

.....Todo lo que usted quiera, concluyó un
convidado, pero si no cree en el magnetismo
después de eso, ¡es usted un ingrato, mi querido
señor!

Magnetismo,
Guy de maupassant

susceptibilidad magnética

El campo magnético dentro de una sustancia se lo llama inducción magnética \vec{B} y difiere del campo magnético en el vacío \vec{H} . La diferencia es el aporte del medio material llamado magnetización \vec{M} o momento dipolar inducido por unidad de volumen

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M} \text{ (CGS)} \quad \vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \text{ (SI)}$$

Donde μ_0 es la permeabilidad magnética del vacío. La relación entre $\vec{M} \left[\frac{\text{amp.}}{\text{metro}} \right]$ y $\vec{H} \left[\frac{\text{amp.}}{\text{metro}} \right]$ se llama susceptibilidad magnética por unidad de volumen χ_v y es adimensional:

$$\chi_v = \frac{|\vec{M}|}{|\vec{H}|}$$

También se puede escribir $\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) = \mu_0(\vec{H} + \chi_v\vec{H}) = \mu_0(1 + \chi_v)\vec{H} = \mu\vec{H}$, donde μ es la permeabilidad magnética.

La susceptibilidad χ_v es análoga a la χ_e llamada susceptibilidad eléctrica y en ambos casos miden la respuesta del medio al campo magnético externo o al campo eléctrico externo. También es usada la susceptibilidad magnética molar $\chi = V_m\chi_v$ donde V_m es el volumen molar. Si la magnetización de la muestra aumenta, la susceptibilidad magnética es positiva, si lo disminuye es negativa. La susceptibilidad magnética se mide por la balanza de Gouy.

La susceptibilidad magnética permite clasificar a los materiales de acuerdo al comportamiento de la sustancia frente a un campo magnético externo. Pueden ser clasificados en los siguientes casos (por ahora en estos dos):

Diamagnéticos tienen susceptibilidad $\chi_v < 0$

Paramagnéticos tienen susceptibilidad $\chi_v > 0$

El paramagnetismo y el diamagnetismo fueron descubiertos por Faraday. Esta es una de las maneras de definir paramagnetismo y diamagnetismo. No hay sustancias para las cuales $\chi_v = 0$. Que pasa si $\chi_v = -1 \rightarrow \vec{B} = 0$ estamos en presencia de un **material diamagnético ideal**, de tal manera que expulsa al campo \vec{B} fuera del cuerpo, luego es un superconductor.

Magnetismo en sólidos

Electrones localizados
en un campo central

Paramagnetismo de
Espín y orbital

Diamagnetismo orbital

Ferromagnetismo de
electrones localizados

Superparamagnetismo

Electrones en bandas
no localizados

Paramagnetismo de
Pauli

Diamagnetismo de
Landau

Ferromagnetismo de
bandas

Esta clasificación del magnetismo en los sólidos no pretende ser completa. No incluimos moléculas, iones y compuestos químicos y otros casos más. Pero, pese a estas limitaciones, creo que didácticamente se justifica y da una idea de lo vasto del tema.

