

# MAGNETISMO

## Susceptibilidad magnética

- Es bien sabido, que los electrones tienen un momento magnético intrínseco
- Además de este momento magnético, tiene carga, y esta carga al estar acelerada produce un campo magnético adicional.
- Cuando un objeto se expone a un campo magnético, se induce un momento magnético en dicho objeto
- Análogamente al caso de un campo eléctrico, con la salvedad de que en este caso el campo magnético inducido se presenta presentarse en ambas direcciones

Las capas cerradas de electrones, no tienen degeneración de espín ni orbital y pueden representarse con una función de onda única  
(esférica)

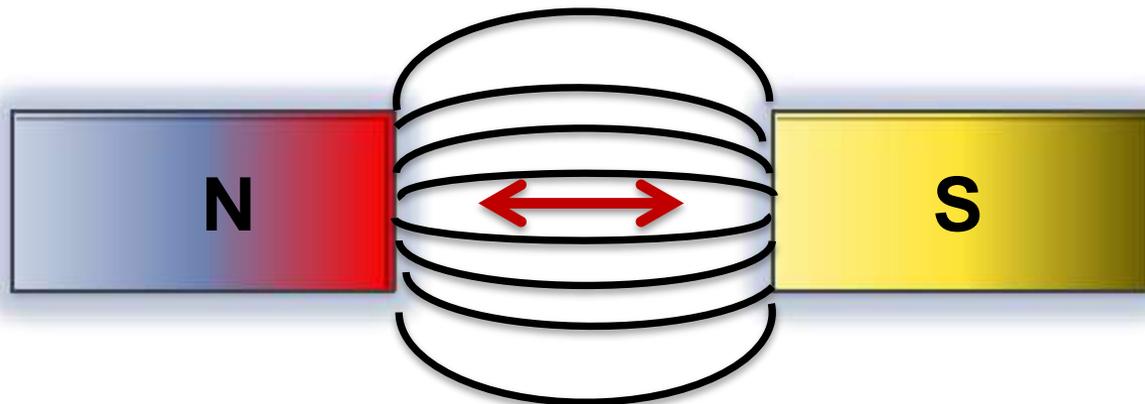


- Un campo magnético aplicado a los átomos con capa cerrada, no la afecta.
- Sin embargo, sí distorsiona la nube electrónica de una manera similar a la predicha por la **ley de Lenz**
- Es decir, se produce una corriente cuyo efecto magnético se opone al campo magnético aplicado
- Como no hay resistencia, la corriente permanece hasta que se elimina el campo magnético
- Las moléculas con capas cerradas, son por tanto repelidas por un campo magnético y se dice que exhiben **diamagnetismo**
- Si el momento generado por un material es antiparalelo al campo externo, al material se le llama **diamagnético**

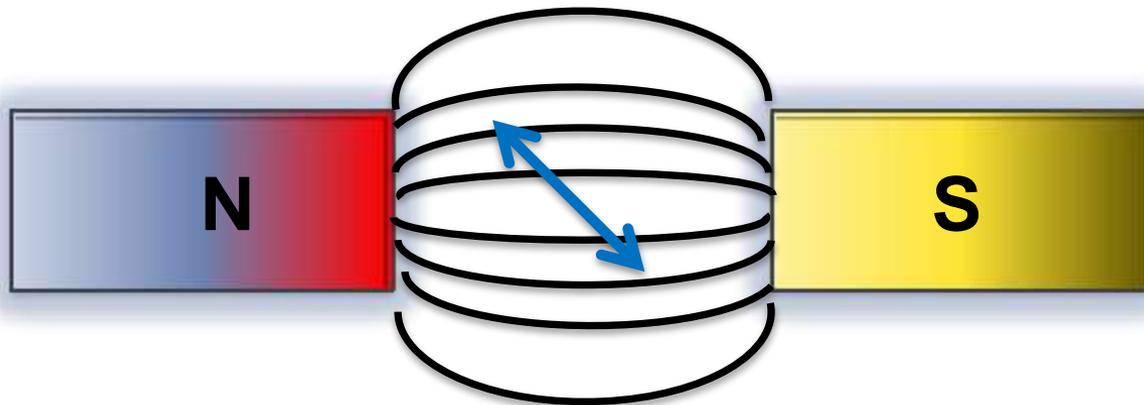
**Las corrientes que se inducen en un circuito se producen en un sentido tal que con sus efectos magnéticos tienden a oponerse a la causa que los originó**

