

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie

Matej Rákoš

Výskum vlastností látok zo zmien ich magnetickej susceptability

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie, Vol. 8 (1963), No. 3, 107--121

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/139485>

Terms of use:

© Jednota českých matematiků a fyziků, 1963

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

VÝSKUM VLASTNOSTÍ LÁTKO Z ZMIEN ICH MAGNETICKEJ SUSCEPTIBILITY

MATEJ RÁKOŠ, Košice

ÚVOD

V ďalšom ukážeme, že magnetická susceptibilita látok závisí predovšetkým od magnetických vlastností elektrónov. Pretože väčšina fyzikálnych a chemických procesov má za následok zmeny v elektrónovom obale, magnetická susceptibilita a jej zmeny indikujú väčšinu zmien vlastností látky. Týka sa to všetkých látok v prírode. V tomto článku sa budeme zaoberať súvisom magnetickej susceptibility a fyzikálnych a chemických vlastností všetkých látok okrem feromagnetických (Fe, Ni, Co, Gd, niektoré špeciálne kovové zliatiny a umelé nekovové feromagnetiká – ferity). Budeme sa zaoberať látkami paramagnetickými (magn. susc. $\kappa > 0$) a diamagnetickými ($\kappa < 0$), slovom slabomagnetickými látkami, t. j. okrem vyššie uvedených všetkými ostatnými prvkami, slúčeninami, sliatinami, anorganickými a organickými látkami v prírode, včítane vzduchu, vody, ľudského tela a pod. Pole pôsobnosti oboru slabomagnetických látok je teda veľmi široké a ostávajú mimo neho len vyššie spomenuté feromagnetiká, ktoré okrem $\kappa \geq 0$ splňujú aj ďalšie zložitejšie podmienky, ktorými sa tu nebudeme zaoberať.

MAGNETICKÁ SUSCEPTIBILITA

1. Látky, ktorých atómy v mieste mimo vonkajšieho magnetického poľa nemajú výsledného magnetického momentu (magnetické momenty jednotlivých elektrónov sa rušia), nazývame *diamagnetickými*. V magnetickom poli javia zápornú magnetickej susceptibilitu a magnetické siločiarly sú v nich redšie než vo vákuu.

Keď vložíme do magnetického poľa látku, ktorej výsledný magnetický moment je nulový, jej elektróny, obiehajúce po orbitech určitou uhlovou rýchlosťou ω , podliehajú Ampérovej sile podobne ako vodič pretekaný prúdom. Podľa klasických predstáv pôsobenie tejto sily má snahu porušiť rovnováhu medzi Coulombovou príťažlivou silou medzi elektrónom a jadrom na jednej strane a odstredivou silou obiehajúceho elektrónu, t. j. $F = m\omega^2 r$ na strane druhej (m je hmota elektrónu, r polomer dráhy). Aby sa rovnováha i pri zmene odstredivej sily zachovala, musí sa zmeniť uhlová rýchlosť obiehajúceho elektrónu o hodnotu (v súst. MKSA)

$$(1) \quad \Delta\omega = - \frac{\mu_0 e H}{2m},$$

kde e je elementárny náboj, H intenzita magnetického poľa, μ_0 permeabilita vákuu. Tento zmeny uhlovej rýchlosti v zmysle zákonov klasickej elektrodynamiky odpovedá prídavný magnetický moment

$$(2) \quad \Delta M_m = - \frac{\mu_0^2 e^2 r^2}{4m} H .$$

Prídavný magnetický moment od atómu o z elektrónoch je potom z -krát väčší a pre 1 gramatóm látky má hodnotu

$$(3) \quad \Delta M_{mA}^* = - \frac{Nz\mu_0^2 e^2 r^2}{4m} H$$

(N je Avogradove číslo).

Avšak rozloženie dráh vzhľadom k vonkajšiemu poľu je nepravidelné a prejaví sa tak, akoby asi $2/3$ dráh stálo kolmo k smeru poľa a $1/3$ vo smere poľa (pre ne je ΔM_{mA}^* rovné nule). Okrem toho treba mať na mysli, že v ľubovoľnom atóme nemáme len elektrónové dráhy jednej určitej veľkosti polomeru, a preto namiesto $z \cdot r^2$ treba dosadiť súčet jednotlivých stredných kvadrátov polomerov, takže správna hodnota magnetického momentu gramatómu látky bude

$$(4) \quad \Delta M_{mA} = \frac{2}{3} \Delta M_{mA}^* = - \frac{Ne^2 \mu_0^2 H}{6m} \sum_{n=1}^z r_n^2 .$$

Pretože výraz (4) udáva magnetický moment gramatómu, teda vlastne magnetizáciu J_A gramatómu, dochádzame v zmysle definície susceptibility k Langevinovmu vzorcu

$$(5) \quad \chi_A = \frac{J_A}{B_0} = \frac{\Delta M_{mA}}{\mu_0 H} = - \frac{Ne^2 \mu_0}{6m} \sum_{n=1}^z r_n^2 ,$$

kde χ_A je susceptibilita na gramatóm a B_0 magnetická indukcia vo vákuu.

V skutočnosti sú pomery zložitejšie, než bol vyššie popísaný mechanizmus, a elektrón vykonáva vlastne precesný pohyb okolo osi tvorenej vektorom intenzity poľa. Avšak táto presná klasická predstava, takisto ako aj kvantovomechanické úvahy [1], vedú opäť k výrazu (5) získanému zjednodušenou predstavou.

Z výrazu (5) vidno, že susceptibilita ideálnej diamagnetickej látky nezávisí od intenzity magnetického poľa ani od teploty, závisí však od rozloženia elektrónového obalu, a teda od každej zmeny, ktorá je schopná toto rozloženie zmeniť.