Paramagnetismo atómico

- Todos los átomos y moléculas que tienen un momento magnético son paramagnéticos..
- En un átomo tanto el momento de spin como el angular aportan al paramagnetismo aunque generalmente el aporte del espín es más importante.
- Por tanto los átomos con capas externas completas tienen momento magnético cero, (gases inertes pero también Zn, Cd, Hg), los elementos con solo electrones s no tienen momento orbital ($l = 0$), en estos casos el momento magnético atómico se debe solo al spin. Los alcalinos con un solo electrón en la capa s tienen un momento magnético de un magnetón, lo mismo es cierto para el (Cu, Ag, Au).
- En átomos con niveles completamente ocupados, los momentos magnéticos se compensan y no hay momento magnético resultante.
- El momento magnético de espín puede estar en dirección paralela al campo exterior o antiparalela a este
- Son paramagnético todos los átomos y moléculas que poseen un número impar de electrones, pues presentan un momento magnético. El spin total del sistema no debe ser nulo, Ejemplo: átomos libres de sodio, óxido nítrico gaseoso (NO).
- También son paramagnéticos todos los átomos y iones libres con una capa interna incompleta, ejemplo elementos de transición, Mn^{+2} , Gd^{+3}
- **Todas las sustancias a altas temperaturas son diamagnéticas o paramagnéticas.**
- El momento magnético fundamental es el magnetón de Bohr (μ_B), que tiene una magnitud de 9.27×10^{-24} A.m² . Para cada electrón en el átomo el momento magnético de espín es $\pm\mu_B$, la contribución del momento magnético de orbital es igual a $m_l\mu_B$, con m_l siendo el número cuántico magnético del electrón.
- Por último aquellos que tienen una capa interna no completa poseen un momento magnético importante (elementos de transición), estos son los casos que nos interesa. Como ya mencionamos los elementos de transición tienen el momento orbital bloqueado.

En este tema no hay mucho mas que hablar la mayoría de las ideas ya las hemos formulados. Se vio que el momento magnético total del átomo sin considerar el núcleo es

$$\vec{\mu}_{total} = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S = -\mu_B(\vec{L} + g_e\vec{S}) = -\mu_B(\vec{L} + 2\vec{S}) = -\mu_B(\vec{J} + \vec{S})$$

Tomemos un ejemplo realizado anteriormente y trabajamos en **unidades del magnetón de Bohr**: supongamos $l = 1$ y como

$$\left|1 - \frac{1}{2}\right| \leq j \leq \left|1 + \frac{1}{2}\right| \rightarrow \frac{1}{2}; \frac{3}{2} \quad \text{luego tomamos } j = \frac{1}{2} \text{ entonces}$$

$$|\vec{J}| = \sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2} + 1\right)} = \sqrt{\frac{3}{4}} = 0,86 \quad ; \quad |\vec{L}| = \sqrt{1(2)} = \sqrt{2} = 1,41 \quad ; \quad |\vec{S}| = \sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{3}{2}\right)} = \sqrt{\frac{3}{4}} = 0,86$$

Como se vio el ángulo entre l y s se calcula por $\cos \alpha = \frac{j(j+1)-l(l+1)-s(s+1)}{2\sqrt{l(l+1)}\sqrt{s(s+1)}}$ y en nuestro caso da aproximadamente 145° . Calculemos ahora los momentos **magnéticos en unidades de μ_B**

$$|\vec{\mu}_L| = \sqrt{l(l+1)} = |\vec{L}| \quad ; \quad |\vec{\mu}_S| = 2\sqrt{s(s+1)} = 2|\vec{S}|$$

