



QUÍMICA DE COORDINACIÓN

Propiedades Magnéticas

Martha E. Sosa Torres

mest@unam.mx

Magnetismo

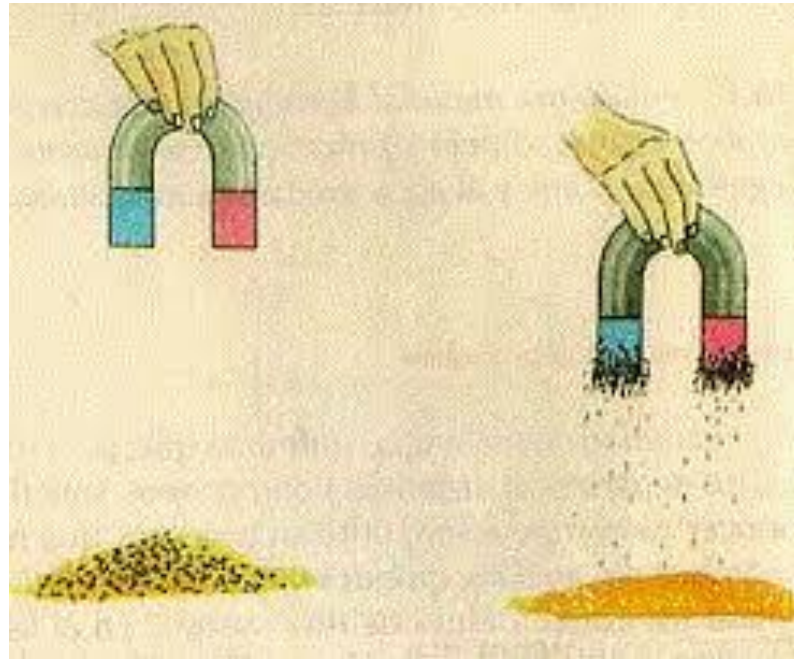
Magnetismo, fenómeno físico en el cual los objetos ejercen fuerzas de atracción o repulsión sobre otros materiales.

“Todos los materiales son influidos, de mayor o menor forma, por la presencia de un campo magnético”

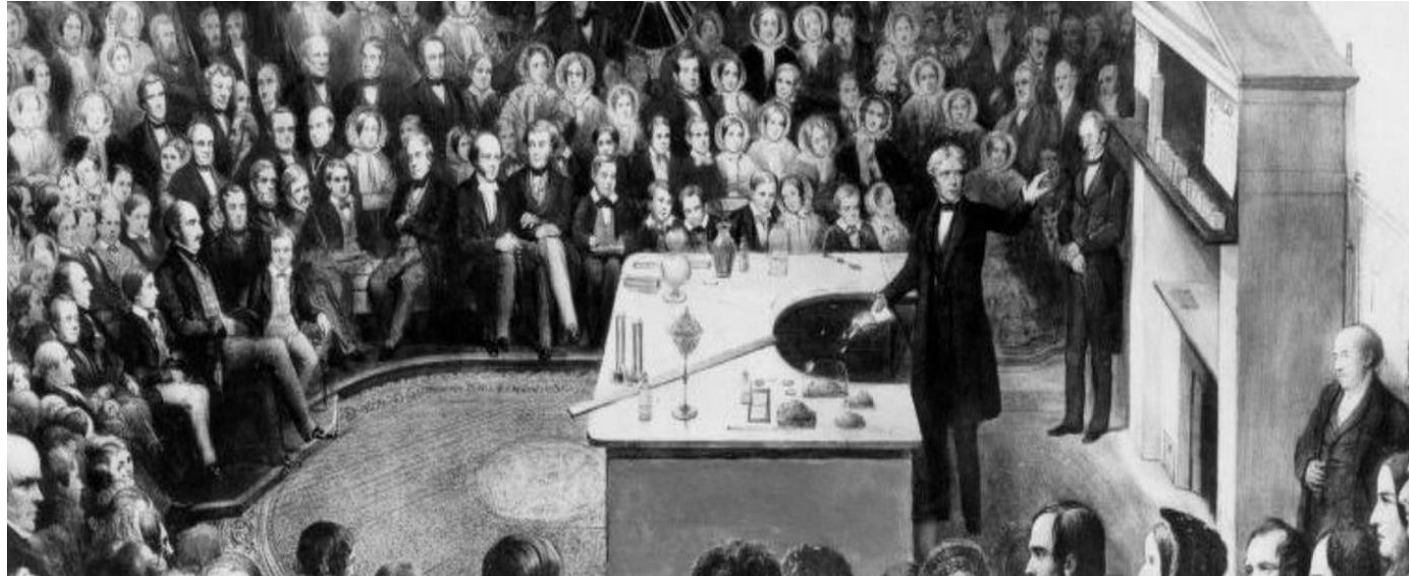
M. Faraday

Comportamiento magnético de los sólidos

En 1845, Faraday descubrió que muchos materiales exhibían una débil **repulsión frente a campos magnéticos**: un fenómeno que denominó diamagnetismo y es donde la sustancia es magnetizada en dirección opuesta a la del campo magnético aplicado.



Véase; G. Carmona , (...), / L. García-Colín S., Michael Faraday, diamagnetismo y el efecto hall cuántico, en MICHAEL FARADAY: UN GENIO DE LA FÍSICA EXPERIMENTAL (La ciencia para todos 136), FCE, Cap. 7, 1995.



Michael Faraday, ha sido uno de los más grandes científicos que han existido en la historia de la humanidad – realizó grandes descubrimientos e invenciones en el campo del electromagnetismo y la química.

Tipos de comportamiento magnético

Comportamiento simple **Diamagnetismo** y **paramagnetismo**.

Efectos cooperativos: **ferromagnetismo**, **antiferromagnetismo** y **ferrimagnetismo**

Otros tipos: **superparamagnetismo** y **paramagnetismo de Pauli**

Variación de χ con la temperatura

Variación de χ con la intensidad del campo magnético aplicado

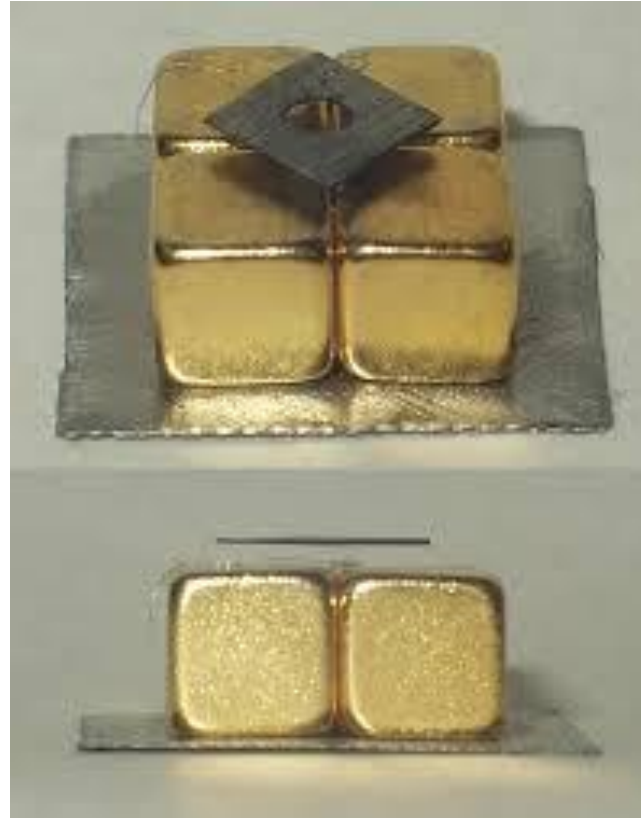
Ciclos de histéresis y dominios magnéticos en ferromagnetos

