

магнетосопротивления и температурных зависимостей магнетосопротивления позволяет определить такие характеристики электронов в проводниках, как энергетич. спектр, механизмы релаксации, константы межэлектронного взаимодействия, времена фазовой и спиновой релаксации и др.

Лит.: Альтшулер В. Л. и др., Об аномальном магнетосопротивлении в полупроводниках, «ЖЭТФ», 1981, т. 81, с. 768; Altshuler V. L. и др., Coherent effects in disordered conductors, в кн.: Quantum theory of solids, Moscow, 1982; Bergmann G., Weak localisation in thin films, a time-of-flight experiment with conduction electrons, «Phys. Repts», 1984, v. 107, p. 1; Altshuler V. L., Aronov A. G., Electron-electron interaction in disordered systems, в кн.: Electron-electron interactions in disordered conductors, Amst., 1985; Lee P. A., Ramakrishnan T. V., Disordered electronic systems, «Rev. Mod. Phys.», 1985, v. 57, p. 287.

Ю. М. Гальперин.

МАГНЕТОХИМИЯ — раздел физ. химии, изучающий взаимосвязь между магн. и хим. свойствами веществ. Исторически первым магнетохим. подходом к изучению строения веществ считают известные правила Паскаля (P. Pascal, 1910—13), связывающие магнитную восприимчивость χ органич. соединений с суммой атомных магн. восприимчивостей и дополнит. поправками, к-рые зависят от природы химической связи и строения молекул [1]:

$$\chi = \sum_i n_i \chi_i + \lambda, \quad (1)$$

где n_i — число атомов сорта i , χ_i — их атомная магн. восприимчивость, λ — поправка на хим. связь в молекуле. В дальнейшем Я. Г. Дорфман предложил использовать для магнетохим. исследований веществ метод, основ. на квантовомеханич. теории магн. восприимчивости Ван Флека (J. Van Vleck) [2]:

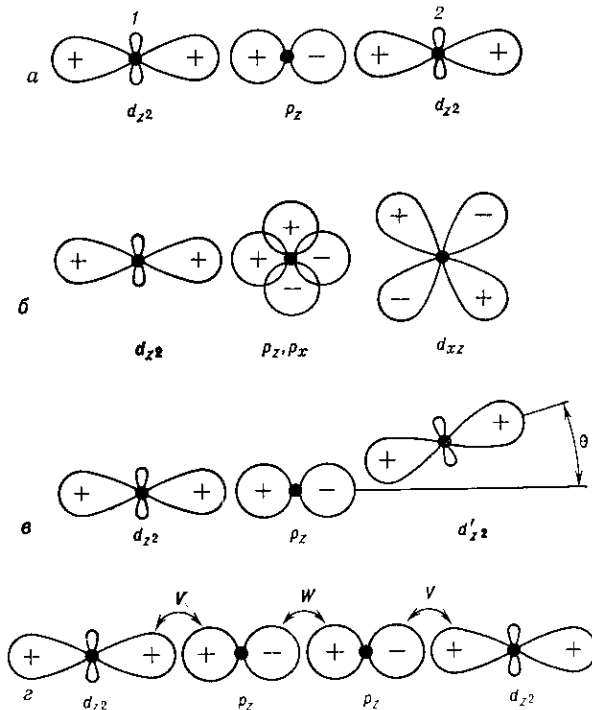
$$\chi = -\frac{Ne^2}{6m_e c} \sum_i \frac{1}{r_i^2} + N\alpha. \quad (2)$$

Здесь первый член описывает суммарную диамагн. восприимчивость всех атомов в молекуле (N — число молекул, $\frac{1}{r_i^2}$ — ср. квадрат расстояния электронов от ядра), а второй член — парамагн. вклад возбужденных состояний молекул (предполагается, что этот вклад не связан с тепловым возбуждением и не зависит от темп-ры). Существенный прогресс в понимании неразрывной связи особенностей хим. строения с характером магн. взаимодействий в твёрдых телах связан с работами Дж. Гуденафа (J. Goodenough) [3], установившего ряд качеств. закономерностей связи структурных и магн. характеристик.

Совр. анализ взаимосвязи хим. и магн. свойств молекул и кристаллов основан на совместном использовании достижений теории магнетизма и расчётных квантовохим. методов.

Сильное взаимное влияние хим. связи и магн. взаимодействий обусловлено их противоположной тенденцией к коллективизации или локализации электронных состояний. Характерный пример — существование локализов. магн. моментов на ионах переходных металлов связано с наличием у ионов неспаренных электронов, к-рые в соответствии с правилами Хунда размещаются по энергетич. уровням так, что спиновой и орбитальный моменты ионов оказываются максимальными [1]. С др. стороны, хим. связывание атомов (в молекулах и твёрдых телах) состоит в образовании в большей или меньшей степени делокализов. молекулярных орбиталей, к-рые заполняются в соответствии с принципом Паули парами электронов с противоположными спинами (см. Паули принцип). Это приводит, как правило, к компенсации магн. моментов отд. атомов. Обычно энергия хим. связи существенно превышает энергию внутриатомных магн. взаимодействий. Поэтому атомы в большинстве органич. и неорганич. веществ не обладают локализов. магн. моментами, а сами вещества обнаруживают лишь диамагн. свойства, присущие системам с заполненными электронными оболочками [2]. Однако атомы переход-

ных элементов с недостроенными d - или f -оболочками имеют большие магн. моменты, к-рые не компенсируются при вхождении их в хим. соединения, более того, нескомпенсиров. магн. моменты оказывают существенное влияние на характер хим. связи. Взаимодействия магн. моментов атомов в комплексах и соединениях переходных металлов имеют специфич. квантовую (обменную) природу (см. *Обменная взаимодействие*). Обменные взаимодействия носят межатомный характер, они бывают как прямыми, так и косвенными, осуществляющимися через промежуточные немагн. атомы (лиганды, см. *Косвенное обменное взаимодействие*), и полностью определяются типом хим. связи в соединении. Именно поэтому наблюдаются корреляции между знаком, а также величиной параметра обмена, определяющими тип магн. упорядочения, и характером хим. связи в разл. классах кристаллов и комплексных соединений [3]. Напр., кристаллы с ковалентной связью, типа NiO, являются антиферромагн. диэлектриками, тогда как металлич. тип связи благоприятствует установлению ферромагн. порядка в системе магн. моментов. Зависимость величины и знака параметра обмена в комплексах и твердофазных соединениях d -металлов от типа заполнения магн. орбиталей и геометрии связи металл—лиганд—металл устанавливают известные правила Гуденафа—Канамори [3]. Так, напр., наиб. сильной хим. связью металл—лиганд в октаэдрич. комплексах является σ -связь d_{z^2} орбиталей металла и p_z орбиталей лиганда (рис., а).



Оптимальное хим. связывание магн. электронов атома металла с заполненной оболочкой лиганда приводит в этом случае к антиферромагн. упорядочению спиновых моментов [4]. Величина осуществляющейся через лиганд косвенной обменной связи пропорциональна параметру ковалентного смешивания. Именно доминированием такого взаимодействия в NiO определяется антиферромагнетизм этого соединения.

Если магн. орбитали в комплексе имеют разную симметрию, напр. d_{z^2} и d_{xz} (рис., б), то хим. связывание через лиганд будет существенно слабее, одновременно очень слабой оказывается и магн. связь атомов. В сложных комплексных соединениях, а часто