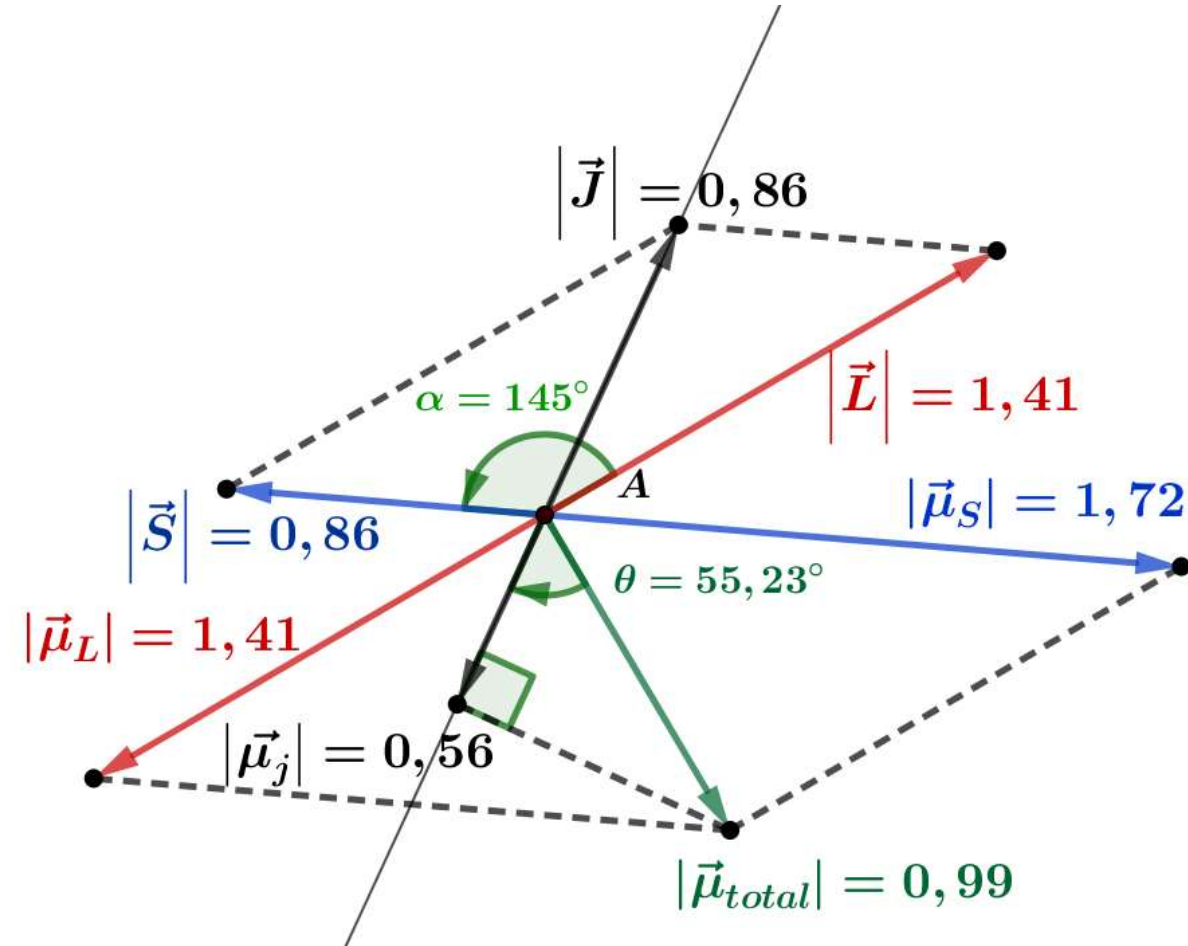
$$|\vec{\mu}_j| = g_j |\vec{J}| \quad \text{o bien} \quad |\vec{\mu}_j| = |\vec{\mu}_{total}| \cos \theta \quad \text{Recordando que} \quad g_j = 1 + \frac{j(j+1)+s(s+1)-l(l+1)}{2j(j+1)}$$

Paramagnetismo cuántico

Calculamos $g_j = 1 + \frac{j(j+1)+s(s+1)-l(l+1)}{2j(j+1)} =$
 $1 + \frac{\frac{3}{4} + \frac{3}{4} - 2}{2 \cdot \frac{3}{4}} = 0,66 \rightarrow |\vec{\mu}_j| = g_j |\vec{J}| =$
 $0,66 \cdot 0,86 = 0,57 \mu_B$. Calculándolo desde
el esquema

$$|\vec{\mu}_j| = |\vec{\mu}_{total}| \cos \theta$$
$$= 0,99 \cdot \cos 55,23 = 0,56 \mu_B$$

El esquema fue realizado respetando las
longitudes.