Tipos de materiales magnéticos

Blandos y duros

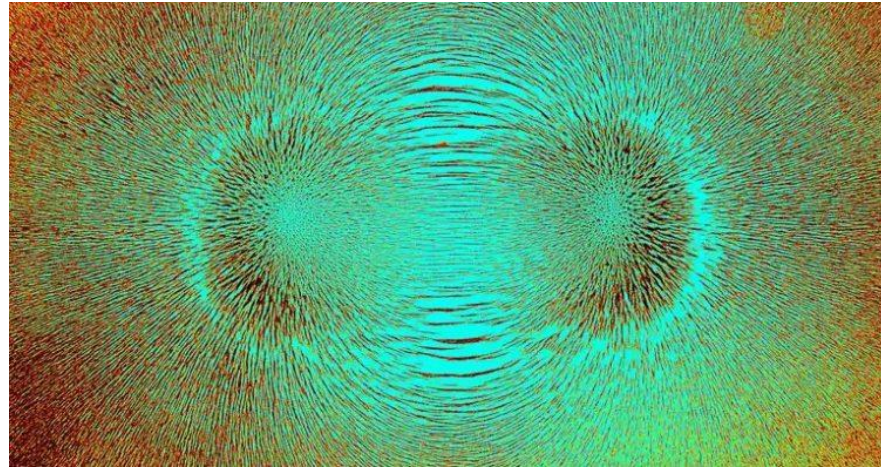
Magnetos permanentes

Compuestos diamagnético son compuestos que son **repelidos** por un campo magnético



El **grafito pirolítico** tiene una de las susceptibilidades más negativas que cualquier otro material a temperatura ambiente. La imagen es un muestra de **grafito pirolítico** suspendida sobre una matriz de imanes de **neodimio**.

Compuestos paramagnéticos son compuestos que son **atraídos** por un campo magnético



Los materiales paramagnéticos poseen susceptibilidades magnéticas positivas y son atraídos por campos magnéticos aunque no se transforman en materiales magnetizados en forma permanente. Algunos ejemplos son: el **aire**, el **romo**, el **titanio**, etc.

Compuestos ferromagnéticos

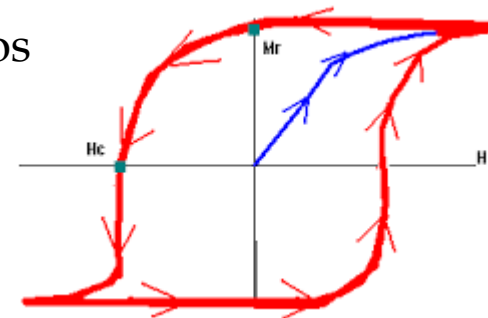


Ejemplos de algunos materiales ferromagnéticos, son los compuestos de **hierro** y sus aleaciones con **cobalto**, **tungsteno**, **níquel** y **aluminio**.



Las partículas de hierro son arrastradas por el imán y separadas del resto de la arena fina

Partículas de hierro son arrastradas y separadas por un imán del resto de la arena fina.



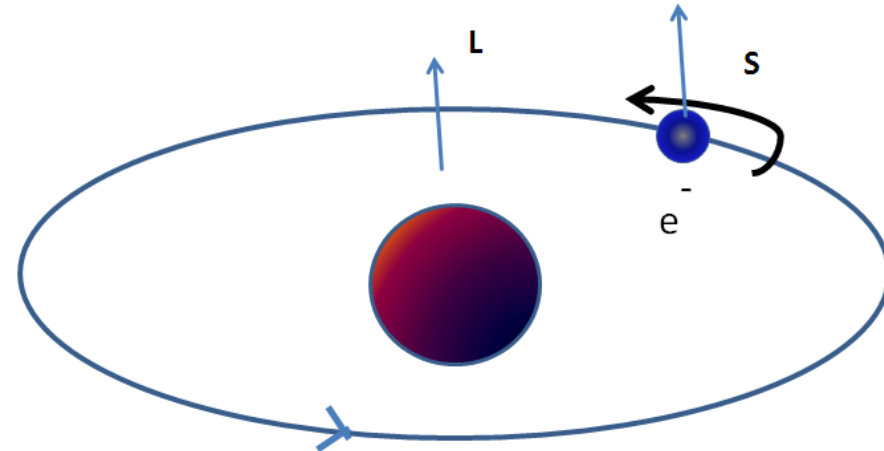
Magnetismo de átomos libres y iones.

Origen del momento magnético atómico

El campo magnético generado por un átomo se debe al acoplamiento entre:

El **momento magnético de espín**, debido a la precesión de los electrones sobre su propio eje

y al **momento magnético orbital**, debido al movimiento del electrón alrededor del núcleo.



La combinación resultante de los **momentos magnético de espín** y el **momento magnético orbital** de los átomos que constituyen una sustancia, da lugar a las **propiedades magnéticas** observadas macroscópicamente.

Magnetismo de átomos libres y iones

Acoplamiento Russel-Sanders

¿Cómo el momento angular de espín y momento angular orbital se combinan para formar el momento angular total de un átomo?

Interacción espín-órbita :

$$\hat{H}_{LS} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad \text{dónde } \lambda = \pm \zeta / 2S$$

λ es la cte. de acoplamiento espín-órbita y ζ es la cte. de acoplamiento espín-órbita monoeléctronica

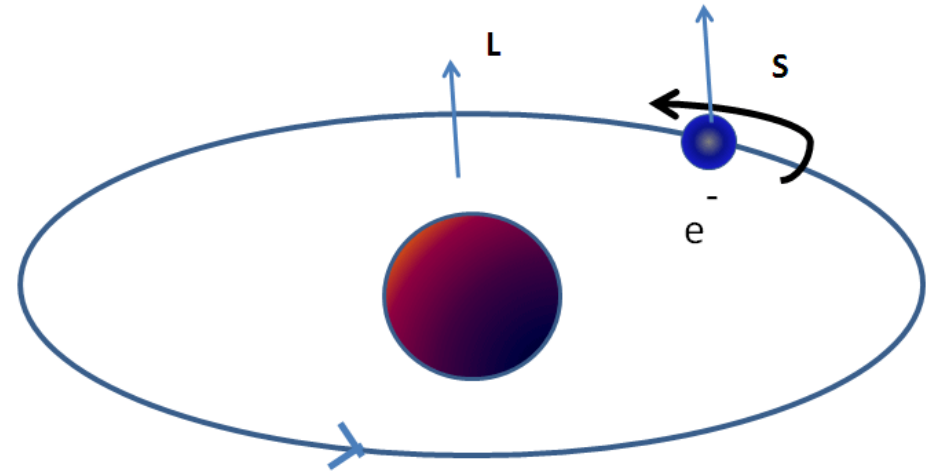
La interacción $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ no es tan fuerte en los elementos del 4º periodo de la tabla periódica

$J = L + S = \sum l_j + \sum s_j$: **acoplamiento Russel-Sanders**

$J = (L + S), (L + S - 1), (L + S - 2), \dots, L - S$

$\lambda > 0$: \mathbf{L} es antiparalelo a \mathbf{S} por menos de la mitad de capa de electrones

$\lambda < 0$: \mathbf{L} es paralelo a \mathbf{S} para mas de la mitad de capa de electrones



Magnetismo de átomos libres y iones

Hay otras formas de acoplamiento para formar el momento angular total de un átomo.

