: abdulmohammadaziz44@gmail.com

چکیده

خواص مقناطیسی ماده به دو طریق توسط الکترون‌ها حاصل می‌شود: یکی ناشی از حرکت دورانی الکترون به دور محور خودش است و دیگری ناشی از حرکت الکترون به دور هسته (مؤمنت اوربیتالی الکترون) است. مرکبات پارامقناطیس الکترون‌های طاقه را دارا بوده و خاصیت پارامقناطیسی از تأثیر عکس‌العمل مومنت‌های زاویهٔ سپین الکترون‌ها و اوربیتال الکترون‌ها با میدان مقناطیسی خارجی نشأت می‌نماید. مرکب پارامقناطیس نوعی از مرکباتی است که در ساختمان الکترونی خود الکترون‌های طاقه را دارا بوده و خاصیت پارامقناطیسی از تأثیر عکس‌العمل مؤمنت‌های زاویهٔ سپین الکترون‌ها و اوربیتال الکترون‌ها با میدان مقناطیسی خارجی نشأت می‌کند. مواد دیامقناطیسی این ساختمان الکترونی را ندارد. الکترون‌های طاقه در مرکبات کامپلکس در صورتی موجود می‌باشد که تعداد الکترون‌های دارای سویه‌های مختلف موجود بوده و جوره شدن آن‌ها و بی‌ثبات شدن شان، سبب تشکیل مرکبات کامپلکس می‌گردد. در فلزات انتقالی الکترون‌های ولانسی در اوربیتال d قرار دارند؛ بنابراین، خواص مرکبات کامپلکس آن‌ها باید مربوط به الکترون‌های طاقهٔ ولانسی در اوربیتال‌های d بوده باشد.

اصطلاحات کلیدی: مواد دیامقناطیسی؛ مواد پارامقناطیسی؛ مواد فیرومقناطیسی؛ نفوذپذیری؛ مقناطیس؛ مومنت مقناطیسی

Studying the Magnetic Properties of Compound Complex

Asociate prof. Abdul Mohammad Aziz

Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, Kabul Universtiy, Kabul, Afghanistan
Email: abdulmohammadaziz44@gmail.com

Abstract

The magnetistic properties of matter are achieved in two way by electrons: one is due to the rotational motion of the electron around its axis and the other is due to the movement of the electron around the nucleus (the orbit of the electron orbit). Paramagnetic compound is a type of citrus that has saghaneh electrons and paramagnetic properties are due to the reaction of the sepin electrons and orbital properties of electrons with external magnetic field. Diya's materials do not have the magnetism of this building. In transferred metals, electrons are located in orbital d, so their complex citrus properties must be related to the electrons of the orbital d-arch.

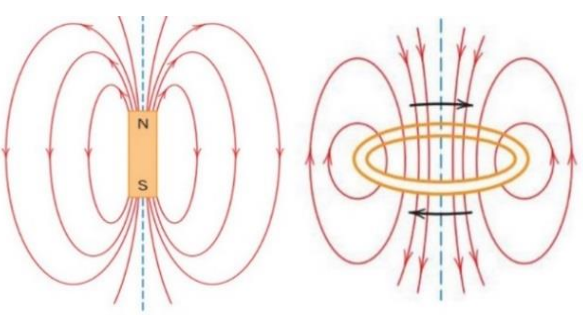
Keywords: Diamagnetic; Paramagnetic; Ferromagnetic; permeability; Magnetic Moment Magnetic Domains

مقدمه

بـا پیشـرفت علوم در مورد علم مقناطیس تحولات گوناگونی رونما گردید. چنان‌چه در عرصه‌های مختلف صنعت و طبابت این تحولات به مـلاحظه مـی‌رسد. به‌طور مثال: موتورهای الکتریکی قوی‌تر و کوچک‌تر، سنسورها، حافظه‌های مقناطیسی و کاربردهای طبی (تشخیص و تداوی) از جمله کاربردهـایی اند که با پیشـرفت عـلم مقناطیسی تحت تأثیر قرار گرفته‌اند. علم مقناطیسی نیز مانند: علوم دیگـر به نانوذرات کیمیایی ضرورت دارد؛ زیرا توضیح خواص مقناطیسی برای موارد فوق‌الذکر بدون استفاده از نانوذرات در عمل ناممکن اسـت. به‌طور مثال: افزایش ظرفیت حافظه‌های مقناطیسی توسط نانوذرات امکـان‌پذیر اسـت. برای فهـم تأثیرات نانوذرات در خـواص مقناطیسی مواد، لازم است تا ابتدا علت خـواص مقناطیسی مواد و پارامترهایی که این خواص را توضیح می‌کنند، مشخص شود و سپس با کمک آن، تأثیر نانوذرات بر این عـامل مشخص گـردد. از این‌رو در این مقاله، توضیحاتی در مورد خـواص مقناطیسی مـرکبات کامپلکس ارائه می‌شود. هدف این مقاله را دریافت بعضی از خواص مقناطیسی مرکبات کامپلکس تشکیل می‌دهد. در این مقاله از روش مروری یا کتاب‌خانه‌یی استفاده صورت گرفته است که در آن عامل مقناطیسی بودن مواد از جمله مرکبات کامپلکس توضیح گردیده است. این مقاله در پی این‌که مواد مقناطیسی از جمله مرکبات کامپلکس، دارای کدام خواص خاص اند؟

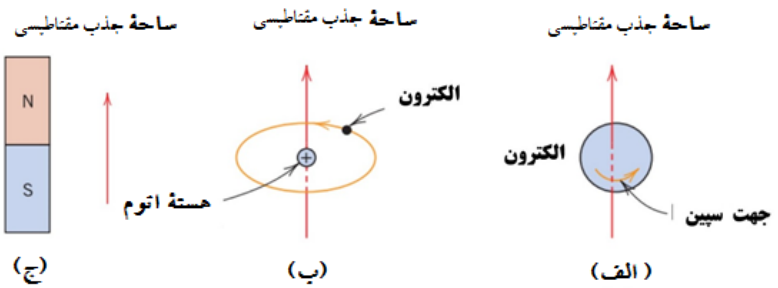
خواص مقناطیسی مواد

طوری‌که معلوم است، حرکت سریع ذرات چارج‌دار موجب ایجاد میدان مقناطیسی می‌شود. ایجاد میدان مقناطیسی در یک سیم‌پیچ تاب خوردهٔ حامل جریان برق نیز به‌همین دلیل است. شکل (۱) مشابهت یک مقناطیسی برقی را با یک آهن‌ربا (Magnet) نشان می‌دهد. خواص مقناطیسی مواد نیز به حرکت ذرات چارج‌دار مربوط است. سال‌ها علت خواص مقناطیسی مواد ناشناخته مانده بود تا این‌که با کشف این پدیده، دانشمندان موفق شدند علت خواص مقناطیسی مواد را توجیه کنند (۵).



