

и в кристаллах, связи металл—лиганд—металл, как правило, неколлинеарны. Взаимодействие d_{z^2} -орбиталей с s -состояниями лиганда не зависит от угла θ (рис., *e*), а взаимодействие с p_z -состояниями пропорционально $\cos\theta$. В результате угловая зависимость обменной связи $\sim (\alpha + \cos\theta)^2$. Это простое соотношение хорошо описывает, напр., многие магн. свойства кристаллов со структурой перовскита [4]. Наконец, в комплексных соединениях d -металлов магн. атомы часто связаны друг с другом через неск. лигандов (рис., *z*). В случае, когда хим. связь лиганд—лиганд (W) не уступает по прочности связи металл—лиганд (V), наблюдается заметное по величине обменное взаимодействие магн. моментов. Типичный пример подобной системы — карбоксилаты меди, где магн. электроны атомов меди взаимодействуют вдоль цепочек: Cu—O—C—O—Cu [5].

Совр. методы квантового расчёта на ЭВМ позволяют корректно и детально описать взаимообусловленность эффектов магн. упорядочения и хим. связывания. Для этого используют т. н. спин-поляризованные подходы к анализу энергетич. спектра магнитоупорядоченных соединений, в к-рых электроны с разл. ориентацией спинов занимают разные молекулярные орбитали. В рамках таких подходов магн. взаимодействия и хим. связь рассматривают с единых общих позиций. Чаще всего для этого используют два метода расчёта: т. н. неограниченный Хартри—Фока метод и метод функционала спиновой плотности [4]. Энергии и пространств. распределения молекулярных орбиталей в рамках этих методов определяются ориентацией спинов электронов, что позволяет просто и наглядно объяснить существование нескомпенсиров. спиновой плотности на атомах переходных металлов, их магн. упорядоченность, а также степень ковалентного смешивания орбиталей магн. атомов.

Коль скоро магн. свойства соединений обусловлены особенностями их структуры и хим. связи, то, располагая эксперим. информацией о магн. характеристиках системы, удаётся решать и ряд интересных структурных и кристаллохим. задач.

Осн. эксперим. методами магн. исследований являются метод статич. магн. восприимчивости и резонансные методы — ЭПР, ЯМР, Мёссбауэра эффект и др. Зависимость магн. взаимодействий от характера хим. связи, а значит и геом. структуры молекулярных (атомных) комплексов, получают из результатов теоретич. расчётов или обобщения массивов эксперим. данных для родственных объектов. Эти данные служат основой для магнетохим. анализа строения и электронных свойств соединения. Такой путь особенно важен в тех случаях, когда неприменимы прямые рентгеноструктурные методы исследований или их возможности резко ограничены (комплексы в растворах, малые концентрации магн. центров и др.).

Популярность резонансных магн. методов связана прежде всего с их высокой чувствительностью к небольшим концентрациям парамагн. центров. Косвенные *сверхтонкие взаимодействия* (СТВ), выявляемые в спектрах ЭПР, позволяют определить степень переюса спиновой плотности от магн. атома к лигандам и дают возможность оценить степень ковалентности хим. связи [6, 7]. Методы ЯМР оказались эффективными при исследованиях дефектов в твёрдых телах. Так, у твёрдых растворов VC_xN_y ряд величин — сдвиг Найта и параметры СТВ определяют конфигурацией локального окружения атома ванадия, поэтому ЯМР-исследования на ядрах ^{51}V дают детальную информацию о характере ближнего порядка и его нарушениях в карбонитридах.

Измерения магн. восприимчивости наиб. часто используют при изучении типа хим. связи и особенностей строения парамагн. комплексов [5] и диамагн. молекул [2]. Диамагн. восприимчивость органич. соединений

с замкнутой электронной оболочкой содержит две составляющие: суммарную ланжевеновскую диамагн. восприимчивость отд. атомов и температурно независимую парамагн. восприимчивость [см. (2)], связанную с несферич. деформацией электронных оболочек при образовании хим. связи (см. *Ванфлековский парамагнетизм*). Сравнение значения диамагн. восприимчивости соединения с независимо определённой аддитивной суммой восприимчивостей отд. атомов позволяет установить характер хим. связи. Так, наличие в молекуле двойной связи заметно снижает диамагн. восприимчивость, тогда как ароматич. связь с коллективизацией электронов приводит к росту восприимчивости и появлению магн. анизотропии. Измерения восприимчивости позволяют исследовать сложные процессы, напр. полимеризацию, поскольку добавление каждого мономера изменяет диамагн. восприимчивость полимера на известную величину, определять относительное содержание неск. таутомеров или различия между неск. структурами сложных ароматич. веществ [2]. Несомненным достоинством метода магн. восприимчивости и др. подобных методов является слабое воздействие внеш. магн. поля на хим. реакции и равновесные состояния, тогда как обычные хим. методы анализа, связанные с добавлением индикатора-реагента, нарушают хим. равновесие.

В случае парамагн. комплексов или соединений d -металлов измерения температурной зависимости магн. восприимчивости позволяют определить величины атомных магн. моментов и параметры обменного взаимодействия. Изучение парамагн. восприимчивости многоядерных кластеров со сложной структурой [5] позволяет исследовать особенности их энергетич. спектра и строения.

Интересной областью М. является исследование влияния спиновых состояний разл. атомов и их обменных взаимодействий на характер хим. реакций между парамагн. частицами в растворах [8], в т. ч. в многокомпонентных и полимерных растворах, а также в биологич. системах.

Заметно возросла роль магнетохим. исследований каталитич. активности металлов и сплавов. Для этих объектов измерение магн. восприимчивости является одним из наиболее точных аналитич. методов определения содержания ничтожных добавок активных веществ, напр. ферромагн. частиц Ni или MnO_2 , а также их взаимодействия, поскольку хим. связывание резко меняет магн. свойства объектов. Данные о магн. восприимчивости дают возможность также определять зависимость каталитич. активности металла от размера его частиц. Такого рода исследования позволили сделать важные выводы о составе и структуре многих катализаторов, а также получить данные об электронных взаимодействиях между адсорбентом и адсорбированным веществом, к-рые вряд ли могли быть получены к.-л. др. методами [5].

Лит.: 1) Вонсовский С. В., Магнетизм, М., 1971; 2) Дорфман Я. Г., Диамагнетизм и химическая связь, М., 1961; 3) Гуденат Д., Магнетизм и химическая связь, пер. с англ., М., 1968; 4) Губанов В. А., Лихтенштейн А. И., Постишков А. В., Магнетизм и химическая связь в кристаллах, М., 1985; 5) Калинин В. Т., Ракин Ю. В., Введение в магнетохимию, М., 1980; 6) Пугерин Б. С., Белинский М. И., Магнетохимия и радиоспектроскопия обменных кластеров, Каш., 1983; 7) Плетнев Р. Н., Сидоров А. А., Зенцов В. П., Губанов В. А., ЯМР и сверхтонкие взаимодействия в твёрдых телах, Свердловск, 1986; 8) Замараев К. И., Молин Ю. Н., Салихов К. М., Спиновый обмен, Новосибир., 1977. В. А. Губанов, А. И. Лихтенштейн.

МАГНЕТРОН — электровакуумный генератор эл.-магн. колебаний СВЧ, основанный на взаимодействии электронов, движущихся в магн. поле, с возбуждаемыми им эл.-магн. полями. Основу конструкции М. составляет коаксиальный цилиндрич. диод с внутр. электродом — катодом в однородном магнитостатич. поле, направленном вдоль его оси. Эмитированные катодом электроны совершают дрейфовое движение