Acoplamiento j-j

Dado por un fuerte acoplamiento espín – órbita de los electrones en la orbita en la que se mueven y con los demás electrones y en sus respectivas orbitas. Tenemos:

$$\mathbf{J} = \sum \mathbf{j}_i = \sum (\mathbf{l}_i + \mathbf{s}_i)$$

Esta forma de acoplamiento es más aplicable a átomos “muy” pesados, como los lantánidos.

Magnetismo de átomos libres y iones

Momento magnético μ

$$\mu = -\frac{\mu_B(L + g_e S)}{\hbar} = -g_e \cdot \left(\frac{\mu_B}{\hbar}\right) \cdot J$$

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

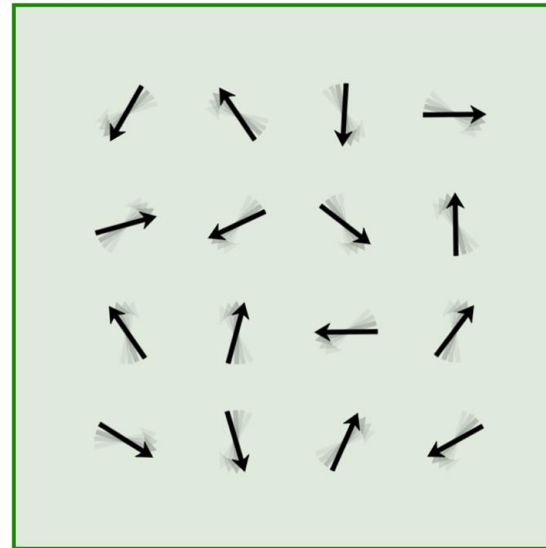
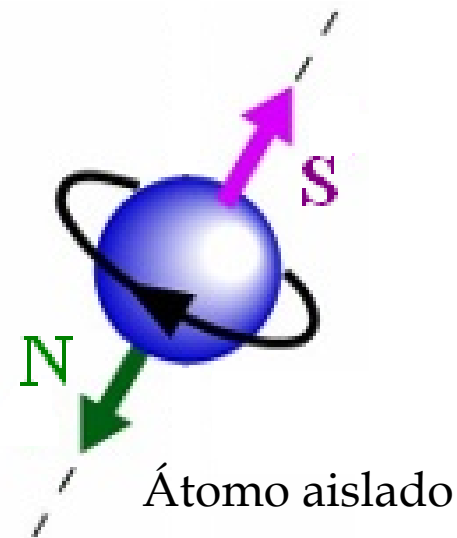
donde g_J es conocido como factor espectroscópico o g de Lande

Momento magnético efectivo;

$$\mu_{eff} = \sqrt{L(L + 1) + g^2 S(S + 1)} \mu_B \left\{ \begin{array}{l} \mu_{eff} = g_J \sqrt{J(J + 1)} \text{ M.B.} \\ \mu_{OS} = \sqrt{g^2 S(S + 1)} \text{ M.B.} \\ \approx 2\sqrt{S(S + 1)} \text{ M.B.} \end{array} \right.$$

OS = "only spin"

En los metales 3d paramagnéticos, el momento magnético es causado principalmente por el espín electrónico, “*only spin*”.



Sustancia paramagnética

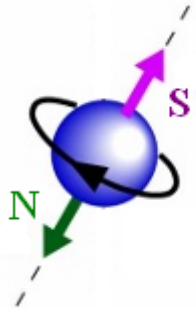
$$\mu = -\mu_B (g_e S) / \hbar = -g_e \cdot \left(\frac{\mu_B}{\hbar} \right) \cdot S$$

$$g_e = 2.0023193$$

$$\mu_{ef} = \sqrt{g^2 S(S+1)} \text{ M.B.}$$

En general, en los metales $3d$ paramagnéticos, el momento magnético es causado principalmente por el espín electrónico, S , no hay contribución orbital, $L = 0$.

Átomo aislado



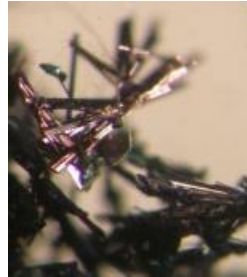
e^-	S	μ_{ef}
1	1/2	1.73
2	1	2.83
3	3/2	3.87
4	2	4.90
5	5/2	5.92
6	3	6.93
7	7/2	7.94

$g = 2.0$ (sin contribución orbital)

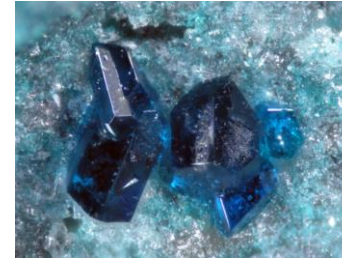
Ejemplos de algunos compuestos de coordinación paramagnéticos



$[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$
 $\mu_{\text{ef}} = 5.91 \text{ M.B.}$



trans- $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]\text{TCNQ}\cdot\text{H}_2\text{O}$
 $\mu_{\text{ef}} = 3.84 \text{ M.B.}$



$[\text{Cu}_2(\text{AcO})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 $\mu_{\text{ef}} = 2.17 \text{ M.B.}$



$[\text{Fe}(\text{acac})_3]$
 $\mu_{\text{ef}} = 5.92 \text{ M.B.}$



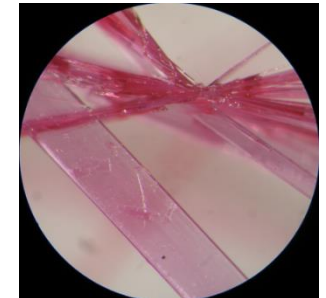
$\text{K}_2[\text{Cu}(\text{ox})_2]$
 $\mu_{\text{ef}} = 1.7 \text{ M.B.}$



cis- $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]\text{Cl}$
 $\mu_{\text{ef}} = 3.83 \text{ M.B.}$



$[[\text{Ni}_2(\text{tpmc})(\mu\text{-NO}_3)](\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2[\text{LiNO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}]]$
 $\mu_{\text{ef}} = 4.75 \text{ M.B.}$



trans- $[\text{Cr}(\text{ciclam})\text{Cl}_2]\text{Cl}$
 $\mu_{\text{ef}} = 3.86 \text{ M.B.}$

Momentos magnéticos calculados y observados para algunos iones de metales de transición

<i>Ion</i>	<i>Número de electrones desapareados</i>	<i>Momento magnético calculado (M.B.)</i>	<i>Momento magnético observado (M.B)</i>
V⁴⁺	1	1.73	1.7-1.8
Cu²⁺	1	1.73	1.7-2.2
V³⁺	2	2.83	2.6-2.8
Ni²⁺	2	2.83	2.8-4.0
Cr³⁺	3	3.87	≈ 3.8
Co²⁺	3	3.87	4.1-5.2
Fe²⁺	4	4.9	5.1-5.5
Co³⁺	4	4.90	≈ 5.4
Mn²⁺	5	5.92	≈ 5.9
Fe³⁺	5	5.92	≈ 5.9

Contribución orbital despreciable al momento magnético, excepto para **Co²⁺** y **Fe²⁺**.

¿Cómo obtener los momentos magnéticos en el laboratorio?

En el laboratorio se han sintetizado compuestos y se les ha determinado su susceptibilidad magnética en una balanza de tipo *Evans*, los datos mostrados son los obtenidos al llenar los tubos de cuarzo.