شکل۱: نمایش مشابهت تولید میدان مقناطیسی در یک آهن‌ربا و یک سیم پیچ جریان (۲)

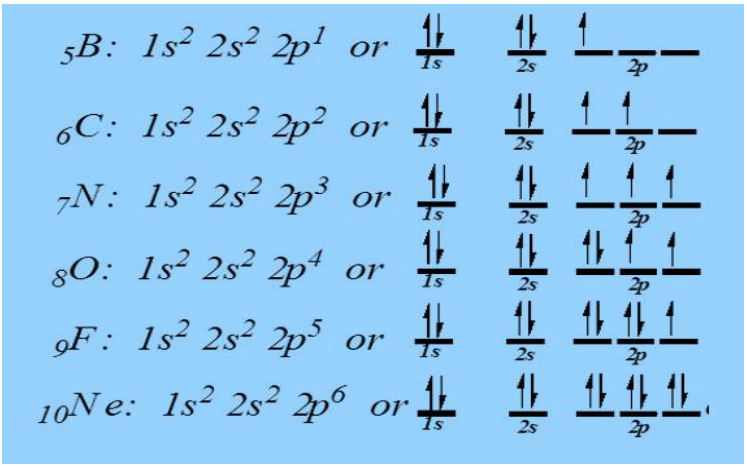
خواص مقناطیسی مواد از دو حرکت، سپین الکترون و دوران الکترون‌های سازنده آن سرچشمه می‌گیرد. در حرکت مداری، الکترون‌ها به دور هسته می‌چرخند و میدان مقناطیسی را تولید می‌نماید. حرکت سپین الکترون یک پدیده کوانتم مکانیکی است که به‌طور ساده می‌توان آن را به‌شکل چرخش الکترون‌ها به‌دور محورخود در نظر گرفت. این دو نوع حرکت الکترون بنابرآن‌چه که بیان شد، میدان مقناطیسی را تولید می‌کنند (شکل ۲) که البته تأثیر حرکت سپینی برای ایجاد خواص مقناطیسی به مراتب بیشتر از حرکت مداری است که توضیح علت آن از اهداف این مقاله نیست. با توجه به این موضوع می‌توان هر الکترون را به‌صورت یک آهن‌ربای میله‌مانند با دو قطب N و S در نظر گرفت. شکل(۲) مشابهت بین ساحهٔ مقناطیسی در یک آهن‌ربا با ساحهٔ مقناطیسی ناشی از سپین و حرکت دورانی الکترون در اتوم را نشان می‌دهد (٦).



شکل۲: نمایش مشابهت ساحهٔ جذب مقناطیسی یک آهن‌ربا با ساحهٔ جذب مقناطیسی ناشی از حرکت سپین الکترون (٦)
الف. نمایش نحوه حرکت سپین و ساحهٔ جذب مقناطیسی ناشی از آن، ب. نمایش حرکت دورانی الکترون و ساحهٔ جذب مقناطیسی ناشی از آن، ج. ساحهٔ مقناطیسی یک آهن‌ربا (۷)

عامل مایکروسکوپی خواص مقناطیسی

در هر اتوم یا آیون، در یک اوربیتال خاص، طبق قاعدهٔ هوند الکترون‌ها ابتدا اوربیتال‌های سویه‌های انرژیکی را با سپین‌های هم‌جهت به‌شکل طاقه (به‌صورت نیمه)، پر می‌کنند. بعد از پرشدن تمامی اوربیتال‌های سویهٔ انرژیکی به‌صورت نیمه‌پر، هر اوربیتال نیمه‌پر با یک الکترون دیگر با سپین مخالف جهت اشغال می‌گردد تا اوربیتال به حداعظمی الکترون‌ها پر گردد. شکل ذیل جریان پر شدن اوربیتال‌های سویه‌های انرژیکی بعضی از عناصر را توسط الکترون‌ها نشان می‌دهد:

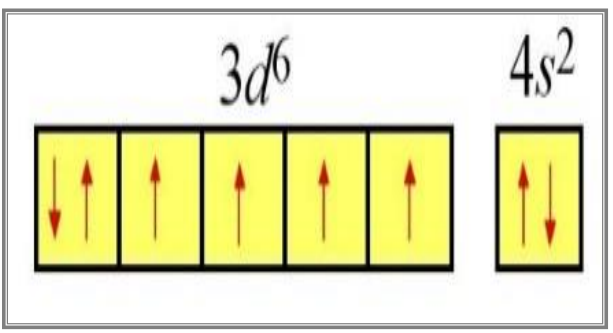


شکل۳: نمایش شیوه‌ی پرشدن اوربیتال سویهٔ P در عناصر مختلف(۵)

طوری‌که دیده می‌شود، به‌ترتیب از بالا به پایین تعداد الکترون‌ها افزایش می‌یابد.

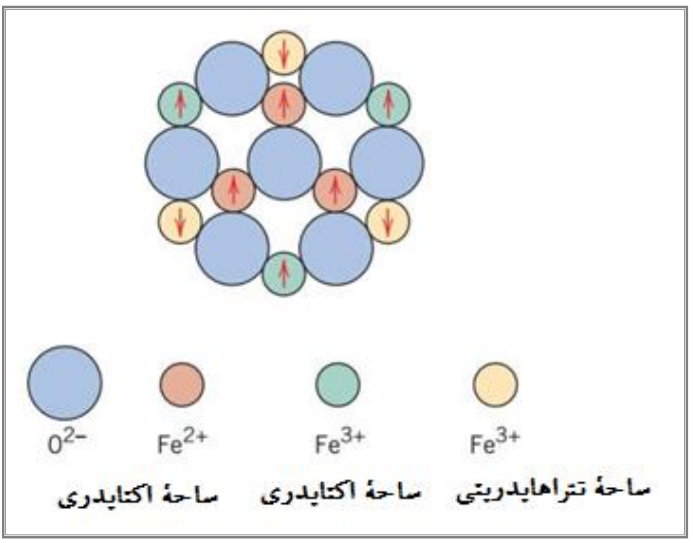
اگر هر سپین را همان‌گونه که بیان شد، یک آهن‌ربای میله‌مانند در نظر بگیریم، دو جهت سپین مختلف، متناظر با دو آهن‌ربا با دو جهت مختلف اند که اثر مقناطیسی یک دیگر را خنثی می‌نمایند. بنابراین، اوربیتال‌های پر مکمل خاصیت مقناطیسی را از خود نشان نمی‌دهند؛ اما اوربیتال‌های نیمه‌پر اساس خاصیت مقناطیسی مواد را تشکیل داده اند. عناصری که در شکل ۳ نشان داده شده‌اند، بنابر داشتن اوبیتال‌های نیمه‌پر، در حالت معمولی با اتوم‌های دیگری از نوع خود رابطهٔ کوولانسی تشکیل می‌دهند و این روابط کوولانسی از اشتراک اوربیتال‌های نیمه‌پر با دو جهت سپین مختلف تشکیل می‌شود. بنابراین، این حالت دارای اوربیتال‌های نیمه‌پر نه‌بوده و به‌حیث مواد مقناطیسی در نظر گرفته نمی‌شوند.