2. Majme na mysli *ideálny paramagnetický plyn*. Keď je mimo magnetického poľa, každý jeho atóm (alebo molekula) má určitý magnetický moment M_{mp} , pretože má nevykompenzované spinové alebo orbitálne magnetické momenty. Avšak vzhľadom k tepelnému pohybu častíc látka ako celok nejaví magnetický moment. Po vložení do vonkajšieho magnetického poľa sa každý atóm (molekula) vlastniaca magnetický moment chová ako zotrvačnik, t. j. začne vykonávať precesný pohyb okolo osi rovnobežnej s vektorom intenzity vonkajšieho poľa, pričom vektor magnetického momentu

jednotlivých častíc je sklonený stále pod uhlom α oproti smeru poľa. Tepelný pohyb a vzájomné nárazy spôsobia také štatistické rozdelenie, že väčšia časť magnetických momentov koná precesný pohyb s energeticky priaznivejšími uhlami vzhľadom na smer poľa. Langevin odvodil, že sa energeticky priaznivejšie natočené magnetické momenty častíc prejavajú aj navonok, a to celkovým magnetickým momentom jedného gramatému látky o veľkosti

$$(6) \quad M_A = NM_{mp} \left[\frac{1}{3} \frac{M_{mp}H}{kT} - \frac{1}{45} \left(\frac{M_{mp}H}{kT} \right)^3 + \frac{2}{945} \left(\frac{M_{mp}H}{kT} \right)^5 - \dots \right]$$

(kde k je Boltzmannova konštanta a T absolútna teplota látky). Pre pomer H/T veľmi malý, t. j. pri nie príliš nízkych teplotách T a nie príliš vysokých intenzitách magnetického poľa H , sa výraz (6) zjednoduší na tvar

$$(7) \quad M_A = \frac{NM_{mp}^2}{3kT} H = \frac{C}{T} H,$$

z čoho susceptibilita paramagnetickej látky na gramatóm vychádza

$$(8) \quad \chi_A = \frac{M_A}{\mu_0 H} = \frac{NM_{mp}^2}{3\mu_0 kT} = \frac{C}{T}.$$

K výrazu (8) sa dospieva aj v prípade, že odvodzujeme susceptibilitu paramagnetika kvantovomechanickými úvahami. Z (8) vidno, že susceptibilita paramagnetika je nepriamo úmerná absolútnej teplote. To preto, lebo prebytok molekúl s energeticky priaznivejšími uhlami klesá so stúpajúcou teplotou, pretože tepelný pohyb sa snaží zrušiť každý existujúci poriadok. Konštanta úmernosti C je pre danú látku charakteristická. Pretože magnetický moment jednotlivkej častice M_{mp} závisí od magnetických momentov elektrónov, je jasné, že každá zmena v elektrónovom obale sa prejaví na zmene magnetickej susceptibility.

Kvantovomechanické úvahy umožňujú magnetický moment častice vyjadriť podrobnejšie, a to výrazom

$$(9) \quad M_{mp} = g\sqrt{J(J+1)} \cdot \mu_B,$$

kde g je Landého faktor spektroskopického rozštiepenia, μ_B Bohrov magnetón a J je miera absolútnej hodnoty vektoru celkového momentu hybnosti všetkých elektrónov atómu. Potom za pomoci výrazu (9) možno vzťah (8) písať vo tvare

$$(10) \quad \chi_A = \frac{Ng^2 J(J+1) \mu_B^2}{3\mu_0 kT}.$$

3. *Diamagnetizmus a paramagnetizmus súboru atómov alebo molekúl v stálom magnetickom poli.* V skutočnosti niet látky, ktorej susceptibilita by bola daná len výrazom pre ideálny diamagnetizmus (5) alebo ideálny paramagnetizmus (10). Diamagnetizmus je obecnou vlastnosťou všetkých látok, teda aj paramagnetických,

pretože má charakter elektromagnetickej indukcie do orbitov atómu. Aká je výsledná susceptibilita, to závisí od veľkosti paramagnetizmu. Okrem toho treba uvážiť, že okrem elektrónov majú svoj paramagnetizmus aj atómové jadrá. Vcelku je susceptibilita ľubovoľnej látky daná súčtom viacerých zložiek a jej hodnota pre prípad, že sa vzájomné pôsobenie častíc dá zanedbať, je

$$(11) \quad \chi = \chi_{poe} + \chi_{poj} + \chi_{ppe} + \chi_d = \frac{N\mu_B^2 g^2}{3\mu_0 kT} (J + 1) J + \\ + \frac{N\mu_j^2 g_j^2}{3\mu_0 kT} (I + 1) I + \frac{N\mu_B^2 \sum |M_{J,J_H; J', J_H}|^2}{\mu_0 (E_J - E_{J'})} - \frac{Ne^2 \mu_0}{6m} \sum r_n^2.$$

χ je teda súčtom paramagnetickej susceptibility orientačnej elektrónov χ_{poe} (danej výrazom (10) a vzniklej orientáciou magnetických momentov elektrónov do smeru poľa), paramagnetickej susceptibility orientačnej jadra χ_{poj} , paramagnetickej susceptibility polarizačnej u elektrónov χ_{ppe} a susceptibility precesného diamagnetizmu χ_d (danej výrazom (5)).

Polarizačný paramagnetizmus u molekúl (na rozdiel od atómov) nikdy neklesá na nulu, pretože elektrické pole u molekúl nikdy nemá guľovú symetriu. χ_{ppe} (tretí sčítanec v rovnici (11)) je úmerný procesu magnetickej deformačnej polarizácie atómu vyvolanej poľom H , ktorý sa ukazuje tým väčším, čím menšia je rôznosť energií $E_J - E_{J'}$ medzi normálnym a druhým vybudným stavom elektrónovej dráhy. Výraz $|M_{J,J_H; J', J_H}|^2$ je určovaný tzv. nediagonálnymi maticovými zložkami energie vybudenia $M_{J,J_H; J-1, J_H}$ a $M_{J,J_H; J+1, J_H}$, sčítujúcimi stavy s rovnakou hodnotou J_H a hodnotou J odlišujúcou sa o ± 1 . Sčítanie sa prevádza po všetkých úrovniach energie, u ktorých sa J' líši o ± 1 . Čím je molekula asymetrickejšia, t. j. čím viac sa od seba líšia atómy molekuly, tým väčší je polarizačný paramagnetizmus. Ako vidno z (11) je zložka susceptibility χ_{ppe} teplotne nezávislá.

Výraz pre χ_{poj} je analogický výrazu χ_{poe} , ale μ_j je tzv. jaderný magnetón, g_j tzv. jaderný g -faktor a I jaderný spin.

Výraz (11) pre celkovú susceptibilitu látky možno ešte ďalej upraviť dľa toho, aké veľké energetické rozdiely ΔE sú spojené s prechodom atómu z jedného do druhého stavu. Pritom môžu jestvovať 3 typické prípady, a to:

Pre $\Delta E \gg kT$ možno vo výraze (1) χ_{ppe} ešte ďalej rozpisovať.