Compuesto	Peso muestra (g)	Altura tubo (cm)	R_0	R
$[\text{Fe}(\text{acac})_3]$	1.15	1.7	-15	256
$\text{K}_4[\text{Cu}(\text{ox})_3]$	1.65	1.45	-8	21
<i>trans</i> - $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{Cl})_2]\text{Cl}$	1.7	1.5	-12	4
$[\text{Cu}_2(\text{AcO})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.6	1.4	-7	51

Donde: *acac* es acetilacetato; *ox*: es oxalato; *en* es etilendiamina y *AcO* es acetato. Datos adicionales: T_{med} , 20 °C; C_{bal} . 0.9927

Realizando las sustituciones correspondientes:

Datos: $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C} + 273.15 = 293.15\text{ K}$; $C_{\text{bal}} \cdot 0.9927$

Para el compuesto $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$

P.M. = 352.84 g/mol

M_{muestra} : 1.15 g

l (cm): 1.7

R: 256

R_0 : -15

T; 20 °C (293.15K)

$$\chi_g = \frac{C_{\text{bal}} \cdot l \cdot (R - R_0)}{10^7 \cdot m_{\text{muestra}}}$$

$$\chi_M = \chi_g \cdot \text{P.M. emu/mol}$$

$$\mu_{\text{ef}} = 2.84(\chi_g^{\text{CD}} \chi_M T)^{1/2}$$

$$\therefore \mu_{\text{ef}} = 5.92 \text{ M.B.}$$

Susceptibilidad total

$$\chi_{\text{exp}} = \chi_{\text{para}} + \chi_{\text{dia}}$$

$$\chi_{\text{para}} = \chi_{\text{exp}} - \chi_{\text{dia}}$$

La susceptibilidad magnética obtenida (exp) es corregida por las contribuciones diamagnéticas (constantes de Pascal) de acuerdo a los valores enlistados en la siguiente tabla:

Table 1.1. Pascal's constants
(susceptibilities per gram atom $\times 10^6$ emu)

Cations		Anions	
Li ⁺	- 1.0	F ⁻	- 9.1
Na ⁺	- 6.8	Cl ⁻	- 23.4
K ⁺	- 14.9	Br ⁻	- 34.6
Rb ⁺	- 22.5	I ⁻	- 50.6
Cs ⁺	- 35.0	NO ₃ ⁻	- 18.9
Tl ⁺	- 35.7	ClO ₃ ⁻	- 30.2
NH ₄ ⁺	- 13.3	ClO ₄ ⁻	- 32.0
Hg ²⁺	- 40.0	CN ⁻	- 13.0
Mg ²⁺	- 5.0	NCS ⁻	- 31.0
Zn ²⁺	- 15.0	OH ⁻	- 12.0
Pb ²⁺	- 32.0	SO ₄ ²⁻	- 40.1
Ca ²⁺	- 10.4	O ²⁻	- 12.0
<i>Neutral Atoms</i>			
H	- 2.93	As (III)	- 20.9
C	- 6.00	Sb (III)	- 74.0
N (ring)	- 4.61	F	- 6.3
N (open chain)	- 5.57	Cl	- 20.1
N (imide)	- 2.11	Br	- 30.6
O (ether or alcohol)	- 4.61	I	- 44.6
O (aldehyde or ketone)	1.73	S	- 15.0
P	- 26.3	Se	- 23.0
As (V)	- 43.0		
<i>Some Common Molecules</i>			
H ₂ O	- 13	C ₂ O ₄ ²⁻	- 25
NH ₃	- 18	acetylacetone	- 52
C ₂ H ₄	- 15	pyridine	- 49
CH ₃ COO ⁻	- 30	bipyridyl	- 105
H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂	- 46	o-phenanthroline	- 128
<i>Constitutive Corrections</i>			
C=C	5.5	N=N	1.8
C=C-C=C	10.6	C=N-R	8.2
C≡C	0.8	C-Cl	3.1
C in benzene ring	- 0.24	C-Br	4.1

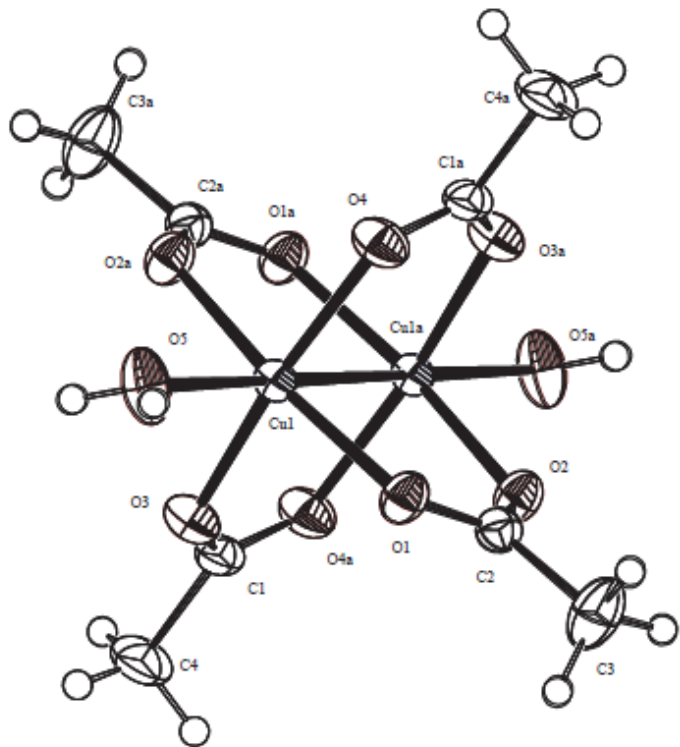
Y haciendo lo mismo para los demás compuestos tenemos:

Compuesto	χ_M (emu/mol)	μ_M (exp) (M.B.)	μ_M (teó) (M.B.)
[Fe(acac) ₃]	1.44x10 ⁻²	5.82	5.92 (d ⁵ HS)
K ₄ [Cu(ox) ₃]	1.22x10 ⁻³	1.69	1.73 (d ⁹)
<i>trans</i> -[Co(en) ₂ (Cl) ₂]Cl	4.00x10 ⁻⁴	0.09	0 (diam) (d ⁰)
[Cu ₂ (AcO) ₄]·2H ₂ O	2.01x10⁻³	2.16	2.45

¿Qué pasa en el acetato cúprico?

¿Por qué da una menor respuesta magnética?

El acetato de cobre (II) monohidratado es un compuesto dinuclear



$$d_{\text{Cu-Cu}} = 2.617 \text{ \AA}$$

VS

$$d_{\text{Cu-Cu}} = 2.55 \text{ \AA (metal)}$$

Compuesto	μ_{ef} (teó) (M.B.)	μ_{ef} (exp) (M.B.)
$[\text{Cu}_2(\text{AcO})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.45	2.16

El momento magnético para especies dinucleares:

$$\mu_{\text{ef}} = [(g^2 S_1(S_1+1) + g^2(S_2(S_2+1))]^{1/2}$$

El compuesto presenta **antiferromagnetismo**. La susceptibilidad magnética es máxima a 250 K ($\mu_{\text{ef}} = 2.16 \text{ M.B.}$) y disminuye rápidamente conforme la temperatura disminuye a temperature de helio líquido, a 4.1 K ($\mu_{\text{ef}} = 0.1 \text{ M.B.}$).

