

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «НОВОСИБИРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ».

Физический факультет

Кафедра общей физики

Крутько Ева-Катерина Сергеевна

КУРСОВАЯ РАБОТА

**Исследование температурной и полевой зависимостей  
намагниченности нитроксила**

Электромагнитный практикум, 2 курс, группа №19302

**Научный руководитель:**

к.х.н. А.С. Богомяков  
Оценка научного руководителя

«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

**Преподаватель практикума**

к.т.н. В.Т. Астрелин  
Оценка преподавателя практикума

«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

**Куратор практикума:**

к.т.н. В.Т. Астрелин  
Итоговая оценка

«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

Новосибирск 2020

## **Аннотация**

Целью моей работы являлось изучение магнитных свойств производных пиридил-замещенных нитроксилов в зависимости от температуры и напряжённости поля. Исследование магнитных свойств проводилось на СКВИД — магнетометре MPMSXL. Мною были освоены методики обработки экспериментальных данных в программе OriginLab. Зависимости намагниченности от напряженности поля подтвердили предположения о типе преобладающего магнетизма в изучаемых веществах. Были найдены зависимости парамагнитной восприимчивости от температуры, у обоих веществ они подчиняются закону Кюри-Вейса. По построенным графикам были получены экспериментальные значения констант Кюри исследуемых веществ, которые хорошо согласуются с рассчитанными теоретически в пределах погрешности.

Ключевые слова: магнетизм, парамагнетик, магнитная восприимчивость, органический радикал.

## **Оглавление**

Оглавление	3
Введение	4
Теоретическая часть	6
Описание эксперимента.	9
Результаты и обсуждение.	11
Анализ результатов эксперимента.	14
Выводы.	15
Список литературы.	15

## Введение

В природе все вещества взаимодействуют с магнитным полем, характер взаимодействия определяется магнитными свойствами вещества, иначе говоря, типом магнетизма. Так вещества могут втягиваться в магнитное поле или выталкиваться из него в зависимости от преобладающего типа магнетизма, который определяется тем, как ведут себя собственные или наведённые магнитные моменты в веществе и само вещество в магнитном поле.

Одним из основных типов магнетизма является диамагнетизм, который является свойством любого вещества. Очень многие органические и неорганические соединения при взаимодействии с магнитным полем ведут себя как диамагнетики (выталкиваются из поля). И лишь те вещества, молекулы которых содержат неспаренные электроны, ведут себя как парамагнетики (втягиваются в магнитное поле), поскольку их диамагнетизм значительно перекрывается парамагнетизмом. Иначе говоря, диамагнитная составляющая магнитной восприимчивости присуща всем без исключения веществам, независимо от того, будет ли она преобладающей (в диамагнетиках) или нет (в парамагнетиках). Наличие магнитных моментов молекул обусловлено содержанием неспаренных электронов. Наличие взаимодействий между магнитными моментами может приводить к тому, что ниже определённой температуры (температуры Кюри или температуры Нееля) парамагнетик может переходить в магнитоупорядоченное состояние - становиться ферро-, ферри- или антиферромагнетиком.

Для определения того, какого типа магнетиком является вещество необходимо изучение как температурных, так и полевых зависимостей намагниченности и магнитной восприимчивости. В настоящей работе проведено исследование магнитных свойств новых органических радикалов - производных пиридил-замещенных нитроксидов I и II.

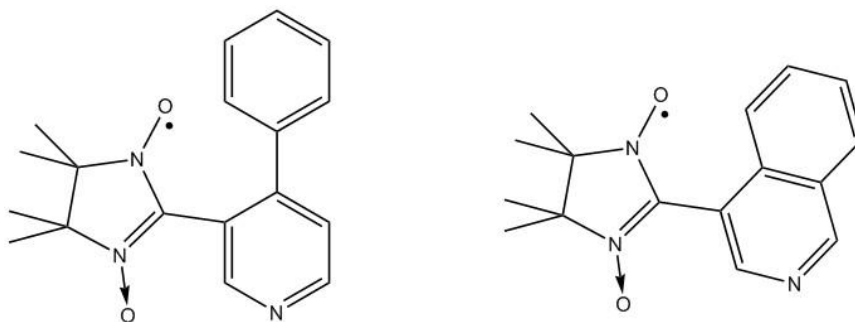


Рис. 1. Структурные формулы веществ I и II соответственно.