- Si ponemos un conjunto de imanes en el campo de un imán más poderoso, los primeros se verán atraídos por el segundo
- Esto es aplicable a los materiales con un espín magnético asociado, a cada electrón desapareado
- Es decir, los materiales con electrones desapareados se verán atraídos por un campo magnético externo y se dice que presentan **paramagnetismo**
- Si el campo inducido en el objeto es paralelo al campo externo, al material de este objeto se le conoce como **paramagnético** dependiendo si el campo inducido, es pequeño o grande comparado al externo





Paramagnético



Diamagnético



Para cualquier material que tiene electrones en una capa cerrada y electrones desapareados, ambos fenómenos se presentarán y tendrán efectos opuestos

Es decir únicamente podremos medir la resultante

Ahora bien, el efecto del **paramagnetismo** es aproximadamente 100 veces mayor que el del **diamagnetismo**

Además, se ha observado que los efectos del **diamagnetismo** son aproximadamente aditivos (es decir, cada átomo tiene una contribución conocida y razonablemente constante al diamagnetismo de cualquier molécula)



- Este último hecho nos permite determinar la contribución diamagnética de cualquier sustancia si conocemos su **estequiometría**.
- Y por tanto es factible estimar el diamagnetismo de cualquier compuesto si se conoce su fórmula empírica
- Esto significa que es posible deducir el paramagnetismo intrínseco de cualquier compuesto y compararlo con las predicciones teóricas
- Por las razones indicadas antes, la mayoría de los materiales son diamagnéticos y se supone que esto se debe a los electrones apareados



- Entonces, los materiales y compuestos que no tienen electrones desapareados se conocen con el nombre de *diamagnéticos* y al interactuar con un campo magnético se ven repelidos.
- El paramagnetismo surge de las propiedades magnéticas asociadas a los electrones desapareados.
- Los compuestos que al interactuar con un campo magnético se ven atraídos débilmente se llaman *paramagnéticos*.
- Cuánto se verán atraídos por el campo depende del número de electrones desapareados.
- Los compuestos que se ven atraídos o repelidos por el campo fuertemente se llaman *ferromagnéticos* o *antiferromagnéticos*, respectivamente

- Cuando un compuesto se pone en un campo magnético, se magnetiza.
- La relación entre la magnetización ( $I$ ) y la fuerza del campo magnético ( $H$ ) se conoce como inducción magnética ( $B$ ).
- Y está dada por:  $B = \mu_0 (H + I)$
- Donde  $\mu_0$  es la permeabilidad magnética en el vacío.
- Ahora bien, la *magnetización* ( $I$ ) inducida por el campo externo por unidad de volumen ( $H$ ), depende de la susceptibilidad del material y se expresa así:  $I = \chi H$



- $\chi$  será positiva si el material es **para** o **ferromagnético** y negativa si es **diamagnético**
- Esta cantidad no tiene unidades
- Para relacionar la medición de la susceptibilidad  $\chi$  con la cantidad de sustancia se divide por la densidad y se obtiene la susceptibilidad mísica con unidades de  $cm^3/g$ :
$$\chi_g = \frac{\chi}{\rho}$$
- Al multiplicarla por el peso molecular de la sustancia se obtiene la susceptibilidad molal con unidades de  $cm^3/mol$ :
$$\chi_M = PM\chi_g = \frac{PM}{\rho}\chi$$

- Las primeras mediciones de la susceptibilidad magnética demostraron que dependía de la temperatura.
- Y esta dependencia se expresa con esta ecuación:

$$\chi_M = \frac{C}{T} - A$$

- Donde  $C$  es una constante conocida como la constante de *Curie*.
- Una observación importante es que el primer término contribuye al valor de  $\chi_M$  mucho más que el segundo.
- Hasta el momento hemos hablado solamente de las propiedades de bulto de las sustancias.

- Queda entonces por discutir dos puntos:
  - Primero: ¿de que manera una propiedad de bulto de una sustancia se relaciona con la propiedad molecular correspondiente?
  - Segundo: ¿Cómo se miden las propiedades magnéticas en el laboratorio?
- En 1905 *Langevin* desarrolla una teoría para explicar el paramagnetismo.
- En ella sugiere que cada molécula o ion con uno o más electrones desapareados puede considerarse como si fuera un pequeñísimo imán con un momento magnético definido.
- De tal manera que cada imancito tiende a alinearse paralelo a la dirección del campo aplicado.