Pre $\Delta E \ll kT$ je $\chi_{ppe} = 0$.

Pre $\Delta E \cong kT$ prislúchajú každému stavu atómu rôzne výrazy pre χ_{poe} , χ_{ppe} aj χ_d a všetky členy susceptibility rôzne závisia od teploty. Keď sa vzájomné pôsobenie medzi časticami nedá zanedbať, sú pomery ešte zložitejšie.

4. *Skutočné slabomagnetické látky* podľa svojho chovania v magnetickom poli a dľa anomálií, ktoré javia, dajú sa rozdeliť na viaceré typické skupiny:

Diamagnetiká: Klasické diamagnetiká sa chovajú dľa odvodených teoretických

vzťahov. Tzv. anomálne diamagnetiká majú susceptibilitu závislú na teplote a na poli (napr. Sb, Bi, grafit a i.). Supradiamagnetiká majú pri veľmi nízkych teplotách susceptibilitu veľmi vysokých hodnôt (niektoré kovy).

Paramagnetiká: Normálne paramagnetiká sa riadia predtým odvodeným vzorcom (10). Anomálne paramagnetiká javia pomerne nízku hodnotu susceptibility nezávislú na teplote (Li, Na, K a i.). Tzv. antiferomagnetiká sú paramagnetiká, ktoré pri teplote $T > \Theta$ (Θ je tzv. Néelova teplota) sa chovajú ako normálne paramagnetiká, kým pre $T < \Theta$ sa ich susceptibilita s klesajúcou teplotou znižuje, teda má pri teplote Θ maximálnu hodnotu susceptibility (MnO, NiCr, Cr₂O₃, FeS a i.). Metamagnetiká sú paramagnetiká javiace pri nízkych teplotách závislosť magnetizácie na poli a hysteréziu (CoCl₂, CaCl₂ a i.).

PREHLAD METÓD MERANIA MAGNETICKEJ SUSCEPTIBILITY SLABOMAGNETICKÝCH LÁTKO

1. Prevažná časť metód merania slabomagnetických látok je založená na silových účinkoch nehomogenného poľa na látku obsahujúcu magnetické momenty či už pochádzajú od nevykompenzovanosti spinových a orbitálnych momentov (paramagnetické látky) alebo od „indukovaných“ momentov (diamagnetické látky). Tieto metódy založené na sile možno rozdeliť na 2 skupiny:

a) Metódy, ktoré užívajú tak *malých vzoriek*, že intenzita poľa H aj gradient poľa $\partial H/\partial x$ možno považovať v celom objeme vzorky za konštantné. Element sily pôsobiacej na element látky o objeme dV (obr. 1) a o magnetickom momente dM_m v poli s gradientom len vo smere osi X , má hodnotu

$$(12) \quad dF_x = dM_m \frac{\partial H}{\partial x}.$$

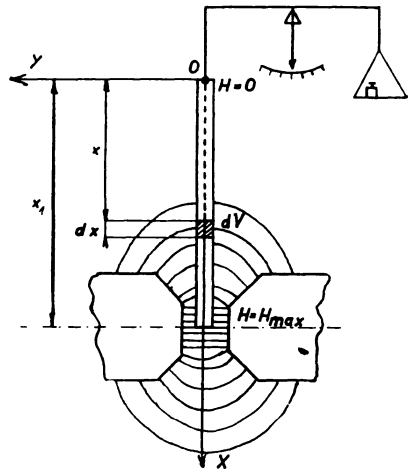
A pretože je magnetizácia $J = \mu_0 \kappa H$ (κ je objemová susceptibilita látky, t. j. na jednotku objemu) magnetickým momentom objemovej jednotky, t. j. $J = dM_m/dV$, platí ďalej

$$(13) \quad dF_x = J \frac{\partial H}{\partial x} dV = \mu_0 \kappa H \frac{\partial H}{\partial x} dV.$$

Keď H a $\partial H/\partial x$ sú v celom objeme V vzorky konštantné, platí

$$(14a) \quad F_x = \mu_0 \kappa H \frac{\partial H}{\partial x} V.$$

Meranie κ sa potom prevádza z rovnice (14a) buď absolútnym spôsobom tak, že na meria-



Obr. 1. Situácia pri určovaní sily pôsobiacej na teleso v nehomogennom magnetickom poli.

me F_x pri známom H , V , a $\partial H/\partial x$, alebo častejšie srovnávaním sily F_x pôsobiacej na neznámu látku so silou

$$(14b) \quad F'_x = \mu_0 \kappa' H \frac{\partial H}{\partial x} V$$

pôsobiacou na látku známej susceptibility κ' pri tých istých fyzikálnych podmienkach. Delením (14a) a (14b) dostávame vzorec pre výpočet susceptibility κ relatívnou metódou.

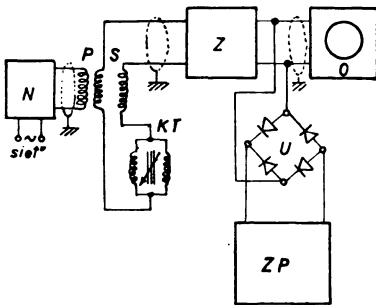
b) Metódy, ktoré používajú vzoriek tvaru *pretiahnutých valcov*, takže nemožno H a $\partial H/\partial x$ považovať za konštantné pre celý objem vzorky. Potom je nutné pri výpočte sily na celý valec integrovať rovnicu (13), pričom $dV = S dx$ (S je prierez valca), takže (obr. 1)

$$(15) \quad F_x = \mu_0 \kappa \int_{x=-x_1}^{x=0} H \frac{\partial H}{\partial x} dV = \mu_0 \kappa S \int_{H_1=0}^{H_2=H_{\max}} H dH = \frac{1}{2} \mu_0 \kappa S H_{\max}^2.$$

Pritom sme predpokladali, že vzorka je tak dlhá, že jedným koncom je v maximálnom, druhým v nulovom poli. Meranie κ sa prevádza buď absolútnym, alebo relatívnym spôsobom, analogicky ako bolo uvedené pri užití rovnice (14b).

Silové metódy merania magnetickej susceptibility sú pomerne známe, i keď nie všetky ich modifikácie a úpravy. Pre hrubú informáciu čitateľa stačí, keď si čitateľ pozrie metódy uvedené v knihe J. Broža [2]. Naproti tomu metódy nesilové sú širšej fyzikálnej verejnosti neznáme, a preto sa o niektorých z nich zmienime aj podrobnejšie v ďalšom.