Propiedades magnéticas

observar los orbitales incompletos

Átomo aislado	Numero atómico	Configuración electrónica	Propiedades magnéticas
Carbono	6	$ 1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 $	paramagnético
Nitrógeno	7	$ 1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1 $	paramagnético
Oxígeno	8	$ 1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1 $	paramagnético
Flúor	9	$ 1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1 $	paramagnético
Aluminio	13	$ 1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2 3s^2 3p_x^1 $	paramagnético
Neón	10	$ 1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2 $	diamagnético
Cobre	29	$ 1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2 3s^2 3p_x^2 3p_y^2 3p_z^2 4s^1 3d_{xy}^2 3d_{yz}^2 3d_{xz}^2 3d_{z^2}^2 3d_{x^2-y^2}^2 $	paramagnético
hierro	26	$ 1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2 3s^2 3p_x^2 3p_y^2 3p_z^2 4s^2 3d_{xy}^2 3d_{yz}^1 3d_{xz}^1 3d_{z^2}^1 3d_{x^2-y^2}^1 $	paramagnético

Átomos con varios electrones

Las propiedades magnéticas de los átomos se determina, entre otros, por el momento angular total del mismo. Si el átomo esta aislado el momento angular total es constante. Para hallar el momento magnético de un átomo con más de un electrones, suponiendo interacción de Russell-Saunders, se debe tener en cuenta los espines de los electrones de las capas no completa y sus momentos angulares. Como se vio anteriormente, para encontrar debemos hacer

$$\vec{S} = \sum_i \vec{S}_i ; \vec{L} = \sum_i \vec{L}_i$$

Donde la suma se extiende a cada uno de los electrones. Normalmente la nomenclatura utilizada en este tema, indica las características cuánticas de el átomo con varios electrones y son las mismas anteriores pero en letras mayúsculas

$$|\vec{L}| = \sqrt{L(L+1)}\hbar ; |\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)}\hbar ; |\vec{J}| = \sqrt{J(J+1)}\hbar$$

Mientras que las componentes en la dirección z son

$$L_z = M_L \hbar ; S_z = M_S \hbar ; J_z = M_J \hbar$$

Los números cuánticos del átomo están relacionados con los números cuánticos de los electrones individuales

$$M_L = \sum_i (m_{li})_z ; M_S = \sum_i (m_{si})_z ; M_J = M_L + M_S$$

Conociendo M_L , M_S , M_J se puede deducir L , S , J

$$M_L = \{L, (L-1), (L-2), \dots, -L\} , M_S = \{S, (S-1), (S-2), \dots, -S\} , M_J = \{J, (J-1), (J-2), \dots, -J\}$$

Átomos con varios electrones

La notación electrónica es usado generalmente para describir el estado fundamenta del átomos, pero, cuando están excitados esta notación no es adecuado y se usa la notación espectroscópica. Esta notación se caracteriza por que cada estado posible del átomo en su totalidad se encuentra representado por los números cuánticos L, S, J (*mayuscula no confundir*). El valor particular de L para un determinado estado atómico se designa mediante letras mayúsculas:

L	0	1	2	3	4	5
Se asigna	S	P	D	F	G	H

Se ve en el esquema siguiente la suma vectorial de los momentos y de espín dando como resultado el momento angular total, también observamos la rotación de los vectores. Normalmente se trabaja con la notación espectroscópica o de Russell como se indica

$$\begin{array}{c} \text{número cuántico de espín total} \\ \swarrow \\ 2S + 1 \\ \searrow \\ \text{número cuántico del momento angular total} \end{array} \mathbf{L} \mathbf{J} \rightarrow J = L + S$$