- Esto es, si tenemos una colección de moléculas idénticas cada una de ellas con un momento magnético total  $\mu$
- Y cada una de ellas debe orientarse paralela al campo magnético aplicado, estas moléculas se orientarán pero debido a la energía cinética de las mismas (movimiento térmico) habrá una cierta oposición a que lo hagan todas.
- Es decir, la alineación de los magnetos se comportará como la distribución de *Boltzman*
- De manera que el momento magnético que presenta un material, decrecerá al aumentar la temperatura de la muestra a pesar de que su momento magnético total  $\mu$  es constante.



- Ahora bien dado que:

$$I = \chi H$$

- Entonces:

$$\chi_M = \frac{\text{momento magnético total por molécula} \cdot \mathcal{N}}{H}$$

- Es decir,

$$\chi_M = \frac{\text{momento magnético total por mol}}{H}$$

- Y por lo tanto:

$$\chi_M = \frac{I \cdot \mathcal{N}}{H}$$



- *Langevin* demuestra, que en esta situación el momento magnético promedio medido  $\langle \mu \rangle$  y el momento magnético total por molécula  $\mu$  se relacionan así:

$$\langle \mu \rangle = \frac{\mu^2}{3k_B T} \cdot H$$

- La contribución paramagnética a la susceptibilidad molal se obtiene combinando esta ecuación y la anterior:

$$\chi_M^P = \frac{\mathcal{N} \mu^2}{3k_B T}$$

- Donde  $k_B$  es la constante de *Boltzman*,  $\mathcal{N}$  el número de *Avogadro* y  $T$  la temperatura absoluta

- De manera que la susceptibilidad molal total será:

$$\chi_M = \mathcal{N}\alpha + \frac{\mathcal{N}\mu^2}{3kT}$$

- Donde  $\alpha$  es la contribución **diamagnética**
- Claro que, como  $\alpha$  es pequeña en comparación con lo demás,
- Podemos escribir la ecuación anterior así:

$$\chi_M = \frac{C}{T}$$

- Donde  $C$  es la *constante de Curie* para la sustancia medida. Y esta expresión es la ley de *Curie*.
- Una gráfica de  $C$  vs  $1/T$  nos dará una línea recta cuya pendiente es  $C$

- Aunque los valores de  $\chi$  se podrían reportar, es tradicional reportar la cantidad conocida como momento magnético efectivo  $\mu_{eff}$  el cual está relacionado a  $\chi_M$  según la siguiente ecuación:

$$\chi_M^P = \frac{\mathcal{N} \mu_{eff}^2}{3kT}$$

- Por tanto,

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3kT\chi_M}{\mathcal{N}}}$$

- Entonces una medición de  $\chi_M$  a la temperatura  $T$  permite calcular el momento magnético molecular

La ecuación anterior se usa raramente, en general se emplea otra que está en términos de una unidad especial del momento magnético inventada por *Bohr* y que se conoce como *magnetón de Bohr*  $\beta_M$  la magnitud del cual es:

$$1MB = \beta_M = \frac{e^- h}{4\pi m c}$$

Recuerden que la explicación de la estructura atómica y de los espectros atómicos de *Bohr* se basaban en la suposición de que el momento angular de un electrón circulando alrededor del núcleo estaba cuantizado

Eso lleva a que el momento magnético de una molécula tenga que ser un entero multiplicado por  $\beta_M$  cuyo valor es  $0.927 \times 10^{-20} \text{ erg gaus s}^{-1}$

- Si la ecuación:

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3kT\chi_M}{\mathcal{N}}}$$

- se eleva al cuadrado y se multiplica y divide por  $\mu_B$  nos da:

$$\mu_{eff}^2 = \frac{3kT\chi_M}{\mathcal{N}} \frac{\beta_M^2}{\beta_M^2}$$

- Y entonces:

$$\mu_{eff} = \beta_M \sqrt{\frac{3kT\chi_M}{\mathcal{N}\beta_M^2}}$$

- O sea:

$$\mu = 2.8278\beta_M \sqrt{\chi_M T}$$



- Si cada experimento incluye dos mediciones, una en ausencia y otra en presencia del campo, es posible igualar la diferencia de ambas a la fuerza:

$$\left( \text{Peso}_{\text{campo}} - \text{Peso}_{\text{sin campo}} \right) = f = \frac{1}{2} \chi \left( H^2 \right) A$$

- El peso en cada caso es la fuerza (en *dinas*) obtenido al multiplicar la masa de los materiales en gramos por la aceleración de la gravedad en *cm/s*