فلزات با داشتن اوربیتال‌های نیمه‌پر d مانند: آهن، کوبالت، نکل و غیره که جامد فلزی اند، خاصیت مقناطیسی را از خود نشان می‌دهند و به این مواد فرومقناطیسی می‌گویند.



شکل۴: نمایش اوربیتال‌های نیمه‌پر و عامل خاصیت مقناطیسی در عنصر آهن (۴)

دستۀ معـروف دیگـری از موادی با خاصیت مقناطیسی، اکسایدهـای مـانند: مگنتیت اند. طـوری‌که در شکل ۵ نشـــان داده شده اســـت، این مواد از چندین آیون تشکیل شده‌اند و جهت‌یابی ساحۀ جـذب مقناطیسی این آیون‌ها در سمت‌هـای مختلف از هـم فرق دارد؛ ولی آن‌هـا در مجموع بنابر غالب شدن ساحۀ جـذب مقناطیسی به یک جهت خاص، دارای خاصیت مقناطیسی مـی‌باشند. بر اســـاس ویژگـــی‌هـــای مقناطیسی، انواع مختلفـــی از مواد دییامقناطیسی، آنتی فرومقناطیس و غیره وجـود دارند که به‌دلیل این‌که خواص مقناطیسی قـابل مـلاحظۀ ندارند، لذا تذکـر در مورد شـان لازم نمـی‌باشد.



شکل۵: نمایش مؤمنت مقناطیسی در آیون‌های سازنده ترکیب Fe_3O_4 ، چگونگی ساحۀ مقناطیسی آیون‌ها غیر صفر (۱)

خواص مقناطیسی مرکبات کامپلکس فلزی

مرکبات پارا مقناطیسی نوعی از مرکباتی‌اند که دارای الکترون‌های طاقه بوده وخاصیت پارا مقناطیسی در آن‌ها در نتیجۀ عکس العمل مؤمنت‌های زاویه‌یی سپین الکترون‌هـــای اوربتال‌هـــای سویه‌هـــای انرژیکی با میدان‌های خارجی ناشـی مـــــی‌گردد. مؤمنت مقناطیســی مؤثـــــر برای یک ســیســتم پارامگنیتیک با درنظـــردا شت مؤمنت زایه‌یی سپین و نمـــبر کوانتم اوربیتالی از رابطۀذیل به‌د ست مـی‌آید:

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

در این رابطه S نمبر کوانتم، سپین وl نمبر کوانتم اوربیتالی مجموعی را افاده می‌کنند (۱۷).

تعداد لیگاندها و یا در واقع تعداد اتوم‌های الکترون‌دهندهٔ متوصل به فلز مرکزی را به‌نام عدد کواردینیش یاد می‌کنند که یکی از ویژگی‌های مر کبات کامپلکس است. اکثر کامپلکس‌های با عدد کواردینیشن مساوی خواص مقناطیسی مشابه را از خود نشان می‌دهند.

مقناطیسی شدن: اگر جسمی در یک میدان مقناطیسی با قدرت H^0 قرار گیرد، القاء مقناطیسی B یا جریان مقناطیسی در این جسم از رابطهٔ ذیل به دست می‌آید (۷):

$$B = H^0 + 4\pi M$$

در این رابطه H^0 قدرت میدان مقناطیسی خارجی و M شدت مقناطیسی شدن در فی واحد حجم است.

مؤمنت مقناطیسی: خواص مقناطیسی ماده به دو طـــریق توسط الکترون‌هـــا ایجاد مـــی‌شود: یکـــی ناشی از حرکت دورانی الکتـــرون به دور محور خودش، چون الکـــترون دارای چارچ منفی از این طـــریق می‌تواند مقناطیس تولید کند (مؤمنت سپین الکترون) و دیگـری ناشـی از حـرکت الکتـرون به دور هســـته (مؤمنت اوربیتالی الکترون)اســـت؛ پس مؤمنت مقناطیســـی تولیدی مواد مربوط به این دو خاصیت الکترون است. واحـــد مؤمنت مقناطیسی، بور مگنتون است و یک بور مگنتون مســـاوی به $BM = eh/4\Pi mc$ است. در این فـورمول e چـارچ الکترون، h ثابت پلانک ،m کتلهٔ الکـترون و c سـرعت نور است.

خواص خاص فلزات انتقالی، عبارت از توانایی آن‌ها در تشکیل آهن‌ربا است. کامپلکس‌های فلزی که الکترون‌های طاقه دارند، خاصیت مقناطیسی را دارا می‌باشند، چون در این عناصر الکترون‌های آخرین در اوربیتام‌های d قرار داشته و در حالت کامپلکس نیز الکترون‌ها در اوربیتال‌های d آن‌ها به‌شکل طاقه موجود می‌باشند (۸). به‌طور مثال:کامپلکس مونومیر Ti(III) دارای یک الکترون طاقه بوده و صرف نظر از ساختمان هندسی یا ماهیت لیگاندها باید پارامگنیتیک باشد. Ti (II) با دو الکترون d آن نوعی از کامپلکس‌های را تشکیل می‌دهد که دارای دو الکترون طاقه بوده و نوع دیگر آن بدون الکترون‌های طاقه است که دییامگنیتیک اند. به‌همین ترتیب آهن ترجیح می‌دهد تا به‌شکل Fe^{3+}موجود و نمبر کواردینیش شش را داشته باشد، چون Fe^{3+}دارای پنج الکترون طاقه است. لذا انتظار می‌رود تا پنج عدد سپین الکترون‌های طاقه را در کامپلکس Fe مشاهده کنیم که در مرکب $[FeF_6]^{3-}$ صدق می‌نماید. به‌همین ترتیب $[Fe(CN)_6]^{3-}$فقط یک الکترون طاقه دارد که آهن‌ربای ضعیف است. این روند را می‌توان براساس خواص لیگاندها توضیح داد، شاید CN دارای میدان الکتریکی قوی‌تری نسبت به F^- باشد. بنابراین، اختلاف انرژی در اوربیتال‌های d باید در کامپلکس سیانایدهابیشتر باشد (۵). برای منطق درست تحقق این پروسه، سپین مزدوج در سیانو کامپلکس‌های مذکور باید انرژی