Целью работы являлось определение преобладающего типа магнетизма в веществах и нахождение их магнитных характеристик.

Основные задачи:

- 1) По полученным данным о намагниченности понять, зависит ли магнитная восприимчивость от напряжённости поля и сделать вывод о типе магнетика;
- 2) Определить поведение веществ при температуре от 2°К до 300°К.

## Теоретическая часть

Магнетики способны намагничиваться в магнитном поле из-за имеющихся во всех атомах молекулярных токов. В слабых полях намагниченность вещества пропорциональна напряжённости поля, что записывают как  $M = \chi \cdot H$ , где  $\chi$  - магнитная восприимчивость,  $H$  - напряженность магнитного поля. Намагниченность определяется как магнитный момент единицы объёма вещества. Магнитная восприимчивость диамагнетиков и парамагнетиков мала (для диамагнетиков она отрицательна) и численно составляет величину порядка  $10^{-4}$  —  $10^{-6}$ , при этом она практически не зависит от напряжённости приложенного магнитного поля вследствие конкурирующего влияния теплового движения. Заметные отклонения наблюдаются только в области сильных полей или низких температур. Поэтому для слабых полей зависимость  $M$  от  $H$  линейна. Отсюда можно делать вывод, если в слабом поле  $\chi$  положительна, вещество является парамагнетиком, иначе - диамагнетиком. Помимо объемной магнитной восприимчивости вещества (безразмерная), иногда используют понятие удельной магнитной восприимчивости, равной восприимчивости единицы массы вещества. В СИ удельная восприимчивость измеряется в обратных килограммах ( $\text{м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$ ). Аналогично, молярная магнитная восприимчивость определяется как восприимчивость одного моля вещества и измеряется в обратных молях ( $\text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ ). В магнетохимии принято использовать единицы СГС, тогда размерность молярной магнитной восприимчивости  $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ , а намагниченности  $\text{Гс} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ .

В своей работе я рассматривала вещества, атомы или молекулы которых содержат неспаренные электроны и обладают собственными магнитными моментами. Это вещества, у которых во внешнем поле происходит упорядочение магнитных моментов, приводящее к появлению намагниченности в направлении поля, соответственно, они втягиваются в поле и являются

парамагнетиками. Диамагнетики же намагничиваются против направления внешнего магнитного поля, а их атомы и молекулы не обязательно имеют собственные магнитные моменты.

На основе изученных статей о подобных веществах с другими заместителями, я сделала предположение, что мои вещества будут вести себя как парамагнетики. Так как для парамагнетиков магнитная восприимчивость не зависит от напряженности поля при постоянной температуре  $\chi_T \neq \chi(H)$ , при постоянной напряжённости поля для идеального парамагнетика понижение температуры должно приводить к уменьшению степени термического разупорядочения. Для идеального парамагнетика зависимость парамагнитной

восприимчивости от температуры выглядит так  $\chi = \frac{C}{T}$ , где  $C$  – константа Кюри.

Это равенство называют законом Кюри. Оно справедливо для многих реальных парамагнетиков. Если же мы хотим учесть неидеальность, мы можем изменить

выражение следующим образом  $\chi = \frac{C}{T - \theta}$ , где  $\theta$  – константа Вейса и

асимптотическая температура Кюри. Источником температурной зависимости часто являются взаимодействия между парамагнитными центрами – неспаренными электронами, которые обладают собственными магнитными моментами.

Магнитная восприимчивость парамагнитных соединений имеет две составляющие — диамагнитную и парамагнитную. Диамагнитную восприимчивость можно найти по схеме Паскаля, представив ее как сумму

атомных восприимчивостей и конститутивных поправок,  $\chi_d = \sum_{i=1}^N n_i \chi_i + \sum \lambda_i$

где  $\chi_i$  - диамагнитная восприимчивость  $i$ -го атома

$n_i$  - число атомов данного вида

$\lambda$  - конститутивные поправки

$N$  - общее число атомов в молекуле

Таким образом, парамагнитную восприимчивость можно выразить через полную экспериментальную и рассчитанную диамагнитную  $\chi_p = \chi - \chi_d$ .