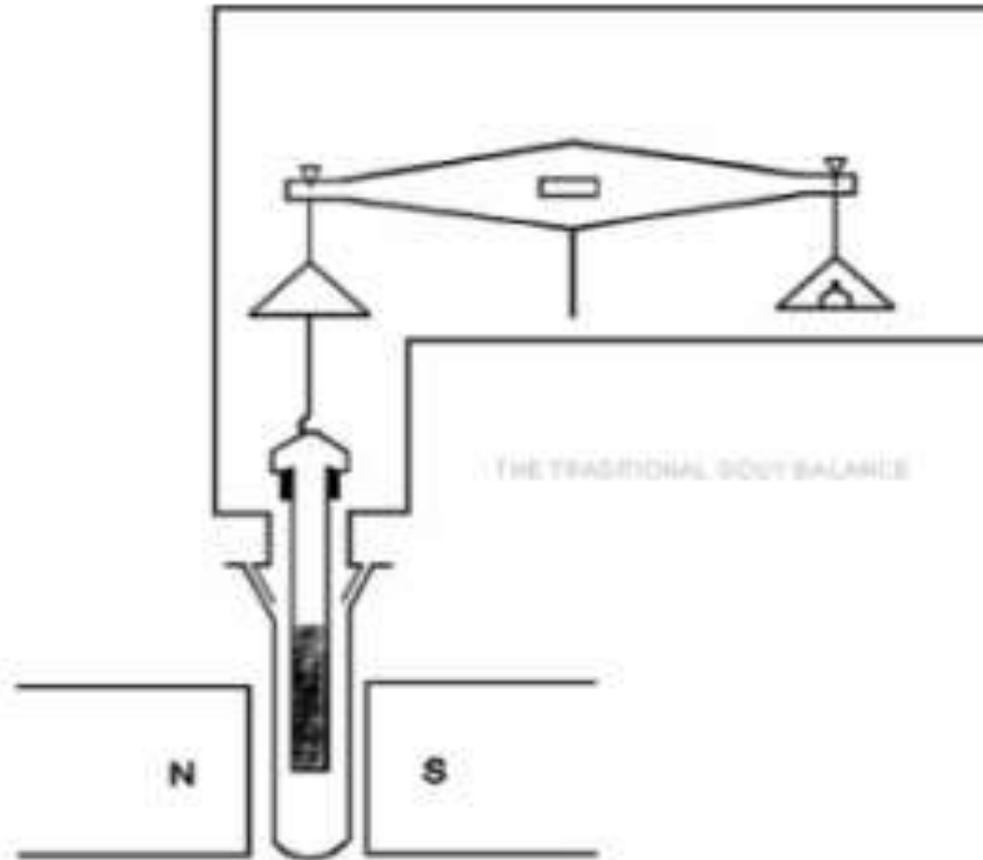
- ***Características del magneto***

- *De 4000 a 8000 gauss, homogéneo en una región mayor al diámetro del tubo*
- *Para obtener los pesos en ausencia del campo mejor trabajamos con un electromagneto*



- La técnica tradicional de la balanza de *Gouy* emplea una balanza convencional y magnetos permanentes muy grandes.
- El magneto se deja estacionario (pesa mas de media tonelada) y la muestra se mueve.
- Los sistemas modernos trabajan con base en una muestra estacionaria y magnetos movibles.
- Dos pares de magnetos se colocan en lados opuestos de un poste en un sistema balanceado.
- La introducción de la muestra desvía el poste de la palanca y este movimiento se detecta ópticamente.
- Esto hace que se aplique una fuerza compensatoria entre los magnetos por medio de una bobina.
- La corriente requerida para mantener el equilibrio de la palanca es proporcional a la fuerza ejercida por la muestra.

# LA BALANZA DE GOUY



- Ahora bien, en última instancia, a nosotros lo que nos interesa es, conectar la susceptibilidad macroscópica a los momentos magnéticos individuales de las moléculas y de ahí al número de electrones desapareados de estas
  - Por tanto debemos considerar lo siguiente:
    - que la susceptibilidad paramagnética molar de una sustancia se relaciona al momento magnético permanente de una molécula
    - que el paramagnetismo se debe a los movimientos de espín y orbitales de un electrón
    - que hay tres modos de acoplamiento entre estos componentes: espín-espín, espín-orbital y orbital-orbital.
- 