ممکنه را داشته باشد. یعنی: اختلاف سطح انرژیکی باید بیشتر از انرژی دافعهٔ جوره شدن الکترون‌ها با هم باشد. از آن‌جایی‌که سیستم‌ها برای دست‌یابی به کم‌ترین انرژی ممکنه تلاش می‌کند، الکترون‌ها قبل از رسیدن به اوربیتال‌های بالاتر جفت می‌شوند. در این صورت قیمت سپین آن‌ها کوچک بوده و یک الکترونی که قبل از جفت شدن به سمت اوربیتال بالا حرکت می‌کند، قیمت سپین بلند را دارا است.

کامپلکس‌های چهار ضلعی به‌طور طبیعی خواص مقناطیسی ضعیف را دارا می‌باشند؛ زیرا هیچ یک از لیگاندها در داخل اوربیتال d قرار نداشته و در آن‌ها الکترون‌های d یا زیاد و یا بسیار کم اند که می‌توانند باعث نگرانی در مورد سپین بزرگ و یاکوچک شود. از طرف دیگر مرکبات کامپلکس مسطح مربع تنها از فلزات انتقالی با هشت الکترون d ساخته می‌شوند که مرکبات $[Ni(CN)_4]^{2-}$، $[PtCl_4]^{2-}$ و غیره دیبا مگنیتیک اند (٦).

از آن‌جایی‌که این طیف‌ها استحکام و قدرت لیگاندها را نشان می‌دهند؛ بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که مرکبا ت مسطح مربع دایم دارای قیمت سپین کوچک و قدرت مقناطیسیت شان ضعیف می‌باشد. در کامپلکس‌های دو یا چندفلزی که در آن‌ها هر یک از مراکز دارای تعداد الکترون‌های منحصر به خود اند، دارای قیمت سپین بزرگ بوده و حالت پیچیده‌تر را دارا می‌باشند.

اگر عمل متقابل بین دو یابیشتر مراکز فلزی باهم موجود باشد، ممکن الکترون‌ها جفت شوند و در نتیجه آهن‌ربایی ضعیفی را ایجاد خواهد کرد و یا این‌که یک‌دیگر را تقویت خواهد کرد. درصورتی‌که عمل متقابل دو یا چندین مرکز فلزی موجود نباشد، دراین صورت طوری عمل می‌نمایندکه در دو مالیکول جداگانه قرار داشته باشند.

مثال: کدام یکی از مرکبات کواردینیش پارامگنیتیک خواهد بود؟

الف. $[Zn(NH_3)_4]Cl$

ب. $K[FeCl_4]$.

ج . $[Cd(H_2O)_6]SO_4$

حل: هـر یک از مـرکبات فوق را به‌طور جداگانه در نظـر مـی‌گیریم، از آن جایی‌که هر مرکب تنها یک آیون کامپلکس را دارا اسـت، صـرف باید در نظـر بگیریم که چگـونه الکترون d در ساحهٔ لیگاند همان آیون پخش مـی‌گردد. ما مـی‌توانیم دیگر قسمت‌هـای (تعداد آیون‌ها) مـرکب را نادیده بگیـریم.

الف. آیون جست در $[Zn(NH_3)_4]Cl$ نمبر اکسیدیشن ۲+ را دارا است. بنابراین، آیون دارای ۱۰ الکترون d می‌باشد. زیرا اتوم جست دو الکترون 4s را از دست داده و هیچ الکترون سه‌بعدی برای تشکیل آیون وجود ندارد و برای پرکردن d-orbital توسط الکترون‌ها در ساختان‌چهار ضلعی ضرورت نیست؛ زیرا می‌دانیم که همه اوربیتال‌ها دارای جوره الکترون‌ها می‌باشند و بنابراین، مرکب دییامگنیتیک است.

ب. آیون آهن در مرکب $K[FeCl4]$ (دارای سپین کـوچک چهـارضلعی) نمبر اکسیدیشن ۳+ بوده. بنابراین، آیون مـذکور دارای الکترون در اوربیتال d است. زیرا اتوم آهن دو الکترون 4s و یک الکترون 3d را از دست مـی‌دهد. با افزایش ۵ الکـــــترون در دییاگرام d-orbital، مـرکب مذکور چهـارضلعی مشخص شده که در آن یک الکترون طاقه می‌باشد. این مرکب پارامگنیتیک ضعیف خواهد بود.

ج. آیون کدمیم در مرکب $[Cd(H_2O)_6]SO_4$ نمبر اکسیدیشن ۲+ را دارا بوده؛ بنابراین، درآیون آن ۱۰ الکترون در d موجود است؛ زیرا اتوم کدمیم دو الکترون 5s را از دست داده است. اما الکترون‌های 4d را برای تشکیل آیون از دست نداده و برای پـرکـــــردن d-orbital توسط الکترون‌ها در ساختمان‌چهار ضلعی ضرورت نیست. زیرا می‌دانیم که همه اوربیتال‌ها دارای جوره الکترون‌ها می‌باشند، لذا مرکب دییامگنیتیک است (۳).

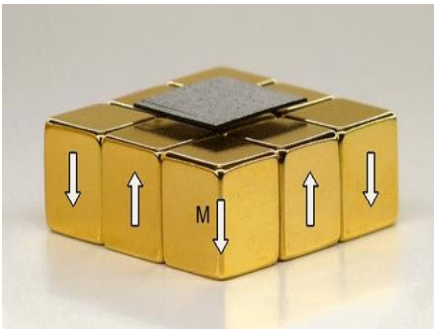
تقسیم مواد از نظر خاصیت مقناطیسی

مواد وابسته به‌خاصیت آن‌ها در میدان مقناطیسی خارجی به دسته‌های ذیل طبقه‌بندی می‌شوند:

پارا مگنیتیک: این مواد به طور ضعیف در ساحهٔ مقناطیسی جذب می‌شود.