2. Metódy založené na iných princípoch, než je silové pôsobenie v magnetickej poli. Tzv. *orto-paravodíková metóda* je založená na tom, že prísnosť zákazu prechodu ortovodíka na paravodík sa zoslabuje prítomnosťou magnetickej momentov cudzej meranej látky. *Indukčné metódy* sú trojakého typu:



Obr. 2. NORDEROVA indukčná metóda na meranie a automatický zápis magnetickej susceptibility. N – napájač, P – primár, S – sekundárne cievky, KT – korekčná indukčnosť, Z – zesilovač, O – osciloskop, U – usmerňovač, ZP – zapisovač.

a) Indukčné metódy podobnej úpravy ako na meranie feromagnetík.

b) Indukčné metódy, založené na meraní indukčnosti striedavým prúdom. HEYDWEILER, FALCKENBERG, KUNZ a FRITTS a i. založili meranie susceptibility na zmene indukčnosti pri zavedení vzorky do cievky, pričom zmenu merali striedavým prúdom 1 000 Hz. NORDER popísal indukčný prístroj pre automatické meranie a zapisovanie susceptibility, znázornený na obr. 2. Napájač N dodáva do primáru P sieťové napätie. Korekčnou indukčnosťou KT vyrovnal sekundár tak, aby sa na-

pätia v oboch cievkach S rušili. Malý rozdiel napätí vzniklý vložení vzorky do jednej z cievok zosilnil v zosilňovači Z a pozoroval v osciloskope O , resp. po dvojcestnom umernení v usmernovači U zapisoval zapisovačom ZP . BROERSMOVE zariadenie na meranie susceptability je založené na zmene magnetického obvodu elektromagnetu, ktorého primár je napájaný jednosmerným prúdom. V medzere magnetického obvodu rotuje disk obsahujúci 16 vzoriek, čo v sekundári indukuje ems úmernú susceptibilite.

c) Metódy založené na meraní zmeny rezonančnej frekvencie oscilačného okruhu: Typickým predstaviteľom týchto metód je metóda PACAULTA a kol., ktorej principiálna schéma je na obr. 3. Do smešovača S sa privádza súčasne signál z oscilátora O (cez zosilňovač Z) a z referenčného oscilátora RO tej istej frekvencie. Výsledný signál, ktorý sa vedie do meracieho zariadenia M (oscilografu), je pri rovnosti oboch frekvencií nulový. Keď vložíme do cievky L oscilátora O vzorku V , zmení sa jeho frekvencia a po smiešaní s referenčným signálom dostávame rozdielový signál nízkej frekvencie, ktorý sledujeme na oscilografe M .

Keď totiž do cievky o samoindukčnosti L vložíme vzorku o objemovej susceptibilite κ , nadobudne hodnotu $L' = L(1 + \kappa)$, z čoho relatívna zmena samoindukčnosti je

$$(16) \quad \frac{L' - L}{L} = \kappa.$$

Rovnica (16) platí pre prípad, že celý objem vystavený pôsobeniu poľa je vyplnený skúmanou látkou. V prípade, že koeficient plnenia je $\tau < 1$, potom

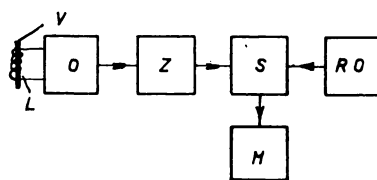
$$(17) \quad \frac{L' - L}{L} = \frac{\Delta L}{L} = \kappa\tau.$$

Keď Thomsonov vzorec napíšeme pre stav oscilačného okruhu bez vzorky, t. j. $LC = 1/\omega^2$, a pre stav so vzorkou, t. j. $L'C = 1/\omega'^2$, potom odčítaním oboch výrazov dostávame

$$(18) \quad C(L' - L) = \frac{1}{\omega'^2} - \frac{1}{\omega^2}.$$

Z rovnice (18) sa dá vyčísliť relatívna zmena frekvencie

$$(19) \quad \frac{\Delta\omega}{\omega} \doteq -\frac{1}{2} \frac{\Delta L}{L},$$

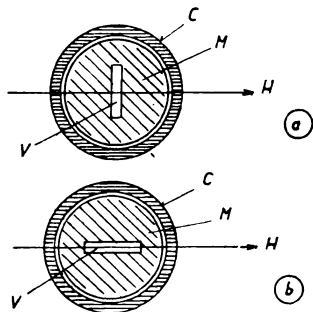


Obr. 3. Metóda merania susceptability dľa PACAULTA a kol. založená na meraní zmeny rezonančnej frekvencie oscilátora. L – cievka oscilátora, V – vzorka, O – oscilátor, Z – zosilňovač, S – smešovač, RO – referenčný oscilátor, M – zariadenie merajúce zmeny frekvencie.

pričom rozdiel frekvencie oscilačného okruhu so vzorkou ω' a bez vzorky ω bol označený $\Delta\omega = \omega' - \omega$. Potom spojením vzťahov (17) a (19) vychádza

$$(20) \quad \frac{\Delta\omega}{\omega} \doteq -\frac{1}{2} \kappa \tau.$$

Ako vidno zo vzťahu (20), meranie κ je prevedené na meranie zmeny frekvencie. Pri frekvencii oscilátora $\nu = \omega/2\pi = 5$ MHz a predpokladanej presnosti merania 1 % pri meraní bežných diamagnetík vychádza zo vzorca (20) potrebná relatívna stabilita frekvencie zariadenia $\Delta\omega/\omega$ rádu 10^9 .



Obr. 4. Usporiadanie FEHÉRA a KNIGHTA na meranie magnetickej susceptibilitý za pomoci magnetickej jadernej rezonancie. V – vzorka obsahujúca rezonujúce protóny, M – meraná látka, C – cievka produkujúca v. f. pole, H – smer vektora intenzity jednosmerného magnetickeho poľa.