- Vimos que el **estado** de un átomo se conoce cuando sabemos cuantos electrones y con que espín ocupan cada orbital (n, l, m_l) .
- La energía ε_{nl} de cada sistema espín-orbita depende solo de n y l entonces, como existen $(2l + 1)$ orbitales con la misma energía y como cada orbital puede tener como máximo dos electrones apareados, el numero de estados para una dada energía es $2(2l + 1)$ y es el grado de degeneración.
- **Ejemplo:** el hidrogeno tiene la siguiente configuración electrónica $1s^1$, luego $n = 1$, $l = 0$, $m_l = 0$ y $m_s = \pm \frac{1}{2}$ los dos estados tienen igual energía y la degeneración es $2(2l + 1) = 2$.
- También se sabe que la energía de un estado (en el caso de un átomo con varios electrones) no depende de M_L ni de M_S . Luego la degeneración de cada estado es el producto de los posibles valores de M_L y M_S para un dado L y S

$$(2L + 1)(2S + 1)$$

- Se debe aclarar que existe otra forma (aparte de la de Russell-Saunders) de sumar los momento angulares. La forma alternativa de acoplamiento, espín-orbita, cuando el espín y los momentos angulares orbitales dependen fuertemente unos de otros se llama acoplamiento j-j. Esta forma de acoplamiento es aplicable a átomos muy pesados. Este acoplamiento asume que hay una fuerte interacción $s - l$ y que este acoplamiento es más fuerte que el $l - l$. Como los vectores fuertemente acoplados se suman primero estos dan una j resultante para cada electrón. Los j vectores se suman para obtener J para todo el átomo.

Átomos con varios electrones

Observemos que para una configuración dada pueden existir varios valores de L , dependiendo de la orientación relativa de los vectores, de igual manera por el espín, dada una configuración pueden corresponder varios valores de S . El estado de un átomo está determinado por los números cuánticos L, S, J . Los estados de una configuración con igual S, L , se lo llama termino. Seguidamente veremos ejemplos del calculo y notación, generalmente es un conjunto de reglas empíricas:

1. Se determina las sumas

$$M_L = \sum_i (m_{li})_z \text{ y } M_S = \sum_i (m_{si})_z$$

2. Nos proporciona los posibles valores de M_L y M_S , luego se puede inferir de ellos los posibles valores de S, L .

Veamos el caso de una **configuración completa, subcapas cerradas**. Los electrones apareados tienen $m_s = +\frac{1}{2}$ y $m_s = -\frac{1}{2}$, luego $M_S = \sum_i (m_{si})_z = 0$ algo similar sucede con el impulso angular, hay iguales proyecciones hacia arriba como hacia abajo luego, $M_L = \sum_i (m_{li})_z = 0$, para configuraciones completa p^6, d^{10}, f^{14} es siempre cero, por ejemplo, si tomamos el orbital p^6 le corresponde $l = 1$ luego $m_l = 1, 0, -1$ para cada electrón y tenemos seis.

Átomos con varios electrones

Para p^6 : cada electrón tendrá un m_l entre los siguientes valores 1, 0, -1

$$M_L = m_{l1} + m_{l2} + m_{l3} + m_{l4} + m_{l5} + m_{l6} = 1 + 1 + 0 + 0 - 1 - 1 = 0$$

$$M_S = m_{s1} + m_{s2} + m_{s3} + m_{s4} + m_{s5} + m_{s6} = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$$

Los únicos posibles valores de S y L son cero. Las subcapas cerradas pueden ignorarse ya que no contribuyen.

Si varios electrones se encuentran en orbitales distintas decimos que no son equivalentes, ya que no hay restricciones por el principio de Pauli y pueden tomar distintas combinaciones de m_l y m_s .

Subcapa abierta con electrones no equivalentes supongamos una configuración electrónica p^1 y d^1 , luego $l_1 = 1$ y $l_2 = 2$. Los valores de L y S se determinan de

$$(l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, l_1 + l_2 - 2, \dots, |l_1 - l_2|) = L = (3, 2, 1)$$

Los posibles valores de S son

$$(s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, s_1 + s_2 - 2, \dots, |s_1 - s_2|) = S = (1, 0)$$

Por tanto los posibles casos son:

Átomos con varios electrones

Veamos todos los casos:

$$L = 1 \text{ y } S = 1 \Rightarrow (2L + 1)(2S + 1) = 9 \Rightarrow J = L + S = 2 \Rightarrow {}^3P_2$$

$$L = 1 \text{ y } S = 0 \Rightarrow (2L + 1)(2S + 1) = 3 \Rightarrow J = L + S = 1 \Rightarrow {}^1P_1$$

$$L = 2 \text{ y } S = 1 \Rightarrow (2L + 1)(2S + 1) = 15 \Rightarrow J = L + S = 3 \Rightarrow {}^3D_3$$

$$L = 2 \text{ y } S = 0 \Rightarrow (2L + 1)(2S + 1) = 5 \Rightarrow J = L + S = 2 \Rightarrow {}^1D_2$$

$$L = 3 \text{ y } S = 1 \Rightarrow (2L + 1)(2S + 1) = 21 \Rightarrow J = L + S = 4 \Rightarrow {}^3F_4$$

$$L = 3 \text{ y } S = 0 \Rightarrow (2L + 1)(2S + 1) = 7 \Rightarrow J = L + S = 3 \Rightarrow {}^1F_3$$

Vemos que cumple con

$$(L + S, L + S - 1, L + S - 2, \dots, |L - S|) = j = (4, 3, 2, 1)$$

Subcapa abierta con electrones no equivalentes, o sea con varios electrones en una misma subcapa. En este caso debemos tener en cuenta las restricciones impuestas por el principio de Pauli. Generalmente para conocer cual es el estado fundamental o de mínima energía de todos los posibles estados energéticos de una configuración electrónica se lo encuentra directamente aplicando las reglas de Hund.

Átomos con varios electrones

Cuando vimos como se llenaban los orbitales de un átomo con los electrones para dar origen a los distintos elementos de la tabla periódica, mencionamos las reglas de Hund. Estas, pueden ser usadas también, para calcular L , S y J . Si son aplicadas a los electrones en una capa para determinar el estado del átomo. Las reglas son tres y se aplican el espín, al momento angular orbital y al momento angular atómico:

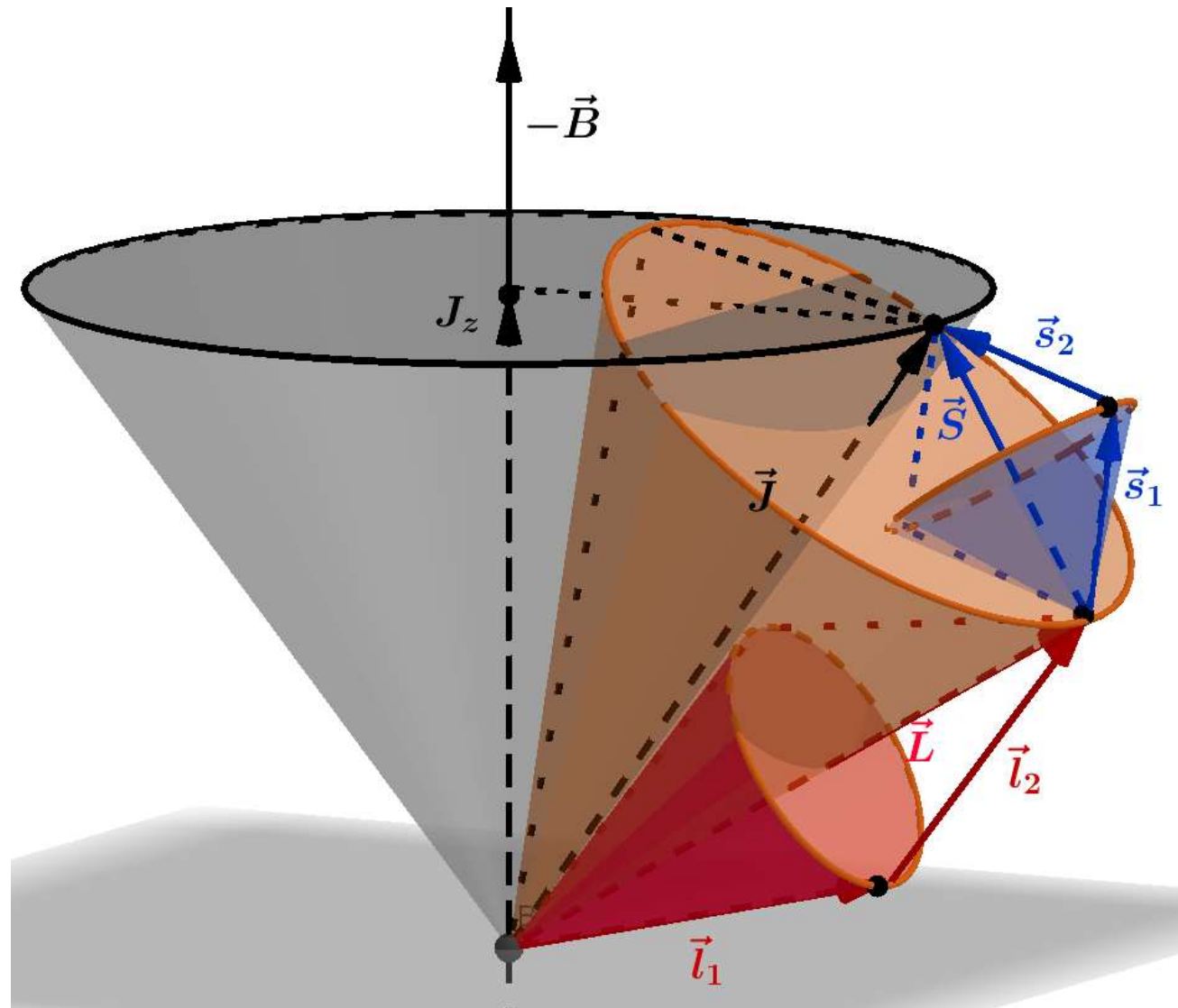
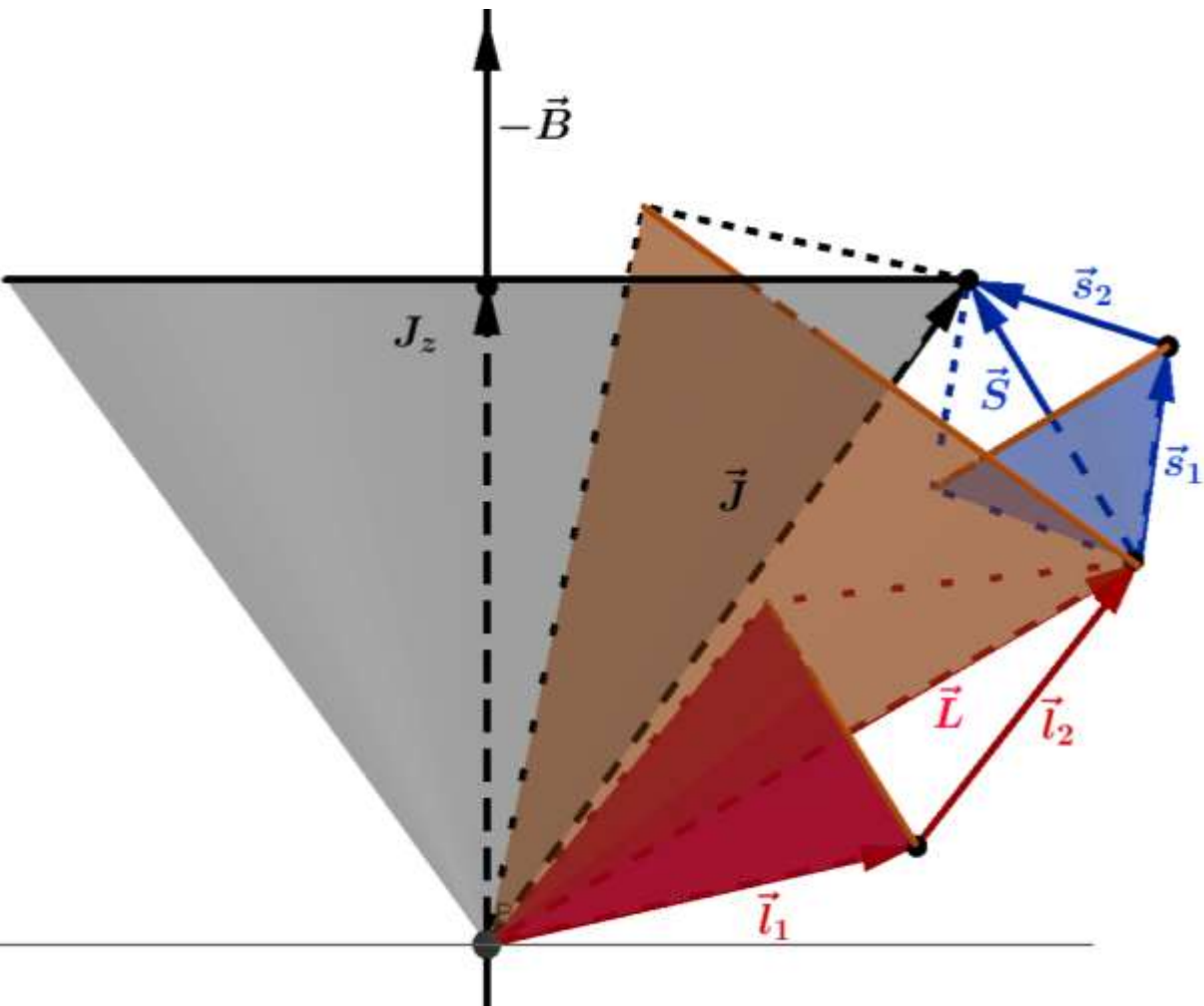
1. El estado de mínima energía es el que tiene mayor multiplicidad de espín, de otro modo, los electrones orientan sus espines paralelamente en capas incompletas y el máximo momento angular del átomo debido al espín es $S = \sum m_s$
2. Si hay más de un termino, para una configuración dada, con la máxima multiplicidad, el de menor energía es el de mayor valor de L . O bien, el máximo valor del momento angular orbital atómico se lo obtienes $L = \sum m_l$
3. Si la configuración electrónica esta menos de la mitad ocupada, el estado mas estable es el $J = L - S$, por el contrario, si esta mas de la mitad ocupado el estado fundamentales $J = L + S$.