مواد دییامقناطیسی

هنگامی‌که این مواد در یک میدان مقناطیسی قرار می‌گیرند، الکترون‌ها به‌گونهٔ جهت‌گیری می‌کنند که جهت مؤمنت مقناطیسی‌شان مخالف جهت میدان خارجی قرار می‌گیرند. مواد دییامقناطیسی توسط هر دو قطب آهن‌ربا دفع می‌شوند که مثال آن‌ها را می‌توان مس، نقره، طلا، سیلیسیم، آلومینیم اکساید (Al_2O_3) و گرافیت ارائه کرد.



شکل٦: گرافیت دیامقناطیس(۳)

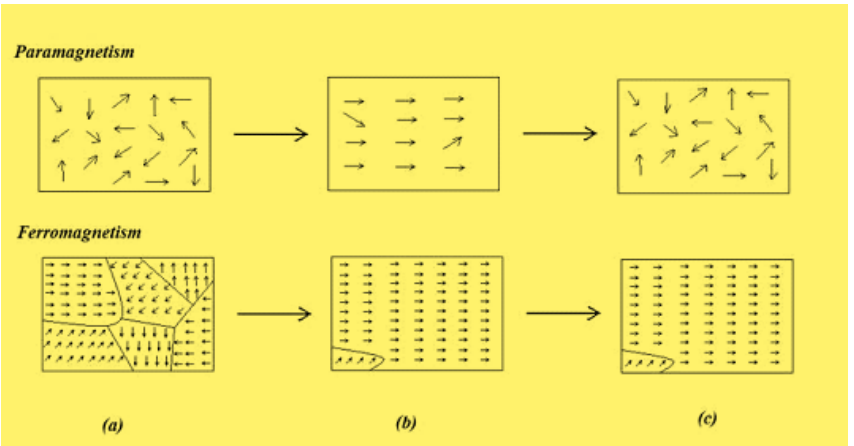
مالیکول نایتروجن نیز مثال خوبی از مواد دیامگنیتیک است.

مواد پارامقناطیسی

این خواص خاص در موادی ملاحظه می‌شود که الکترون‌های طاقه دارند. با اعمال یک میدان مقناطیسی خارجی به این مواد، مؤمنت مقناطیسی الکترون‌های طاقه با میدان مذکور هم‌جهت شده و آن را تقویت می‌کنند و در نتیجه این مواد توسط میدان مقناطیسی خارجی جذب می‌شوند. البته برای هم جهت نمودن تمام دوقطبی‌ها به میدان‌های خیلی بزرگی نیاز است و با حذف میدان خارجی، میدان القا شده و پارامقناطیس در مواد نیز از بین می‌رود؛ آلومینیم، تیتانیم و برخی آلیاژهای مس نمونه‌هایی از مواد پارامقناطیسی اند و مالیکول آکسیجن نیز مثال خوبی از پارامگنیتیک‌ها می‌باشد.

مواد فیرومقناطیسی

در این مواد نیز الکترون‌های طاقه وجود دارد که مؤمنت مقناطیسی را ایجاد می‌نمایند. مؤمنت‌های مقناطیسی این مواد به‌طور خودبه‌خود تمایل دارند تا هم جهت شوند. اما این اتفاق فقط در حرارت صفر مطلق رخ می‌دهد؛ چرا که در بالاتر از این حرارت، جنبش ذرات ماده به‌دلیل افزایش حرارت موجب برهم خوردن ساختمان مقناطیسی دوقطبی‌ها می شود. با قرار گفتن در یک میدان مقناطیسی خارجی، مؤمنت‌ها با میدان خارجی هم جهت می‌شوند و میدان را تقویت می‌کنند. پس از حذف میدان خارجی نیز مؤمنت‌های مقناطیسی جهت خود را حفظ کرده و ماده به آهن‌ربای دائمی تبدیل می شود. تنها سه عنصر آهن، نیکل و کوبالت و برخی مرکبات آن‌ها و نیز برخی مرکبات عناصر نادرهٔ زمین فیرومقناطیسی اند.



شکل۷: مواد فیرومقناطیسی و پارا مگنیتیک (۳)

خصوصیات مقناطیسی مرکبات کواردینیشن و نظریهٔ میدان کرستالی

خصوصیات مقناطیسی یک مرکب را می‌توان از ساختمان الکترونی و اندازهٔ اتوم‌های آن تعیین کرد، چون مقناطیسیت توسط سپین الکترون تولید می شود. تعداد الکترون‌های طاقه در یک مرکب خاص نشان‌دهندهٔ میزان مقناطیسی بودن این مرکب می‌باشد. در این بخش مقناطیسیت مرکبات عناصر بلاک d- ارزیابی می‌گردد، این مرکبات تمایل دارند تا الکترون‌های زیاد طاقه داشته باشند.

ویژه‌گی جالب فلزات انتقالی مربوط به توانایی آن‌ها در تشکیل است.

کامپلکس‌های فلزی که الکترون‌های طاقه دارند، پارامگنیتیک اند، چون الکترون‌های آخری در اوربیتال dقرار دارند. بنابرین، عدم مقناطیسیت باید به عدم الکترون‌های طاقه در اوربیتال d مربوط باشد. مجموعهٔ سپین الکترون‌ها با نمبر کوانتم سپین مربوط بوده که قیمت آن به ½+ یا ½ - افاده می‌گردد و در هنگام جوره بودن الکترون‌ها در یک اوربیتال مساوی به صفر است. اما در صورت طاقه بودن الکترون‌ها یک میدان مقناطیسی ضعیف ایجاد می‌گردد. ازدیاد الکترون‌های طاقه اثرات پارامگنیتیک را بیشتر و قوی می‌سازد. ساختمان الکترونی فلزات انتقالی (بلاک d) در یک مرکب کواردینیشن تغییر می‌نماید که این تغییرات مربوط به قوهٔ دافعه بین الکترون‌های موجود در لیگاندها و الکتروهای موجود در مرکب کامپلکس است. خاصیت پارامگنیتیک و دییامگنیتیک مرکبات کامپلکس وابسته به قدرت لیگاندها است (۳).

مؤمنت مقناطیسی مالیکول‌ها و آیون‌ها

مشاهدات تجربی اندازه‌گیری مؤمنت مقناطیسی در کامپلکس‌ها از روشی استفاده می‌کنند که در آن قیمت عددی بزرگ ویا کوچک سپین الکترون‌ها در نظر گرفته می‌شود (۷) .