Momentos magnéticos (M.B.) calculados y observados para varios iones de metales de transición

Ion	Configuración	Basic level	$\mu(\text{calc}) = g[J(J+1)]^{1/2}$	$\mu(\text{calc}) = 2[S(S+1)]^{1/2}$	$\mu(\text{exp})^a$
Ti ³⁺ , V ⁴⁺	3d ¹	² D _{3/2}	1.55	1.73	1.8
V ³⁺	3d ²	³ F ₂	1.63	2.83	2.8
Cr ³⁺ , V ²⁺	3d ³	⁴ F _{3/2}	0.77	3.87	3.8
Mn ³⁺ , Cr ²⁺	3d ⁴	⁵ D ₀	0	4.90	4.9
Fe ³⁺ , Mn ²⁺	3d ⁵	⁶ S _{5/2}	5.92	5.92	5.9
Fe ²⁺	3d ⁶	⁵ D ₄	6.70	4.90	5.4
Co ²⁺	3d ⁷	⁴ F _{9/2}	6.63	3.87	4.8
Ni ²⁺	3d ⁸	³ F ₄	5.59	2.83	3.2
Cu ²⁺	3d ⁹	² D _{5/2}	3.55	1.73	1.9

^a Valores representativos.

Contribución orbital despreciable al momento magnético, excepto para Co²⁺ y Fe²⁺.

Magnetismo de átomos libres y iones

Además, hay otras formas de acoplamiento para formar el momento angular total de un átomo.

El acoplamiento j-j

Dado por un fuerte acoplamiento espín – órbita de los momentos magnéticos de los espines con sus momentos magnéticos orbitales, y éstos con los demás momentos magnéticos de otros electrones en sus respectivas órbitas. .

$$J = \sum j_i = \sum (l_i + s_i)$$

Esta forma de acoplamiento es mas aplicable a átomos “muy” pesados, lantánidos.

Colores de los complejos de La^{3+} y Ln^{3+} y sus momentos magnéticos calculados y observados de los iones M^{3+}

Metal ion	Colour	Ground state electronic configuration	Ground state term symbol	Magnetic moment, μ (298 K) / μ_B	
				Calculated from equation 25.1	Observed
La^{3+}	Colourless	$[\text{Xe}]4f^0$	1S_0	0	0
Ce^{3+}	Colourless	$[\text{Xe}]4f^1$	$^2F_{5/2}$	2.54	2.3–2.5
Pr^{3+}	Green	$[\text{Xe}]4f^2$	3H_4	3.58	3.4–3.6
Nd^{3+}	Lilac	$[\text{Xe}]4f^3$	$^4I_{9/2}$	3.62	3.5–3.6
Pm^{3+}	Pink	$[\text{Xe}]4f^4$	5I_4	2.68	2.7
Sm^{3+}	Yellow	$[\text{Xe}]4f^5$	$^6H_{5/2}$	0.84	1.5–1.6
Eu^{3+}	Pale pink	$[\text{Xe}]4f^6$	7F_0	0	3.4–3.6
Gd^{3+}	Colourless	$[\text{Xe}]4f^7$	$^8S_{7/2}$	7.94	7.8–8.0
Tb^{3+}	Pale pink	$[\text{Xe}]4f^8$	7F_6	9.72	9.4–9.6
Dy^{3+}	Yellow	$[\text{Xe}]4f^9$	$^6H_{15/2}$	10.63	10.4–10.5
Ho^{3+}	Yellow	$[\text{Xe}]4f^{10}$	5I_8	10.60	10.3–10.5
Er^{3+}	Rose pink	$[\text{Xe}]4f^{11}$	$^4I_{15/2}$	9.58	9.4–9.6
Tm^{3+}	Pale green	$[\text{Xe}]4f^{12}$	3H_6	7.56	7.1–7.4
Yb^{3+}	Colourless	$[\text{Xe}]4f^{13}$	$^2F_{7/2}$	4.54	4.4–4.9
Lu^{3+}	Colourless	$[\text{Xe}]4f^{14}$	1S_0	0	0

Tipos de comportamiento magnético

Efectos cooperativos

ferromagnetismo, antiferromagnetismo y ferrimagnetismo

Otros tipos: superparamagnetismo y paramagnetismo de Pauli

Variación de χ con la temperatura

Variación de χ con la intensidad del campo magnético aplicado

Ciclos de histéresis y dominios magnéticos en ferromagnetos

Tipos de materiales magnéticos

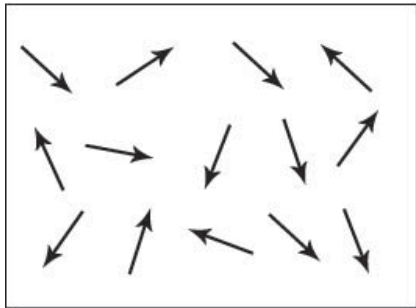
Blandos y duros

Magnetos permanentes

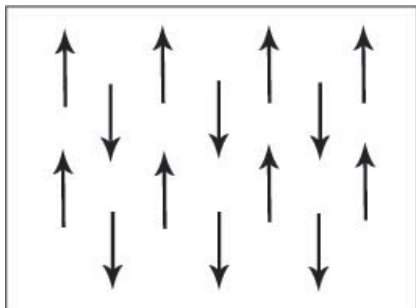
¿Cómo distinguir cuándo existen efectos cooperativos?

Haciendo una grafica de la susceptibilidad magnética, χ , en función de la temperatura.

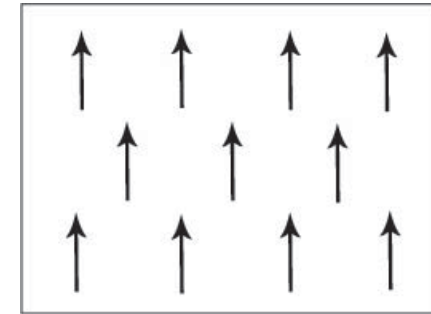
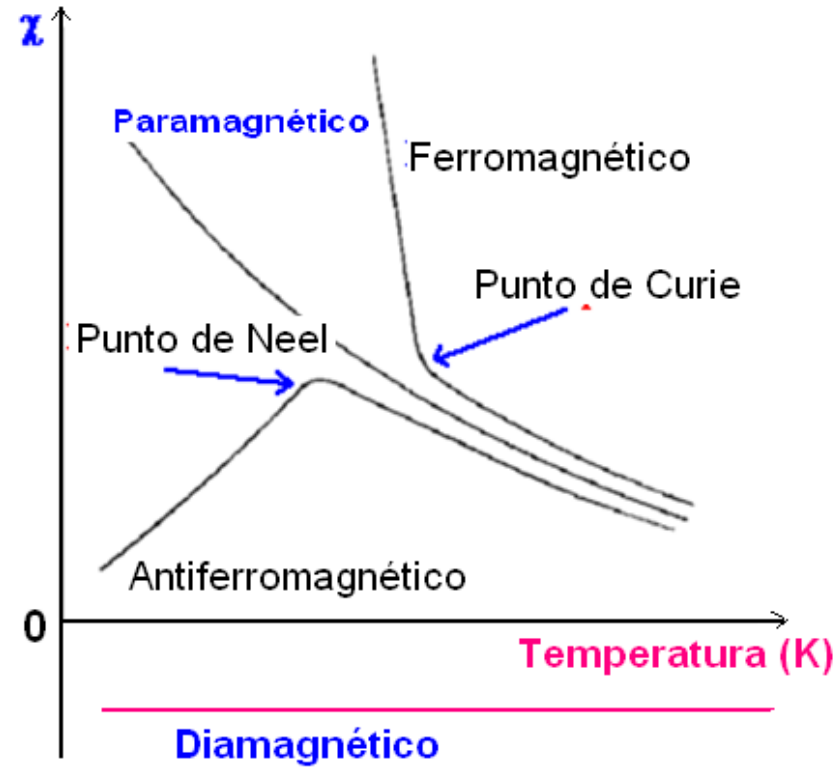
Comportamiento magnético de los sólidos