Магнитная проницаемость это коэффициент, характеризующий связь между магнитной индукцией  $B$  и напряжённостью магнитного поля  $H$  в веществе.  $\vec{B} = \mu \mu_0 \vec{H}$ , где через  $\mu_0$  обозначена магнитная постоянная. Магнитная проницаемость в СИ связана с магнитной восприимчивостью  $\chi$  соотношением:

$\mu = 1 + \chi$ , в СГС  $\mu_0 = 1$  и аналогичное соотношение выглядят как  $\mu = 1 + 4\pi\chi = \frac{B}{H}$ , в обеих системах единиц является безразмерной величиной. Для парамагнетиков магнитная проницаемость имеет значение больше единицы, для диамагнетиков – меньше единицы.



## Описание эксперимента.

Основой установки является СКВИД (от англ. SQUID, Superconducting Quantum Interference Device — «сверхпроводящий квантовый интерферометр») – магнитометр MPMS XL. Работа сквида основана на использовании эффекта Джозефсона в сверхпроводниках и явления квантования магнитного потока. В качестве измерительной части прибора содержится интерференционный датчик – сквид, представляющий собой замкнутую петлю сверхпроводника, в которой имеется слабое звено, где сверхпроводимость существует, но может быть разрушена очень слабым током. Сквид преобразует слабые изменения в магнитном поле в сильные электрические сигналы в присутствии сильных магнитных полей, которые создаются сверхпроводящим соленоидом. Намагниченность вещества определяется при прохождении образца через приемную катушку, возникающее при этом изменение суммарного магнитного потока фиксируется сквидом.

Благодаря этому достигается высокая чувствительность, что позволяет работать с очень слабыми магнитными полями. Измерения происходят в широком диапазоне температур - от 2°К до 400°К. Для этого магнитометр помещается в сосуд Дьюара с жидким гелием, температура кипения которого составляет 4,2°К.

Погрешность измерения температуры равна  $\frac{\delta T}{T}$  и при  $T > 20^\circ\text{K}$  не превышает  $10^{-2}$  °К. Значения  $\delta T$  записываются магнетометром для каждого измерения.

Погрешности измерения намагниченности при  $H = 5000$  Э в диапазоне температур 2-300°К составляют меньше 0,01%. Среднее значение отклонения при измерении намагниченности при таких условиях для соединений I и II меньше 0,1%. Для вещества II при понижении напряженности поля с 5000 Э до 500 Э при  $T = 300^\circ\text{K}$  отклонения у четырех измерений начали расти сначала до

4%, 8%, а затем и до 32,3% и 40,2%. Аналогичное измерение при высокой температуре для вещества I не проводилось.

Для проведения измерений, образцы помещали в маленькую ампулу, магнитные свойства которой были предварительно измерены, и закрепляли на длинном стержне. Стержень с образцом медленно помещается сначала в шлюз для откачки теплого воздуха и перевода на гелиевую атмосферу, затем в сосуд Дьюара для проведения всех измерений.

Магнитная восприимчивость является коэффициентом пропорциональности в соотношении  $M = \chi \cdot H$ . При этом, если зависимость намагниченности  $M$  от  $H$  при постоянной температуре линейна, то магнитная восприимчивость не зависит от поля  $\chi_T \neq \chi(H) = \text{const}$ .

Магнитная восприимчивость  $\chi$  вычисляется из данных напряженности и намагниченностей  $M_{\text{эксп}}$  и  $M_{\text{амп}}$  ампулы (рассчитана заранее) по формуле

$$\chi = \frac{(M_{\text{эксп}} - M_{\text{амп}})}{H \cdot v} + \chi_d, \quad \text{где } v_i = \frac{m_i}{M_i} - \text{количество вещества в молях. Эффективный}$$

магнитный момент вычислялся по формуле  $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{3k}{N_A \cdot \beta} \cdot \chi T} \approx \sqrt{8 \chi T}$ , где  $N_A$  — число Авогадро,  $\beta$  — магнетон Бора и  $k$  — постоянная Больцмана.