اگر در یک اتوم یا آیون الکترون‌های طاقه موجود باشد، مؤمنت مقناطیسی نأشی از سپین آن‌ها تمامی اتوم‌ها و آیون‌ها را فرامقناطیسی می‌سازد. اندازۀ مؤمنت مقناطیسی سیستمی دارای الکترون‌های طاقه، به تعداد آن‌ها تناسب مستقیم دارد. هر قدرکه الکترون‌های طاقه در یک سیستم بیشتر باشد، به همان اندازه مؤمنت مقناطیسی آن بیشتر است. از این سبب برای تعیین مؤمنت مقناطیسی از تعداد الکترون‌های طاقۀ سیستم استفاده به عمل می‌آید. مؤمنت مقناطیسی پیمایش شده با قیمت سپین کوچک مرکب $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ اوربیتال‌های d تأیید می‌نماید که دارای قطبیت مقناطیسی بوده. اما قیمت سپین بزرگ اوربیتال d در مرکب $[Fe(CN)_6]^{3-}$ دارای چهار الکترون طاقه و دارای یک مؤمنت مقناطیسی است که این ترتیب را تأیید می‌نماید.

طبق قاعدۀ Hund Rule الکترون‌ها اوربیتال‌های عین سویه فرعی را طوری اشغال می‌نمایند که مجموعۀ قیمت‌های عددی آن‌ها اعظمی باشد. به‌عباره دیگر الکترون‌ها ابتدا اوربیتال‌های سویۀ فرعی را به‌شکل طاقه باهم‌جهت پر نموده و در صورتی‌که الکترون‌های اضافی موجود باشد، جوره شدن آن‌ها با جهت مخالف آغاز می‌گردد (۱). لذا بادر نظر داشت این قاعده در مجموع پنج اوربیتال d، یک اتوم عنصر ابتدا غرض حفظ انرژی جفت شدن به‌شکل طاقه اخذ موقعیت نموده و در صورت‌که لیگاندها علاوه گردد، حالت پیچیده‌تر شده که تقسیم انرژی بین اوربیتال‌های d سبب افزایش انرژی مورد نیاز انتقال الکترون در سویۀ بلند انرژیکی می‌گردد. زمانی‌که الکترون‌ها در اوربیتال‌های d سویۀ انرژیکی به‌طور طاقه اخذ موقعیت نماید، در قدم بعدی یک الکترون در اوربیتال d سویۀ بالایی انرژیکی جاگزین می‌گردد و یا این‌که الکترون‌های اوربیتال‌های سویۀ پایانی جوره می‌شود. در این مورد مقاومت لیگاندها سبب تعیین انتخاب عمل شده و در صورتی‌که انرژی تجرید نسبت به انرژی جوره شدن بیشتر باشد، الکترون‌ها جوره نگردیده و اوربیتال‌های سویۀ بلندتر را اشغال می‌نماید. به‌عبارت دیگر با یک لیگاند دارای میدان مقناطیسی قوی کامپلکس‌های دارای قیمت سپین کوچک را تشکیل می‌دهد و با یک لیگاند دارای میدان مقناطیسی ضعیف کامپلکس‌های دارای قیمت سپین بزرگ را تشکیل می‌دهد (۵).

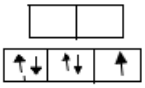
امپلکس‌های دارای قیمت سپین کوچک حاوی جفت الکترونی زیاد بوده و میدان مقناطیسی ضعیف کامپلکس‌های دارای قیمت سپین بزرگ را تشکیل می‌دهد. زیرا انرژی تجرید نسبت به انرژی جوره شدن بیشتر باشد، همچو کامپلکس‌ها دییامگنیتیک بوده که مثال آن‌را می‌توان $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ارائه کرد.

کامپلکس‌های دارای قیمت سپین بزرگ نوعی از کامپلکس مقناطیسی بوده و بادرنظر داشت این‌که آیا با یک لیگاند دارای میدان ضعیف و یا قوی کوردینشن نموده است، باید خاصیت پارا مگنیتیک آن‌را توضیح کرد.

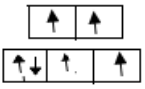
مثال: آیون Fe^{3+} با کدام یک از لیگاندهای ذیل کواردینیشن گردد تا آیون کامپلکس دارای مقناطیسیت قوی را تشکیل نماید؟

آیون‌ها عبارت از: EDTA و CN اند.

ل: آهن دارای شش الکترون ولانسی بوده و در مرکب $[Fe(CN)_6]^{3-}$ آهن دارای ۵ الکترون‌های ولانسی می‌باشد و CN لیگاند قوی است که جذب‌کنندهٔ انرژی بوده و شش موقعیت کواردینیشن را اشغال می‌نماید:



طوری‌که دیده می‌شود، اوربیتال‌های سویهٔ d الکترون‌های طاقهٔ بیشتر را دارا اند؛ بنابراین، مقناطیسیت $[Fe(CN)_6]^{-}$ بیشتر است (۱).



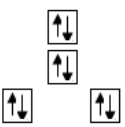
آهن دارای شش الکترون ولانسی بوده و لیگاند EDTA نسبت به CN ضعیف است. بنابراین، انشعاب EDTA کم‌تر صورت می‌گیرد و از طرف دیگر شش موقعیت کواردینیشن موجود است. بنابراین، مقناطیسیت $[Fe(EDTA)_3]^{-}$ کم‌تر است.

مثال: ZnI_4 دارای هشت الکترون ولانسی بوده، اگر مشخص شود که دییامقناطیس است، آیا ساختمان هندسی چهار ضلعی یامربع را به‌خود اختیار می‌نماید؟ $Zn \quad 1s^2\ 2s^2 2p^6\ 3s^2 3p^6 3d^{10}\ 4s^2$

حل: ساختمان الکترونی این دو ساختمان هندسی (چهار ضلعی و مربع) برای هشت الکترون d اوربیتال آن از هم فرق دارند.

تترا هایدرال

وبرای مربع



شکل هندسی چهار ضلعی دارای دو الکترون طاقه و هندسی مسطح الکترون طاقه نداشته و قیمت عددی سپین آن صفر است. چون جست دییا مگنیتیک است؛ بنابراین، ساختمان هندسی مرکب ZnI_4 باید مربع مسطح باشد.