Paramagnetismo

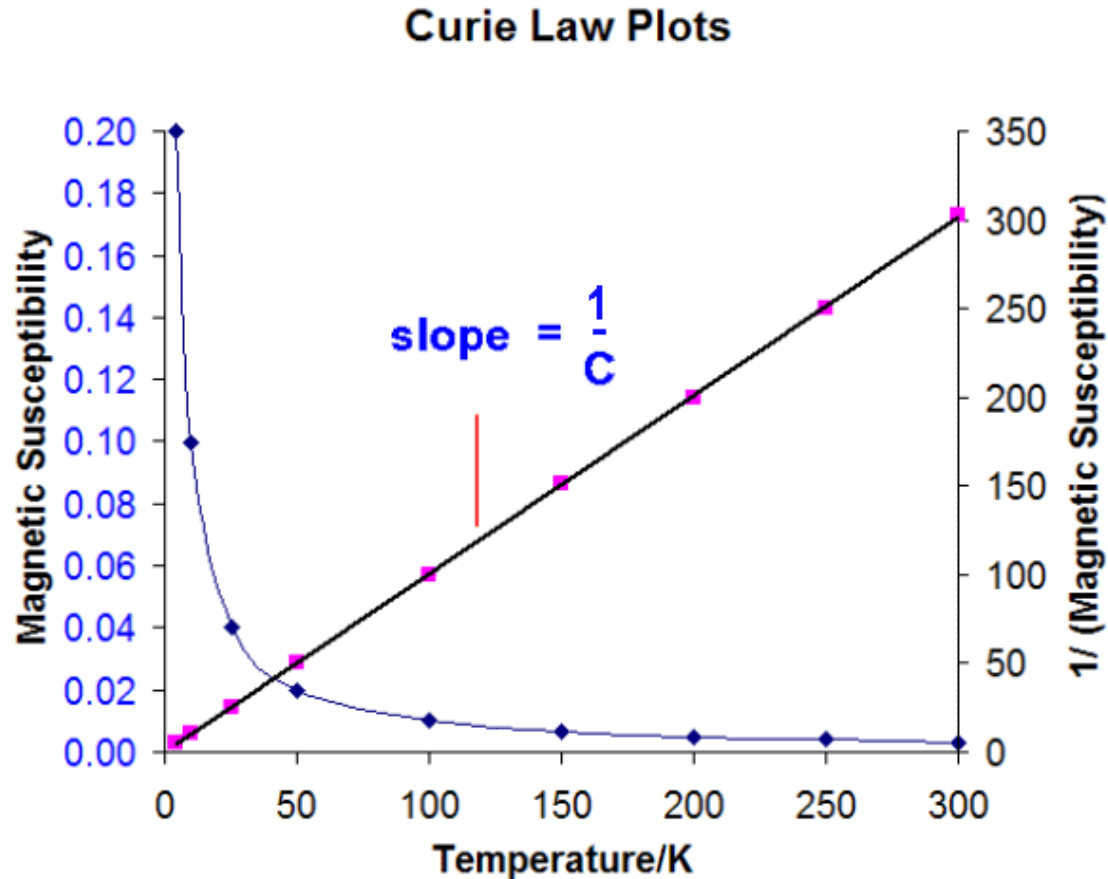


Antiferromagnetismo



Ferromagnetismo

Dependencia con la temperatura, ley de Curie



Sustancias **paramagnéticas simples** obedecen la ley de Curie.

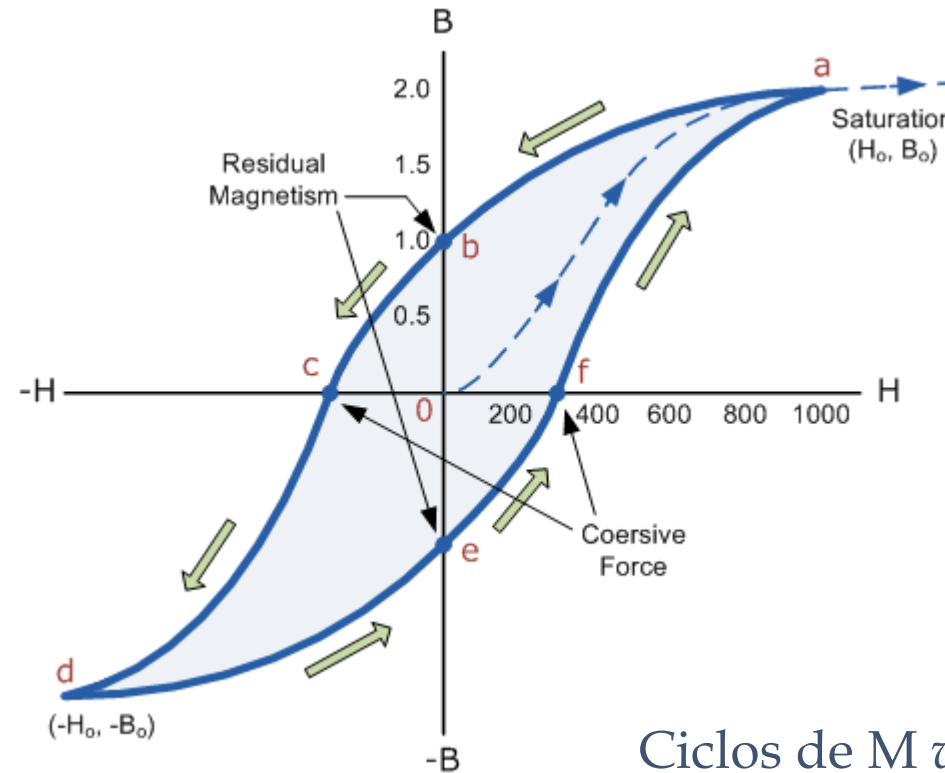
$$\chi = C/T$$

donde C es la constante de Curie.

Así, un trazo de $1/\chi$ versus T puede dar lugar a una línea recta de pendiente $1/C$ pasando a través del origen (0 K).

El comportamiento de los sólidos ferromagnéticos

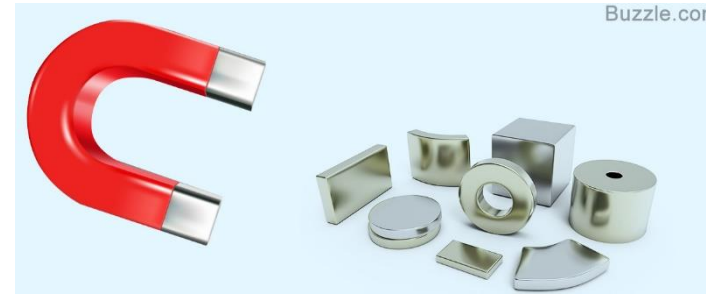
El ferromagnetismo es la propiedad que le confiere a algunas sustancias una respuesta magnética intensa y permanente. En la naturaleza existen cinco elementos con esta propiedad: **hierro, cobalto, níquel, gadolinio y disprosio**.



Ciclos de M vs H a $T = \text{cte}$

Si un campo magnético alterno se aplica al sólido ferromagnético, su magnetización traza un anillo, llamado ciclo de **histéresis magnética**, el cual se relaciona con la existencia de dominios magnéticos en este sólido.