Meranie magnetickej susceptibilitý pomocou magnetickej rezonancie: Z teoretickej elektrotechniky je známe, že intenzita poľa vo vnútri vzorky H závisí od magnetizácie J vo vnútri vzorky (teda aj od jej susceptibilitý κ) a od tvaru vzorky, ktorý je charakterizovaný demagnetizačným faktorom N . Potom, keď intenzitu vonkajšieho poľa označíme H_0 , platí

$$(21a) \quad H = H_0 - \frac{JN}{\mu_0} = H_0(1 - N\kappa).$$

Keď je vzorka obklopená prostredím susceptibilitý κ_0 , platí namiesto rovnice (21a)

$$(21b) \quad H = H_0[1 - N(\kappa - \kappa_0)].$$

Pre válcovitú vzorku sa dá ľahko vypočítať, že demagnetizačný faktor $N_1 = 2\pi$ (keď pole H_0 je kolmé k osi valca) a $N_2 = 0$ (keď H_0 je rovnobežné s osou valca). Pre tieto dve polohy možno napísať

$$(22a) \quad H_1 = H_0[1 - 2\pi(\kappa - \kappa_0)],$$

$$(22b) \quad H_2 = H_0.$$

Vzájomným odčítaním rovníc (22a), (22b) a delením s H_0 vychádza pre hodnotu relatívnej zmeny poľa pri prechode z polohy 1 do 2

$$(23) \quad \frac{H_2 - H_1}{H_0} = \frac{\Delta H_{1,2}}{H_0} = 2\pi(\kappa - \kappa_0) = \frac{\Delta\nu_{1,2}}{\nu}.$$

Pritom $\Delta\nu_{1,2}/\nu$ je tejto relatívnej zmene poľa odpovedajúca relatívna zmena frekvencie magnetickej jadernej rezonancie. Autori tejto metódy FEHÉR a KNIGHT užili úpravu dľa obr. 4, kde C je cievka produkujúca vysokofrekvenčné pole, V válcovitá vzorka vody (známej susceptibilitý κ) a M meraná látka neznámej susceptibilitý κ_0 . Z rovnice (23) vidno, že meranie susceptibilitý κ_0 (okolo vzorky vody V) bolo prevede-

né na meranie rozdielu rezonančných frekvencií $\Delta\nu_{1,2}$, resp. rezonančného poča jadernej magnetickej rezonancie pri dvoch polohách vzorky vody V (dľa a) a b) v obr. 4).

Metóda magnetickeho mostíka: HILSUM a ROSE uverejnili metódu merania magnetických susceptibilit, ktorá je v podstate magnetickou analógiou Wheatstoneovho mostíka. Železné jadro má tvar mostíka so 4 vzduchovými medzerami v ramenách a magnetickým detektorom z InSb v diagonále. Keď sa jedna z medzier vyplní meranou látkou, detektor indukuje jej susceptibilitu.

UŽITIE MERANIA MAGNETICKEJ SUSCEPTIBILITY NA VÝSKUM STAVU LÁTOK A PROCESOV, KTORÉ V NICH PREBIEHAJÚ

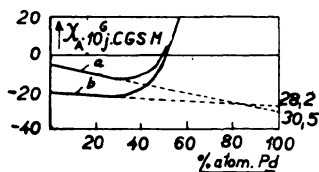
Uvedieme niekoľko typických prípadov, kde je možno použiť meranie magnetickej susceptibilit ako ukazovateľa fyzikálneho svatu, chemického zloženia a procesov fyzikálnych aj chemických.

1. Problémy pevných látok

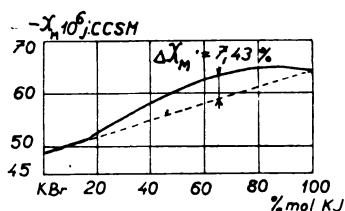
a) **Zákon aditivity.** Keď je v zmesi alebo v roztoku pevných alebo tekutých látok p_1, p_2, \dots, p_n percent látok o susceptibilitách x_1, x_2, \dots, x_n , výsledná susceptibilita sa dá stanoviť zo vzorca

$$(24) \quad \chi = \frac{p_1}{100} \chi_1 + \frac{p_2}{100} \chi_2 + \dots + \frac{p_n}{100} \chi_n,$$

pričom $p_1 + p_2 + \dots + p_n = 100\%$. Vzťah (24) možno potom užiť buď na meranie koncentrácie roztoku pri známych zložkách a pri známej výslednej susceptibilite, alebo k výpočtu výslednej susceptibility pri známych zložkách, tiež k metóde merania susceptibility vzoriek nepravidelných tvarov. Jestvuje aj grafická metóda na vyhodnocovanie zákona aditivity (24).



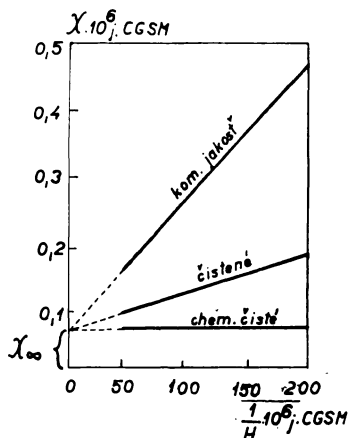
Obr. 5. Závislosť atómovej susceptibilit χ_A zliatiny Cu-Pd (krivka a) a Ag-Pd (krivka b) na % atóm. Pd v zliatine.



Obr. 6. Závislosť molekulevej susceptibilit χ_M pevného roztoku KBr-KJ na % mol KJ v roztoku dľa RÁKOŠA.

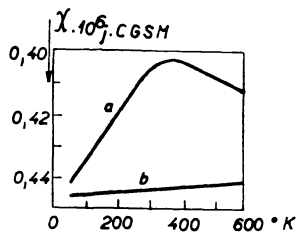
b) **Zliatiny a pevné roztoky.** U zliatin kovov väčšinou neplatí zákon aditivity (24), naopak z experimentálne zistenej závislosti susceptibility na koncentrácii jednej zložky v druhej sa dá súdiť na štruktúru, preniky kryštalových mriežok a fyzikálny stav zliatiny vobec. Na obr. 5 je takáto závislosť pre Cu-Pd a Ag-Pd, namerané VOGTOM. Čiarkované čiary ukazujú, že za predpokladu zákona aditivity by mala byť

susceptibilita Pd rozpusteného v Ag, resp. Cu $-28,2$, resp. $-30,5 \cdot 10^{-6}$ j. CGSM. Susceptibilita χ_A zliatiny však má stúpajúci charakter, čo vysvetľujeme zmenami v dôsledku vniknutia atómu Pd do mriežky čistého kovu.