پیمایش قدرت مقناطیسی مرکبات کامپلکس

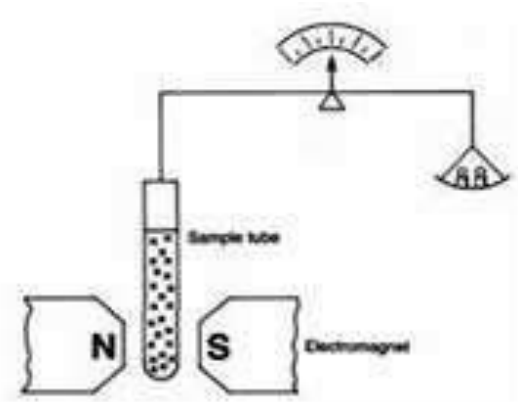
توسط ترازوی گوی خاصیت پارمگنیتیک مرکبات کامپلکس را می‌توان اندازه‌گیری کرد. طوری که مقداری از مرکب کامپلکس مورد نظر را در برابر وزن معادل بادر نظر داشت میدان مقناطیسی قرار داده، پیمایش پارا مقناطیسیت مواد را می‌توان به ساده‌گی انجام داد.

طوری‌که می‌دانید موادی را که اتوم‌ها و مالیکول‌های سازندۀ آن‌ها خاصیت مقناطیسی دارند، به نام مواد مقناطیسی یادمی‌شوند. نحوۀ جهت‌گیری دو قطبی‌های مقناطیسی کوچک در مواد مقناطیسی مختلف، متفاوت است. مواد بر اساس تعداد الکترون‌های طاقۀ اتوم‌های تشکیل‌دهنده‌ی خود می‌توانند به مواد پارامقناطیس، دییامقناطیس، فرومقناطیس و آنتی فرومقناطیس تقسیم می‌شوند. مواد دییامقناطیس فاقد الکترون طاقه اند. مواد پارا مقناطیس دارای یک یا چند الکترون طاقه می‌باشند. در مواد فرومقناطیس و انتی‌فرومقناطیس سپین های اتوم‌های مجاور به‌ترتیب در جهت تقویت و تضعیف سپین مجموعی عمل می‌نماید (۸).

شکل ۸: نمونۀ مرکب کامپلکس و اندازۀ نمودن قدرت مقناطیسی آن در ترازوی گوی (۳)

برای کار با ترازوی گوی، نمونه مورد آزمایش را قبل از به‌کار بردن میدان مقناطیسی به‌دقت وزن می‌کنند، سپس با استفاده از یک سری فورمول‌ها و روابط که پیچیده می‌باشند، تأثیرپذیری مقناطیسی نمونه را به دست می‌آورند.

در نتیجۀ همچو آزمایشات پیمایش مومنت مقناطیسی نتیجه می‌شود که آیون دارای قیمت عددی سپین کوچک $[Fe(CN)_6]^{4-}$ d^6 دییامگنیتیک بوده؛ در حالی‌که آیون کامپلکس $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ d^6 با داشتن چهار الکترون طاقه و قیمت سپین بزرگ پارامگنیتیک است. به این اساس با مشاهدات مومنت مقناطیسی می‌توان تعداد الکترون‌های طاقه را تعیین کرد.



شکل۹: تروزوی گوی در حالت اندازه‌گیری قدرت مقناطیسی کامپلکس‌ها

وزنه‌های اضافه شده (برای اجسام پارامقناطیس) و یا کم شده (برای اجسام دیبا مقناطیس) معیاری از نیروی وارد شده بر نمونه‌ی از طرف میدان آهن‌ربایی می‌باشد (۸).

نتایج و مناقشه

مطالعات نشان داده است که خواص مقناطیسی ماده به دو طریق توسط الکترون‌ها حاصل می‌شوند: یکی ناشی از حرکت دورانی الکترون به دور محور خودش، چون الکترون دارای چارچ منفی از این طریق ساحه تولید می‌کند (مؤمنت سپین الکترون) و دیگری ناشی از حرکت الکترون به دور هسته (مؤمنت اوربیتالی الکترون) است.

تحقیقات نشان داد که خصلت مقناطیسی مواد مربوط به ساختار اتوم بوده که حرکت چارچ برقی، میدان مقناطیسی را ایجاد می‌کند. پس الکترون کوچک‌ترین واحد چارچ مقناطیسی است که حرکت آن در داخل اتوم باعث ایجاد میدان مقناطیسی می‌شود. دو نوع حرکت الکترون در اطراف هستهٔ اتوم سبب ایجاد میدان مقناطیسی شده است: چرخش الکترون به دور محور خودش که آن را سپین الکترون می‌نامند و چرخش الکترون به دور هسته که آن را حرکت اوربیتالی می‌نامند. بنابراین، هم‌چو حرکت‌ها «هر دو» باعث ایجاد مؤمنت مقناطیسی می‌شوند. نتیجه این‌که اگر مؤمنت مقناطیسی تمام الکترون‌ها هم‌جهت می‌بود، تمام مواد مقناطیسی می‌شدند. اما چنین نیست، دلیل آن در یک اوربیتال دو الکترون قرار داشته. یعنی مؤمنت مقناطیسی دو الکترون در یک اوربیتال مخالف هم بوده (مطابق به عقربهٔ ساعت و دیگری مخالف عقربهٔ ساعت) و به‌همین دلیل مؤمنت مقناطیسی یک‌دیگر را خنثی می‌کنند. دوم این‌که در مورد حرکت اوربیتالی الکترون‌ها، در یک قشر الکترونی که به‌طور کامل از الکترون‌ها پُرشده باشد، مؤمنت‌های مقناطیسی یک‌دیگر را خنثی می‌کنند. نتیجه این‌که اکثر عناصر اقشار الکترونی پر شده را دارند. بنابراین، مجموعهٔ مؤمنت مقناطیسی اتوم‌های آن‌ها صفر بوده و مواد

دیيا مگنیتیک می‌باشند. برعکس عناصر که اقشار الکترونی پر ناشده دارند؛ مانند: بعضی عناصر فلز انتقالی یا سلسله‌های لنتانیدها و اکتینیدها، مجموعۀ مؤمنت مقناطیسی صفر را دارا نمی‌باشند. بنابراین، هر اتوم این عناصر یک مؤمنت مقناطیسی دائمی را ایجاد می‌کند و به‌شکل دو قطب مقناطیس عمل می‌کنند. وقتی عنصر یا ماده ترکیبی در معرض میدان مقناطیسی قرار می‌گیرد، نتیجۀ نهایی به چگونگی تعامل دوقطبی مقناطیسی به میدان اعمال شده ارتباط دارد.

بر اساس برتری‌ها وخواص‌های فوق مواد را به شش دسته تقسیم کرده اند:

مـواد دییامقناطیسی(Diamagnetic)، مـوادپارامقناطیسی(Paramagnetic)، مـواد فیرومقناطیسی (Ferromagnetic)، مـــواد انتیفرومقناطیس (Antiferromagnetism) ، موادِفـــری‌مقناطیسی Ferriomagnetis) و مـواد بَرپارامقناطیسی (Per Paramagnetic).