# Magnetismo y los metales de transición

- De la teoría clásica sabemos que:

$$\mu = 2.824\sqrt{\chi_m^p T}$$

- También sabemos que los metales de transición se distinguen por la facilidad con que pueden formar iones sin perder por eso todos sus electrones de valencia
  - Así, los cationes divalentes y trivalentes de los metales de transición, usualmente pierden sus dos electrones *s* y todos tienen orbitales *d* parcialmente llenos.
  - De acuerdo al principio de máxima multiplicidad de *Hund*, los electrones deben coexistir en estos orbitales tan lejos unos de otros como puedan y tan desapareados y con tantos espines paralelos como les sea factible
- 

# Magnetismo y los metales de transición

- Como, el *paramagnetismo* se origina en los movimientos de espín y orbital de los electrones
- Debemos considerar que existen tres modos por medio de los cuales se pueden acoplar los componentes del campo magnético de los electrones en un orbital.
- Estos modos son
  - *Espín-espín*
  - *Orbital-orbital*
  - *Espín-orbital*
- Aunque para algunos complejos (especialmente los de los lantánidos) se deben considerar los tres tipos de acoplamiento
- Por el momento consideraremos únicamente el caso de los elementos de transición, donde la contribución orbital puede despreciarse

- Así, el momento magnético total para los compuestos donde la **contribución orbital prácticamente vale cero**, estará dado por esta expresión:

$$\mu = \left[ 4S(S + 1) \right]^{\frac{1}{2}} = 2 \left[ S(S + 1) \right]^{\frac{1}{2}}$$

- Donde  $S$  el espín total es la suma del espín de cada electrón desapareado:

$$S = \sum_i^n s_i$$

- Expresión que se conoce como **fórmula de contribución del espín** al momento magnético (*spin only*)

- Si reconocemos que  $S$  se relaciona con el número de electrones desapareados así:

$$S = \frac{n}{2}$$



- Podemos simplificar aun más:

$$\mu = [n(n + 2)]^{\frac{1}{2}}$$

- Esta expresión puede emplearse para calcular los momentos magnéticos teóricos de los elementos de transición a partir de los resultados de la teoría del campo cristalino y compararlos con los resultados observados determinados empleando la balanza de Gouy.
- A continuación presentaremos los valores obtenidos con esta fórmula ( $\mu_{cal}$ ) y los determinados experimentalmente ( $\mu_{obs}$ ).



## Complejos de campo débil

- Comparación de los momentos magnéticos calculados y observados de complejos de campo débil:

<i>Cación</i>	$d^n$	$e^-_{desap}$	$\mu_{obs}$	$\mu_{cal}$
Ti <sup>3+</sup>	1	1	1.73	1.73
V <sup>4+</sup>	1	1	1.68-1.78	1.73
V <sup>3+</sup>	2	2	2.75-2.85	2.83
V <sup>2+</sup>	3	3	3.80-3.90	3.88
Cr <sup>3+</sup>	3	3	3.70-3.90	3.88
Mn <sup>4+</sup>	3	3	3.80-4.00	3.88

# Complejos de campo débil

<i>Catión</i>	$d^n$	$e^-_{desap}$	$\mu_{obs}$	$\mu_{cal}$
$Cr^{2+}$	4	4	4.75-4.90	4.90
$Mn^{3+}$	4	4	4.90-5.00	4.90
$Mn^{2+}$	5	5	5.65-6.10	5.92
$Fe^{3+}$	5	5	5.70-6.00	5.92
$Fe^{2+}$	6	4	5.10-5.70	4.90
$Co^{3+}$	6	0	-----	0
$Co^{2+}$	7	3	4.30-5.20	3.88
$Ni^{3+}$	7	3	-----	3.88
$Ni^{2+}$		2	2.80-3.5	2.83

# Complejos de campo fuerte

- Comparación de los momentos magnéticos calculados y observados de complejos de campo fuerte:

<i>Catión</i>	$d^n$	$e^-_{desap}$	$\mu_{obs}$	$\mu_{cal}$
$Cr^{2+}$	4	2	3.20-3.30	2.83
$Mn^{3+}$	4	2	3.18	2.83
$Mn^{2+}$	5	1	1.80-2.10	1.73
$Fe^{3+}$	5	1	2.00-2.50	1.73
$Fe^{2+}$	6	0	0.00	0.00
$Co^{3+}$	6	0	0.00	0.00
$Co^{2+}$	7	1	1.80	1.73
$Ni^{3+}$	7	1	1.80-2.0	1.73