Расчет диамагнитной восприимчивости проводился по схеме Паскаля следующим образом: для каждого вещества бралась сумма диамагнитных восприимчивостей атомов из табличных значений с поправками на двойные связи  $C=C$  и  $C=N$ . Для первого вещества брутто-формула  $C_{18}H_{20}N_3O_2$ , для второго —  $C_{16}H_{18}N_3O_2$ . Таким образом  $\chi_{d1} = 151,15 \cdot 10^{-6}$ ,  $\chi_{d2} = -138,79 \cdot 10^{-6}$ .

## Результаты и обсуждение.

Зависимости намагниченности от напряженности магнитного поля для веществ I и II при температуре 2°К представлены на рис. 2. Значения намагниченности положительные и намагниченность линейно возрастает с увеличением напряженности внешнего магнитного поля. Это подтверждает, что соединения I и II являются парамагнетиками и для них магнитная восприимчивость не зависит от напряженности поля.

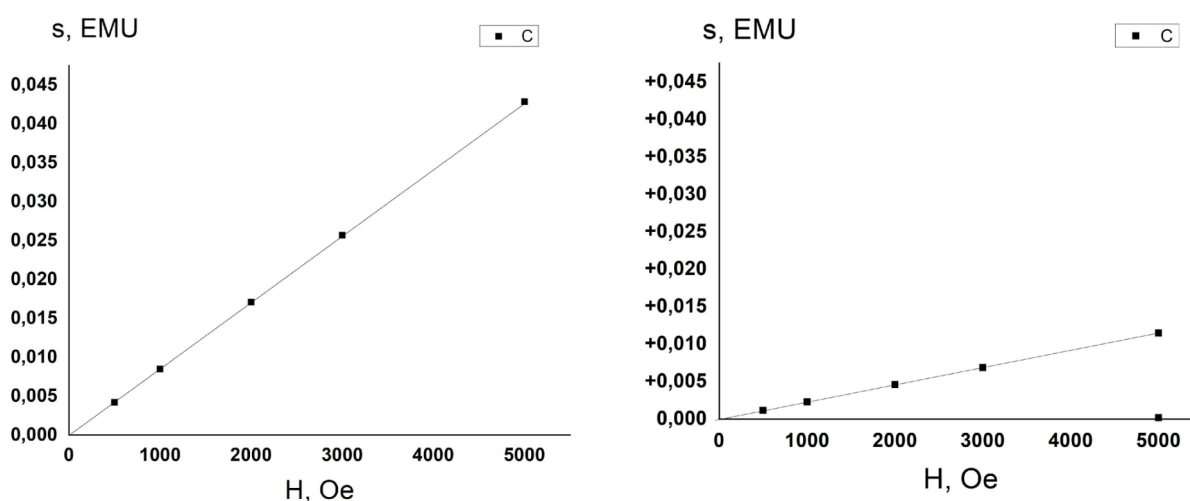


Рис. 2. Зависимости намагниченности от напряженности магнитного поля при постоянной температуре 2°К для веществ I и II.

Магнитная восприимчивость может быть рассчитана как  $\chi = M/H$  и содержит как парамагнитную, так и диамагнитную составляющие. Диамагнитная восприимчивость для радикалов была вычислена по схеме Паскаля, значения составляют  $\chi_{d1} = 151,15 \cdot 10^{-6}$ ,  $\chi_{d2} = -138,79 \cdot 10^{-6}$  для соединений I и II соответственно. Значения парамагнитной восприимчивости были подсчитаны через экспериментальные данные (полная восприимчивость) и рассчитанную диамагнитную составляющую по формуле  $\chi_p = \chi - \chi_d$ . На рис. 3 представлены температурные зависимости парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости для соединений I и II, полученные при напряженности магнитного поля  $H = 5000$  Э.