مرکب پارامقناطیس نوعی از مرکباتی است که الکترون‌های طاقه را دارا بوده و خاصیت پارامقناطیسی از تأثـــیر عکس‌العمل مؤمنت‌هـــای زاویۀ سپین الکترون‌ها و اوربیتال الکترون‌ها با میدان مقناطیسی خارجی ناشـی می‌شود.

در این تحقیق توضیح شده است که خواص خاص فلزات انتقالی، توانایی آن‌ها در تشکیل آهن‌ربا است. کامپلکس‌های فلزی که الکترون‌های طاقه دارند، خاصیت مقناطیسی را دارا می‌باشند؛ چون در این عناصر الکترون‌های آخرین در اوربیتال d قرار داشته و در حالت کامپلکس نیز الکترون‌ها در اوربیتال‌های d آن‌هابه‌شکل طاقه موجود می‌باشند.

اگر در حوزه‌های مقناطیسی سپین‌ها به‌طور غیر موازی جهت‌گیری کرده باشند، مؤمنت مقناطیسی حوزه‌ها یک‌دیگر را خنثی نموده و خاصیت آنتی‌فرومقناطیس مشاهده می‌شود. افزایش حرارت موجب برهم زدن جهت‌گیری‌های غیرموازی در حوزه‌ها و افزایش خاصیت مقناطیسی می‌شود و بالاتر از یک حرارت معین که به حرارت نیل TN معروف است، جسم به‌صورت پارامقناطیس عمل می‌کند. یک مادۀ انتی‌فرومقناطیس در حرارت آبی‌سازی(نیل) بیشترین خاصیت مقناطیسی را از خود نشان می‌دهد.

نتیجه‌گیری

در این مقاله علت خاصیت مقناطیسی مواد مشخص شد. مشخص شدن مواد بر اساس خاصیت مقناطیسی به گروپ‌های مختلفی تقسیم‌بندی می‌شوند که دو نوع فرومقناطیسی و فری‌مقناطیسی دارای خاصیت مقناطیسی اند. با معرفی منحنی‌های هیسترزیس خواص مقناطیسی مواد به ویژگی‌های مایکروسکوپیک آن نسبت داده شد. پارامترهای مهمی از روی منحنی هیسترزیس تعریف شد که

معرف میزان نرمی و سختی مواد مقناطیسی اند. مطالب این مقاله به‌عنوان پایه‌یی برای مباحث درباره کاربردهای نانوفناوری در مقناطیسی مورد استفاده قرار خواهد گرفت:

۱. سلوک مقناطیسی مواد مـربوط به ساختار اتوم بوده که حـرکت چارچ برقـی، میدان مقناطیسی را ایجاد مـی‌کند؛ پس الکـترون کوچـک‌ترین واحد چـارچ مقناطیسی اسـت که حـرکت آن در داخـل اتوم باعث ایجاد میدان مقناطیسی می‌شود.

۲. اگر در یک اوربیتال دو الکترون قرار داشته، یعنی مؤمنت مقناطیسی دو الکترون در یک اوربیتال مخالف هم بوده (مطابق به عقربهٔ ساعت و دیگری مخالف عقربهٔ ساعت) مؤمنت مقناطیسی یک‌دیگر را خنثی می‌کنند.

۳. در یک قشرالکترونی که به‌طور کامل از الکترون‌ها پُرشده باشد، مؤمنت‌های مقناطیسی یک‌دیگر را خنثی می‌کنند. نتیجه این‌که اکثر عناصر اقشار الکترونی پر شده را دارند. بنابراین؛ مجموعهٔ مؤمنت مقناطیسی اتوم‌های آن‌ها صفر بوده و مواد دییا مگنیتیک می باشند.

۴. عنـاصر کـه اقشـــار الکتـــرونی پرنـاشـــده دارنـد؛ مـانـنـد: بعضـــی عنـاصر فلز انتقـالی یـا سلسله‌هـای لنتانیدها و اکتینیدها، مجموعهٔ مؤمنت مقناطیسی صفر را دارا نمی‌باشند. بنابراین، هر اتوم این عناصر یک مؤمنت مقناطیسی دائمی را ایجاد می‌کند و به‌شکل دو قطب مقناطیس عمل می‌کنند.

۵. فـری‌مقناطیس‌هـا پس از حـذف میدان خارجی نیز خاصیت مقناطیسی خود را حفظ مـی‌کنند و تبدیل به آهن‌ربای دائمـی مـی‌شوند. سنگ معـدنی مگنیتیت (اکساید آهن) نمونهٔ از این مواد است.

۶. اکثر کامپلکس‌هـا با عدد کوردینیشن مساوی خواص مقناطیسی مشابه را از خود نشان مـی‌دهند.

۷. مـــواد پارا مقناطیس دارای یک یا چند الکتـــرون طاقه مـــی‌باشند. در مواد فـــرو مقناطیس و انتی‌فـــرومقناطیس سپین‌هـــای اتوم‌هـــای مجـــاور به‌ترتیب در جهت تقویت و تضعیف سپین مجموعـــی مـی‌باشند.

پیشنهادات

خاصیت مقناطیسی مواد باید در مفردات کیمیای نانو ذرات و خاصیت مقناطیسی مرکبات کامپلکس در کیمیای مرکبات کامپلکس که تحت عنوان کیمیای غیر عضوی (III) تدریس می‌گردد، علاوه گردد.

منابع

(1) Ahmed, H. U., et al. "Handbook of Nanophysics." CRC PressI Llc, 2010.
(2) Alharbi, Abdulaziz Aiyedh. "Fundamental magnetic properties at nanometer scale."
(3) Coey, John MD. Magnetism and magnetic materials. Cambridge University Press, 2010.
(4) Craik, Derek J. "Magnetism: principles and applications." Magnetism: Principles and Applications, by Derek J. Craik, pp. 468. ISBN 0-471-95417-9. Wiley-VCH, September 2003. (2003): 468.
(5) Himpsel, F. J., et al. "Magnetic nanostructures." Advances in physics 47.4 (1998): 511-597.
(6) Nie, J. F. "Physical metallurgy of light alloys." Physical Metallurgy 3 (2014).
(7) O'handley, Robert C. Modern magnetic materials. Wiley, 2000.
(8) Papaefthymiou, Georgia C. "Nanoparticle magnetism." Nano Today 4.5 (2009): 438-447.