Obr. 7. Závislosť hmotnej susceptibilita na reciprokej hodnote intenzity poľa $1/H$ pre paramagnetikum s rôznym obsahom feromagnetických prímiesí.

Aditivita dľa vzorca (24) nie je zachovaná aj u niektorých pevných roztokov iónických kryštálov, ako vidno z obr. 6 na susceptibilite pevného roztoku KBr–KJ nameranej autorom tohoto pojednania.



Obr. 8. Závislosť hmotnej magnetickej susceptibilita polovodiča PbTe typu N na absolútnej teplote dľa MATYÁŠA. Krivka *a* je pre vzorku s nadbytkom olova, *b* pre vzorku obsahujúcu ióny Cl ako prímies.

c) *Feromagnetické prímiesy.* Prejavia sa závislosťou meranej susceptibilita na magnetickom poli. Keď nanesieme $\chi = f(1/H)$, dostávame priamky, ktorých smernica je úmerná percentu prímiesí. Úsek χ_∞ na osi susceptibilita je susceptibilita čistej slabomagnetickej látky (obr. 7).

d) *Vplyv veľkosti častíc.* Závislosť susceptibilita na kusovosti vzorky bola málo študovaná, prípadne s negatívnymi výsledkami. Bola však zistená závislosť susceptibilita grafitu pri grafitizácii, prevedenej pri rôznych priemeroch častíc.

e) *Vplyv mechanického predĺženia.* Bol doteraz len málo študovaný, ale u gummy a vistanexu poskytol užitočné výsledky.

f) *Problémy kryštalizačnej mriežky a kryštalizačnej vody.* Tieto problémy sa dajú úspešne riešiť meraním susceptibilita. Viď na pr. práce CARTEROVE, RÁKOŠOVE, TARABČÁKOVEJ a i.

g) *Výskum polovodičov meraním magnetickej susceptibilita.* Merania susceptibilita veľmi úspešne pomáhajú riešiť zložité problémy modernej fyziky polovodičov. Tak napr. je známe, že celková hmotná susceptibilita χ polovodiča je daná súčtom susceptibilita kryštalovej mriežky χ_G , voľných nositeľov χ_C a susceptibilita porúch χ_P , ktoré mriežka obsahuje, teda

$$(25) \quad \chi = \chi_G + \chi_C + \chi_P.$$

Práce BUSCHOVE a MATYÁŠOVE ukazujú ďalej, že z teplotnej závislosti susceptibility $\chi(T)$, keď koncentráciu porúch meníme v širokom rozmedzí, môžeme určiť jednotlivé podiely. Napr. na obr. 8 je závislosť susceptibility vzorky PbTe typu N na absolutnej teplote. Krivka a je vzorka s nadbytkom olova, b vzorka obsahujúca ióny Cl^- ako prímies. Z úvah, ktoré sú v práci uvedené, vyplýva, že príspevok χ_P pri danej teplote je rovný sviselej vzdialenosti medzi krivkami a a b na obr. 8. Ďalej sa dá dokázať, že platí pre susceptibilitu porúch donoru, resp. akceptoru

$$(26) \quad \chi_P = \frac{\mu_B^2 \sqrt{AN}}{\rho kT} \exp\left(-\frac{E}{2kT}\right),$$

kde ρ je hmota kryštálu, $A = \frac{2}{h^3} (2\pi mkT)^{3/2}$, N je celkový počet porúch a E je ionizačná energia donoru, resp. akceptora, m je efektívna hmota nositeľa a h Planckova konštanta. Zo (26) plynie, že keď nanieseme závislosť $\log(\chi_P T^{1/4})$ na $1/T$, možno určiť, zo smerníc tejto závislosti, energie E pre donor a akceptor a z úsekov osi poradnic koncentrácie porúch pre donor a akceptor. V prípade uvedených vzoriek typu N a P fungujú vakancie Te ako donory a vakancie Pb ako akceptory.

MATYÁŠ v ďalších prácach rieši problémy slenidov a teluridov ťažkých prvkov, rôzne vlastnosti polovodiča CdSbAs_2 a i. Meranie magnetickej susceptibility umožňuje riešiť okrem uvedených aj iné dôležité vlastnosti polovodičov.

Meranie magnetickej susceptibility voľných nositeľov poskytuje na pr. vhodnú metódu pre štúdium štruktúry vodivostného a valenčného pásu u polovodičov. Túto problematiku riešia napr. BOWERS s YAFETOM pre p -Ge, BOWERS pre n -Ge a BOWERS s YAFETOM pre InSb. Susceptibilita nositeľov pri nízkej teplote sa nanáša v závislosti na $p^{1/3}$ (p je hustota nositeľov), pričom susceptibilita sa zisťuje odčítaním susceptibility mriežky od celkovej susceptibility materiálu. Rozborom uvedenej závislosti dospievame k záverom o štruktúre vodivostného a valenčného pásu.

h) *Výskum anizotropie slabomagnetickej kryštálov a molekúl.* U kryštálov môžeme merať v 3 rôznych smeroch rôzne susceptibility, zvané hlavné susceptibility (na gram) χ_1, χ_2, χ_3 . Tieto smery nemusia byť súhlasnými so smermi kryštalografických osí. Pre efektívnu susceptibilitu, pozorovanú v smere aplikovaného poľa H , zvierajúceho so smermi hlavných susceptibilit uhly α, β, γ , platí potom

$$(27) \quad \chi_H = \chi_1 \cos^2 \alpha + \chi_2 \cos^2 \beta + \chi_3 \cos^2 \gamma.$$

Jestliže je anizotropný kryštál zpráškováný, priemerná susceptibilita prášku má hodnotu

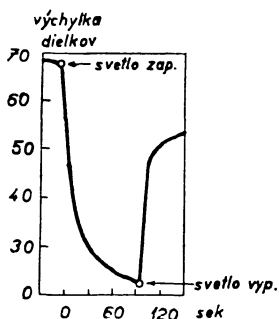
$$(28) \quad \chi = \frac{\chi_1 + \chi_2 + \chi_3}{3}.$$

Okrem hlavných susceptibilit hmotných je dôležité vyhodnotiť molárne hlavné susceptibility. Napr. pre os č. 1 platí

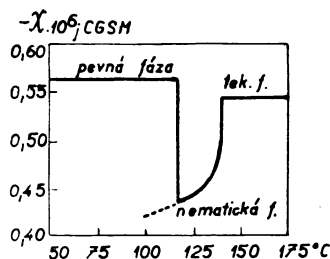
$$(29) \quad \chi_{M_1} = \chi_1 \cdot M,$$

kde M je molekulárna hmota. Keď je známe rozdelenie molekúl v kryštále, možno z hlavných susceptibilit kryštálu vyhodnotiť príslušnú susceptibilitu samotnej molekuly. Preto sa v posledných rokoch meranie magnetickej anizotropie úspešne užíva v štruktúrálnej chémii.