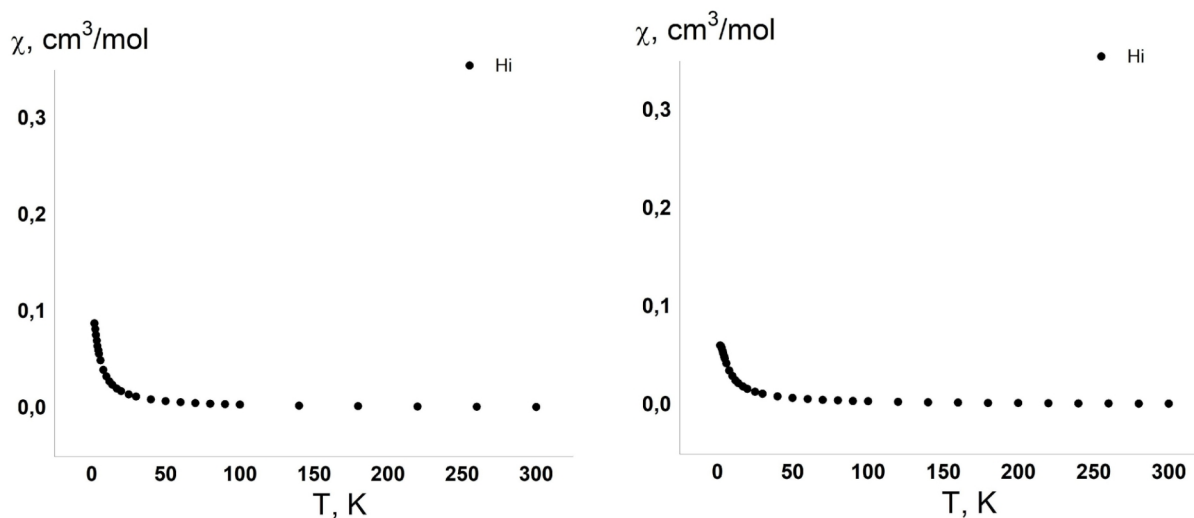


Рис. 3. График зависимости парамагнитной восприимчивости для веществ I и II.

На графике (рис. 4) обычно представляют линейную зависимость  $\frac{1}{\chi}(T) = \frac{T}{C} - \frac{\theta}{C}$  и, аппроксимируя прямую, находят константу Вейса. Для веществ они равны  $\theta_1 = -7,61$  и  $\theta_2 = -21,28$ .

Из угла наклона этой прямой находят значение константы Кюри. Её можно рассчитать теоретически по формуле  $C = \frac{\mu^2}{8} = \frac{g^2 s(s+1)}{8}$ , где  $\mu$  — магнитный момент, множитель Ланде  $g$  органических веществ близок к значению для свободного электрона и равен 2, а значение спинового момента  $s = \frac{1}{2}$  для радикала. Итого для исследуемых соединений теоретическое значение постоянной Кюри  $C \approx 0,375$  К·м<sup>3</sup>/моль. Анализируя отклонение экспериментального значения от теоретического, можно судить о чистоте вещества.

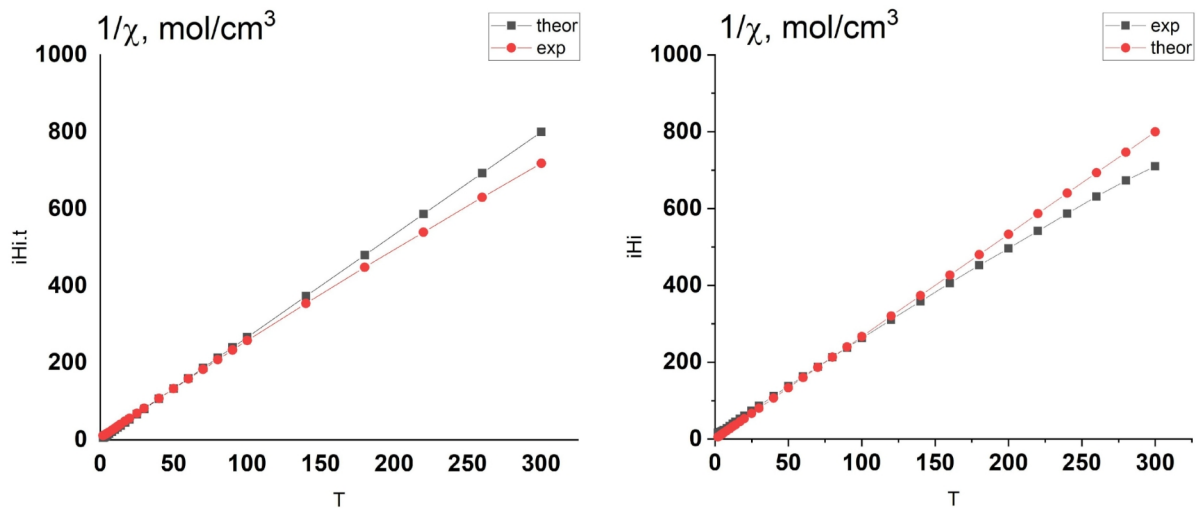


Рис. 4. График зависимости парамагнитной восприимчивости от температуры для веществ I и II.