Cualquier material que posea una magnetización sin la aplicación de un campo magnético externo es un **ferromagneto**. Éstos poseen grandes susceptibilidades magnéticas positivas



Los magnetos de las tierras raras son materiales ferromagnéticos excepcionalmente fuertes que producen campos magnéticos de 1.4 teslas.

Hierro

Susceptibilidad = 200



Cobalto

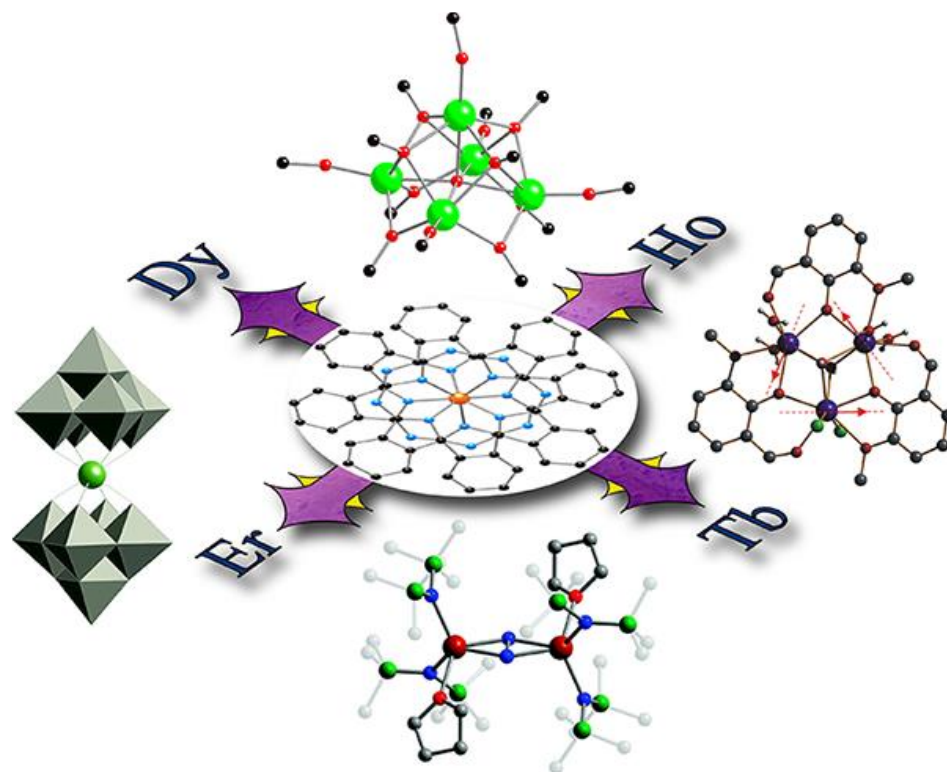
Susceptibilidad = 70



Además de los metales ferromagnéticos, **hierro, cobalto, níquel, gadolinio y disprosio**, también existen compuestos de coordinación que han mostrado propiedades ferromagnéticas y estos son los llamados **magnetos moleculares**.

Lanthanide Single-Molecule Magnets

Daniel N. Woodruff,[†] Richard E. P. Winpenny,^{†,‡} and Richard A. Layfield^{*,†}