Jestvuje celý rad metód merania anizotropie, z ktorých hlavné sú metóda KRISHNANOVÝCH torzných váh, KRISHNANOVA oscilačná metóda a RABIHO metóda.



Obr. 9. Závislosť susceptibility (v dielkoch meriaceho prístroja) na dobe po zapnutí a po vypnutí svetla dopadajúceho na $\text{ZnF}_2 : \text{Mn}$ dľa JOHNSONA a WILLIAMSMA.



Obr. 10. Závislosť hmotnej susceptibility χ_p p-azoxyanizolu na teplote. Na obr. vidno zmenu susceptibility pri zmene fáze a pri vzniku tektého kryštalického stavu (nematickej fáze).

i) *Štúdium iónických zlúčenín.* Skúsenosti ukázali, že o molárnej susceptibilite iónickej zlúčeniny χ_M platí pomerne presne zákon aditivity

$$(30) \quad \chi_M = \chi_{\text{katión}} + \chi_{\text{anión}}$$

pričom susceptibilitu katiónu a aniónu sú zostavené do tabuliek. Pri ich výpočte z experimentálne stanovených susceptibilit zlúčenín sa dľa BRINDLEYA užíva vzťah pre katión

$$(31a) \quad \chi_{\text{katión}} = \chi_M \frac{\sum r_{\text{katión}}^2}{\sum r_{\text{katión}}^2 + \sum r_{\text{anión}}^2},$$

pričom výraz pre rozloženie hustoty elektrónov okolo jadra $\sum r^2$ sa vypočítava dľa

$$(31b) \quad \sum r^2 = \frac{(n')^2(n' + \frac{1}{2})(n' + 1)}{(Z - \sigma)^2}$$

(n' je efektívne kvantové číslo, Z náboj jadra, σ Slaterova konštanta tienenia). Analogický ako výraz (31a) je aj výraz pre susceptibilitu aniónu.

2. Fyzikálne chemické problémy

a) *Vplyv svetla na látky.* Závislosť susceptibility od krátkodobého ožiarenia viditeľným svetlom bola zistená napr. JOHNSONOM a WILLIAMSOM u $\text{ZnF}_2 : \text{Mn}$ a je vysvetľovaná v tomto prípade prechodom Mn^{2+} na Mn^{3+} (viď obr. 9). Dlhodobý vplyv

občajného a ultrafialového svetla na roztoky bol študovaný autorom tohoto pojednania a je vysvetľovaný vznikom chemických procesov. Magnetochemia bežného fotografického procesu je ešte stále nedoriešená.

b) *Tekutý kryštalický stav*. Je to určité usporiadanie molekúl tekutej látky do vrstiev alebo fáz. Jeho vznik pri prechode z tuhého stavu do celkom tekutého sa dá tiež študovať meraním magnetickej susceptibility. Vznik tzv. nematickej fázy u *p*-azoxyanizolu vidíme na obr. 10.

c) *Štúdium adsorpcie*. Za pomoci špeciálnej úpravy váh na meranie susceptibility sa dajú úspešne riešiť fyzikálne a chemické procesy, ktoré nastávajú pri adsorpcii kyslíka do uhlia, kremeňa, platiny a i. Ukazuje sa, že pri adsorpcii susceptibility nie sú aditívne, pretože kým napr. molekulárny kyslík je paramagnetický, vo viazanej forme môže byť aj diamagnetický. Podobne bola študovaná adsorpcia NO₂ a iných plynov.

3. Chemické problémy

a) *Štúdium diamagnetických organických zlúčenín a procesov, ktoré v nich prebiehajú*, prevádzame za pomoci tzv. Pascalovho vzorca, dľa ktorého

$$(32) \quad \chi_M = \sum n_A \chi_A + \lambda,$$

kde n_A je počet atómov o susceptibilite χ_A v molekule, λ je korekcia druhu väzby medzi atómami. Hodnoty χ_A a λ zostavil Pascal do tabuliek. Sám vŕah (32) sa nedá teoreticky úplne zdôvodniť, avšak na podiv platí veľmi presne. Tak napr. pre C₂H₅Br vychádza v súst. j. CGSM

$$\begin{aligned} \chi_M &= 2\chi_C + 5\chi_H + \chi_{Br} + \lambda_{C-Br} = [-2 \cdot 6,00 - 5 \cdot 2,93 - 30,6 + 4,1] \cdot 10^{-6} = \\ &= -53,1 \cdot 10^{-6}. \end{aligned}$$

b) *Polymerizácia*. Jestliže n molekúl prvku B polymerizuje na tvar B_n , bude molárna susceptibilita komplexu dľa Pascalovho vzorca (32)

$$(3) \quad \chi_M = n\chi_B + (n - 1)\lambda$$

a hmotná susceptibilita komplexu (t. j. na gram) bude

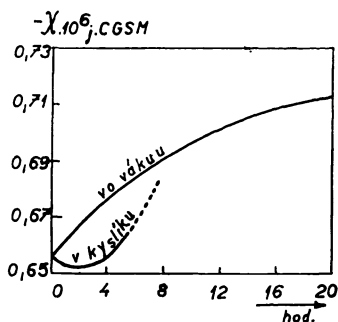
$$(34) \quad \chi = \frac{n\chi_B + (n - 1)\lambda}{nM_B},$$

kde M_B je molekulárna váha, χ_B molekulárna susceptibilita monomeru a λ Pascalova konštanta pre útvar novej väzby. Zo vzorca (34) vidno, že závislosť hmotnej susceptibility χ polymeru na stupni polymerizácie n je hyperbola. Závislosť χ na dobe polymerizácie styrénu je vidna napr. na obr. 11.