После проведения эксперименты были получены зависимости эффективного магнитного момента от температуры, они представлены на рис. 5.

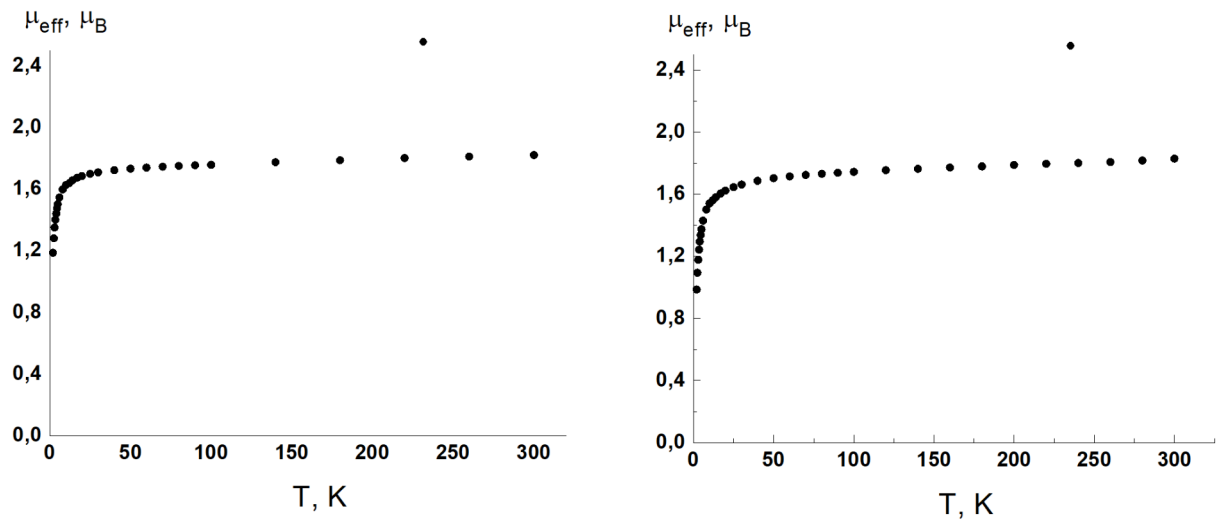


Рис. 5. График зависимости  $\mu_{\text{эф}}$  от температуры для веществ I и II.

### **Анализ результатов эксперимента.**

Данные показали, что у обоих веществ зависимости намагниченности от напряженности поля линейны, это значит, что магнитная восприимчивость не зависит от напряженности поля и вещества являются парамагнетиками. Также их зависимости магнитной восприимчивости от температуры подчиняются закону Кюри-Вейса.

Из расчета констант Вейса и того, что при обычной температуре оба вещества ведут себя как парамагнетики, можно сделать вывод, что при температуре ниже  $T_c$  вещества I и II ведут себя как антиферромагнетики так как имеют отрицательные константы Вейса.

## **Выводы.**

Мною были исследовано поведение веществ. Зависимости намагниченности от напряженности поля подтвердили предположения о типе преобладающего магнетизма в изучаемых веществах. Были найдены зависимости парамагнитной восприимчивости от температуры, у обоих веществ они подчиняются закону Кюри-Вейса. По построенным графикам были получены экспериментальные значения констант Кюри исследуемых веществ, которые хорошо согласуются с рассчитанными теоретически в пределах погрешности. Из расчёта константы Вейса, исследовано поведение веществ при температурах, ниже температуры Кюри.

## **Список литературы.**

1. Ракитин Ю. В., Калинин В. Т. Современная магнетохимия / Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья. – СПб.: Наука, 1994. 276 с.