- Esta ecuación describe una condición que raramente se presenta en los complejos pues la contribución orbital que muestran es menor que el valor ideal.
- De esta manera, la contribución orbital puede ignorarse en la mayoría de los complejos, reduciendo entonces la ecuación a esta expresión:

$$\mu = [4S(S + 1)]^{1/2} = 2[S(S + 1)]^{1/2}$$

- Por tanto el momento magnético de un compuesto que tiene  $n$  electrones vale:

$$\mu_{\text{espin}} = 2\sqrt{S(S + 1)} = \sqrt{n(n + 2)}$$



- Claro que si queremos meternos en un lío, podemos
- En el caso de los lantánidos, no podemos despreciar los otros dos modos de acoplamiento, de manera que para calcularlos teóricamente debemos recurrir a la expresión siguiente:  $\mu = g [J(J + 1)]^{1/2}$

- Donde  $J$  es el número cuántico del momento angular total y  $g$  se conoce como factor de separación electrónica de **Landé** y se define como:

$$g = 1 + \frac{J(J + 1) + S(S + 1) - L(L + 1)}{2J(J + 1)}$$

- Para los complejos donde el acoplamiento espín-orbital es despreciable pero las contribuciones de espín y orbital son significativas, la expresión del momento magnético es:  $\mu = [4S(S + 1) + L(L + 1)]^{1/2}$

<i>Metal</i>	<i>e f</i>	<i>Edo. Basal</i>	<i>Compuesto</i>	$\mu_{exp}$	$\mu_{calc}$
Ce <sup>3+</sup>	1	<sup>2</sup> F <sub>5/2</sub>	Ce <sub>2</sub> Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ·24H <sub>2</sub> O	2.28	2.54
Pr <sup>3+</sup>	2	<sup>3</sup> H <sub>4</sub>	Pr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	3.40	3.58
Nd <sup>3+</sup>	3	<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	Nd <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	3.50	3.62
Sm <sup>3+</sup>	5	<sup>6</sup> H <sub>5/2</sub>	Sm <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	1.58	1.6
Eu <sup>3+</sup>	6	<sup>7</sup> F <sub>0</sub>	Eu <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	3.42	3.61
Sm <sup>2+</sup>	6	<sup>7</sup> F <sub>0</sub>	SmBr <sub>2</sub>	3.57	3.61
Gd <sup>3+</sup>	7	<sup>8</sup> S <sub>3/2</sub>	Gd <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	7.91	7.94
Eu <sup>2+</sup>	7	<sup>8</sup> S <sub>3/2</sub>	EuCl <sub>2</sub>	7.91	7.94
Tb <sup>3+</sup>	8	<sup>7</sup> F <sub>6</sub>	Tb <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	9.50	9.72
Dy <sup>3+</sup>	9	<sup>6</sup> J <sub>15/2</sub>	Dy <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	10.40	10.63
Ho <sup>3+</sup>	10	<sup>5</sup> I <sub>8</sub>	Ho <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	10.40	10.60
Er <sup>3+</sup>	11	<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	Er <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	9.40	9.57
Tm <sup>3+</sup>	12	<sup>3</sup> H <sub>6</sub>	Tm <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O	7.10	7.63

- Si cada experimento incluye dos mediciones, una en ausencia y otra en presencia del campo, es posible igualar la diferencia de ambas a la fuerza:

$$\left( \text{Peso}_{\text{campo}} - \text{Peso}_{\text{sin campo}} \right) = f = \frac{1}{2} \chi \left( H^2 \right) A$$

- El peso en cada caso es la fuerza (en dinas) obtenido al multiplicar la masa de los materiales en gramos por la aceleración de la gravedad en cm/s
- Características del magneto
  - De 4000 a 8000 gauss, homogéneo en una región mayor al diámetro del tubo
  - Para obtener los pesos en ausencia del campo mejor trabajamos con un electromagneto

## RECORDANDO

- Esta ecuación describe una condición que raramente se presenta en los complejos pues la contribución orbital que muestran es menor que el valor ideal.
- De esta manera, la contribución orbital puede ignorarse en la mayoría de los complejos, reduciendo entonces la ecuación a esta expresión:

$$\mu = [4S(S + 1)]^{1/2} = 2[S(S + 1)]^{1/2}$$

- Por tanto el momento magnético de un compuesto que tiene  $n$  electrones vale:

$$\mu_{\text{espin}} = 2\sqrt{S(S + 1)} = \sqrt{n(n + 2)}$$