Quantum Tunneling of Magnetization in Tb compounds

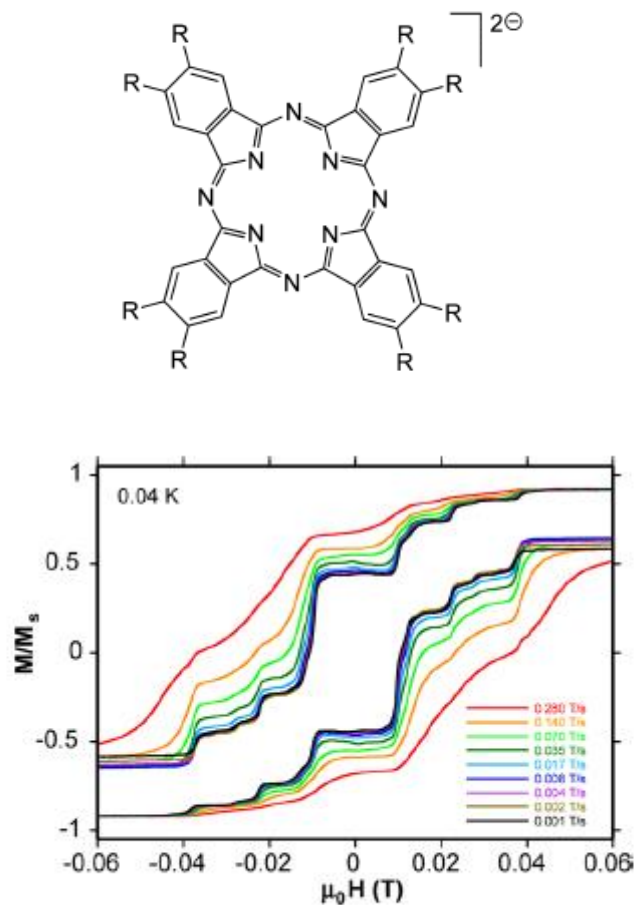


Figure 4. Hysteresis for a single crystal of 1b, measured at $T = 40$ mK

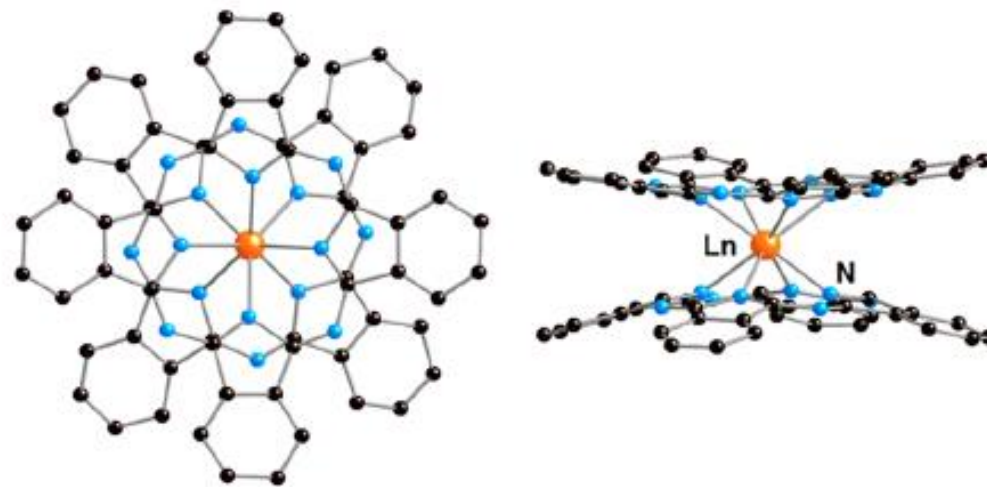


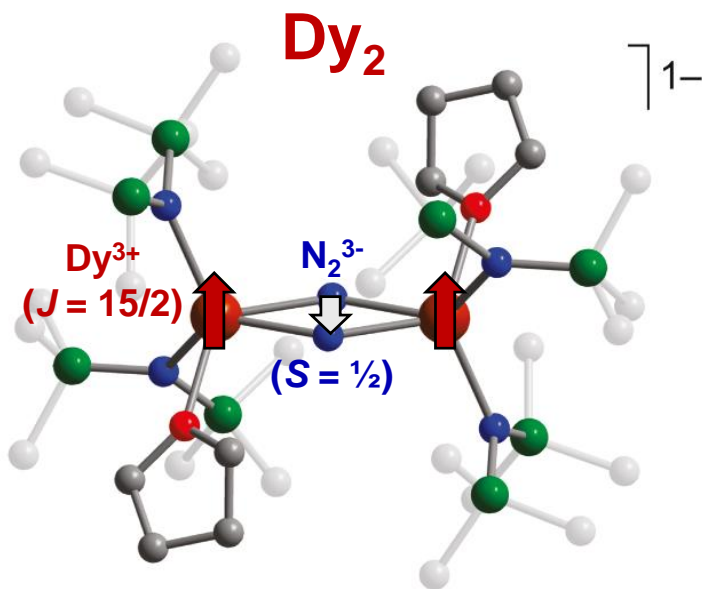
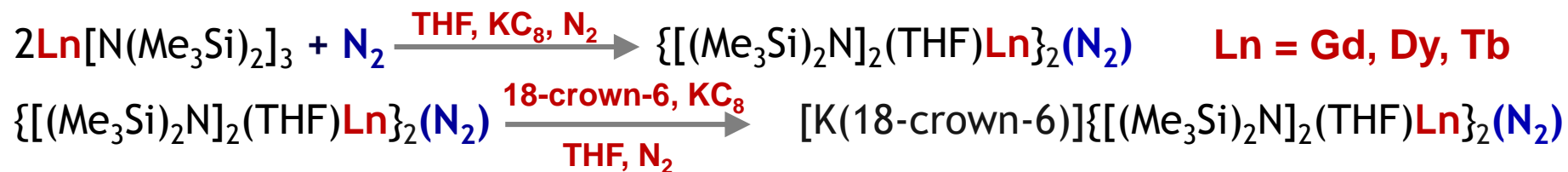
Figure 2. Molecular structure of $[Pc_2Ln]^-$. Hydrogen atoms are omitted.

A N_2^{3-} Radical-Bridged Terbium Complex Exhibiting Magnetic Hysteresis at 14 K

Jeffrey D. Rinehart,[†] Ming Fang,[‡] William J. Evans,^{*,‡} and Jeffrey R. Long^{*,†}

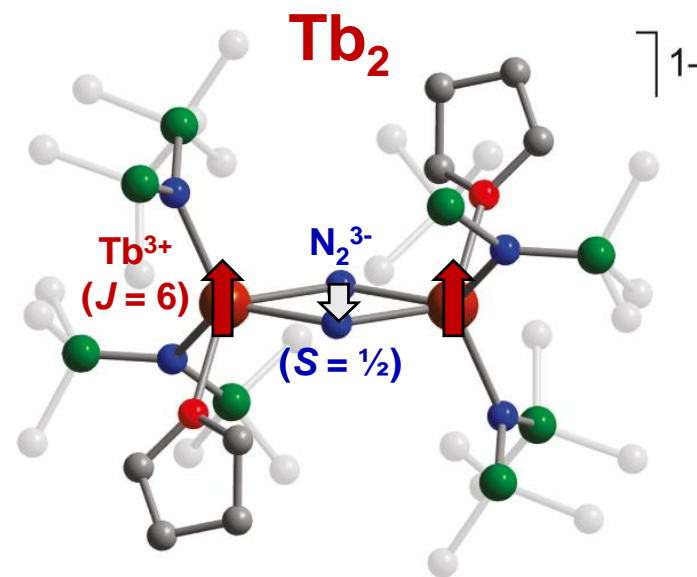
[†]Department of Chemistry, University of California, Berkeley, California 94720, United States

[‡]Department of Chemistry, University of California, Irvine, California 92697, United States



$$U_{\text{eff}}/k_B = 178 \text{ K}$$

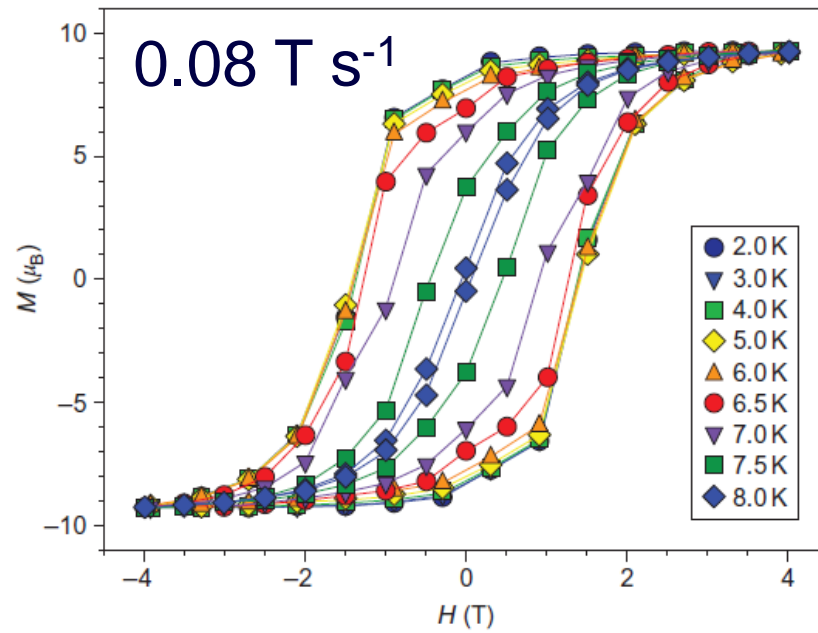
$$\tau_0 = 8 \times 10^{-9} \text{ s}$$



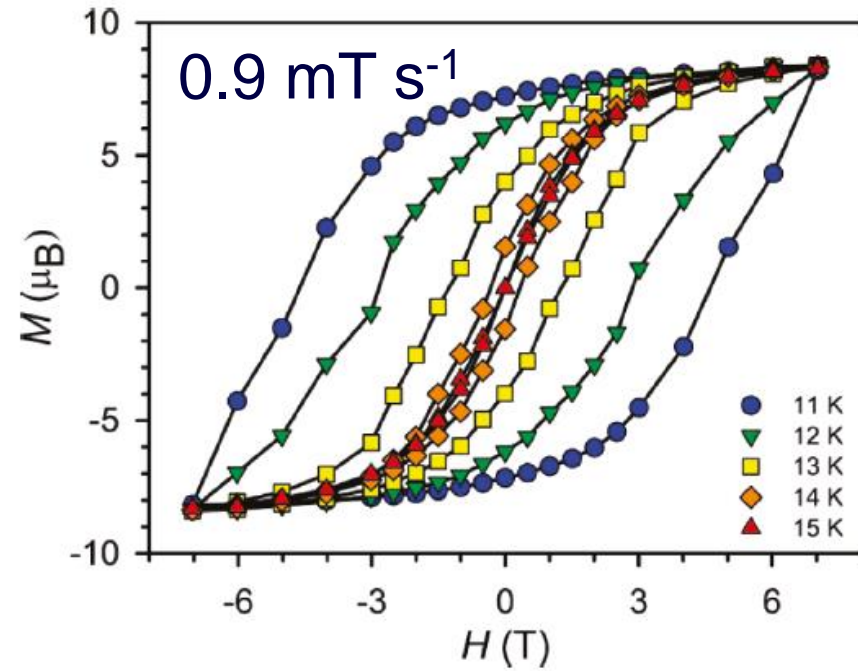
$$U_{\text{eff}}/k_B = 326.7(6) \text{ K}$$

$$\tau_0 = 8.2(1) \times 10^{-9} \text{ s}$$

Record operating temperature: 14 K



Dy₂



Tb₂