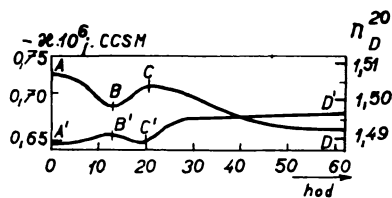
c) *Oxydácia* vo väčšine prípadov sa prejaví buď na raste paramagnetizmu, alebo v poklese diamagnetizmu (viď na obr. 11 polymerizáciu v kyslíku). Nie je to však vždy, pretože kým kyslík typu alkoholového má Pascalovu konštantu $-4,61 \cdot 10^{-6}$, kyslík typu aldehydového a ketónového $1,72 \cdot 10^{-6}$ j. CGSM.

d) *Stárnutie a rozličné fyzikálne chemické procesy* sa dajú tiež úspešne riešiť za pomoci merania magnetickej susceptibility. Na obr. 12 je napr. závislosť objemovej susceptibility κ a indexu lomu n pri umelom stárnutí transformátorového oleja. Z práce autora tohoto pojednania plynie, že v časovom úseku *AB* prevažuje oxydácia,

v úseku *BC* polymerizácia, v období *CD* opäť prevláda oxydácia a štiepenie ťažkých uhľovodíkov.



Obr. 11. Závislosť hmotnej magnetickej susceptibility χ na dobe polymerizácie styrénu dľa BHATNAGARA a kol.



Obr. 12. Závislosť objemovej magnetickej susceptibility κ a indexu lomu n transformátorového oleja na dobe umelého stárnutia dľa RÁKOŠA.

4. Dalšie rozličné problémy

a) *Fázové zmeny.* Už z obr. 10 vidno, že fáza tuhá a tekutá má rôznu susceptibilitu na gram. Podobná zmena susceptibility bola zaznamenaná aj u niektorých látok pri prechode z fázy tekutej do plynnej, ale vcelku bola táto otázka doteraz málo preskúmaná.

b) *Iné stavy a procesy.* Zo zmeny susceptibility bolo študované tiež zloženie a štruktúra skla, luminiscencia látok, ožiarovanie anorganických látok časticami, reakčná rýchlosť, rôzne štrukturálne problémy, ďalej problémy katalýzy, problémy stereochemické, čistoty kovov, zloženia plynov, suprakonduktivity ap.

O možnostiach využitia meraní susceptibility u biologických pochodov, ďalej o aplikácii v mineralógii, geológii, baníctve a iných oboroch techniky sa zmienime v ďalšej kapitole.

APLIKÁCIE V RÔZNYCH ODBOROCH TECHNIKY A V BIOLÓGII

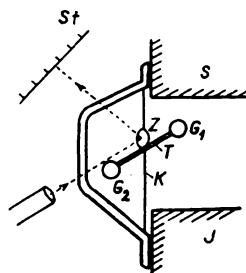
Pre najrozličnejšie účely technické je nutné robiť analýzu kyslíka vo vzduchu a iných plynch. Najcitlivejšou metódou je magnetická metóda; je založená na fakte, že magnetická susceptibilita kyslíka je silne paramagnetická, kým ostatné plany sú diamagnetické; alebo len slabo paramagnetické. Tak napr. jedna z modifikácií PAULINGOVHO systému je zobrazená na obr. 13. Dve sklenené diamagnetické duté guľičky G_1, G_2 upevnené pomocou sklenenej tyče T na kremíkovom vlákne K sa vychylujú v nehomogenom poli magnetu SJ tým viac, čím je v okolí guľí viac kyslíku. Výchylka sa odčítuje pomocou zrkadla Z na stupnici St . Totiž sila, ktorá pôsobí na

látky v nehomogennom poli, závisí nielen od susceptibility telesa, ale aj od prostredia, ktoré ho obklopuje.

Jestvuje celý rad systémov magnetických analyzátorov ktoré sa vyrábajú už aj u nás závodom Regula dľa patentu GEMPRLEHO.

Rad autorov od najstarších dôb dodnes sa zaoberá súvisom magnetických vlastností minerálov, hornín a ich mineralogických a geologických vlastností. Jestvujú aj magnetické metódy hľadania žíl rôznych nerastov, tzv. magnetické prospektorovanie, o čom je publikovaný celý rad článkov a patentov. Ďalšie aplikácie v baníctve a hutníctve sa týkajú rozboru kychtových plynov, uhlia, úpravy a triedenia rúd a i.

Štúdium rôznych biologických pochodov, najmä pri použití RANKINEOVEJ metódy merania susceptibility, poskytlo už veľa nových informácií o procesoch v ľudských a zvieracích telách, študovalo sa zloženie a procesy v krvi a iné veľmi rôznorodé biologické problémy. Tak napr. TAYLOR a CORYELL zistili rôznosť magnetických momentov hemoglobínu v krvi rôznych živočíchov. U kravy bol magnetický moment 5,43, u ošípaných 5,46 a u človeka 5,35 j. CGSM. Zistilo, sa, že magnetická susceptibilita ľudskej krvi sa mení rôznymi chorobami a horúčnatými stavmi. M. FARADAY meral magnetickú susceptibilitu suchej a tekutej krvi. Nameral medzi úplne okysličenou a neokysličenou krvou rozdiel 20 %.



Obr. 13. PAULINGOV systém pre magnetický analyzátor kyslíka vo vzduchu. S, J, — póly magnetu, K — kremenné vlákno, Z — zrkadlo, T — sklenená tyčinka, G₁, G₂ — sklenené duté guľičky, St — stupnica.

ZÁVER

Treba poznamenať, že v článku spomenuté metódy merania susceptibility, možnosti využitia nameraných výsledkov na výskum fyzikálnych a chemických vlastností látok a procesov v nich prebiehajúcich, ako aj tu uvedené možnosti využitia v praxi sú len krátkym náčrtom. Väčšina uvedených metód má desiatky úprav a modifikácií. Uvedené spôsoby využitia nie sú úplné. V časopisoch odboru fyziky, chemie, aj niektorých technických oborov sa objavuje v každom roku veľký počet prác o magnetických vlastnostiach slabomagnetických látok, ktorých teória, metodika merania a užitie sa postupne stáva samostatným, rozsiahlym a veľmi užitočným oborom.

Literatúra*)

- [1] VAN VLECK: *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*. Oxford University Press, 1932.
 [2] BROŽ J.: *Základy magnetických měření*. NČSAV, Praha 1953.

*) Autorův přehled literatury (celkem 57 prací) byl podle redakčních zvyklostí podstatně zkrácen. Redakce však zašle zájemcům na požádání původní seznam literatury.