Veamos distintos ejemplos:

El ion S_m^{3+} tiene 5 electrones en la capa $4f$ encontrar S , L y J .

La capa f corresponde a $l = 3$ luego se encuentran los posibles m_l y m_s , para posteriormente llenarlos con los electrones de acuerdo con las reglas de Hund.

Dos vistas de la interacción Russell-Saunders



Átomos con varios electrones

m_l	3	2	1	0	-1	-2	-3	$\sum m_l = 5$
m_s	$1/2$	$1/2$	$1/2$	$1/2$	$1/2$	$1/2$	$1/2$	$\sum m_s = 5/2$
s	↑	↑	↑	↑	↑			

Vemos que sumamos los m_l y m_s en los lugares donde hay aporte de electrones y como la capacidad de f es 14 entonces, $J = L - S = \frac{5}{2}$, entonces. Vemos que con este procedimiento no es necesario encontrar todos los casos posibles como se hizo en ejemplos anteriores. Desde el punto de vista del magnetismo solo nos interesa conocer el J . Observamos que debemos conocer como se ioniza el átomo en estudio.

El ion F_e^{2+} con 6 electrones en $3d$, lo cual implica que $l = 2$, la capacidad de $d = 10$, luego

m_l	2	1	0	-1	-2	2	1	0	-1	-2
m_s	$1/2$	$1/2$	$1/2$	$1/2$	$1/2$	$1/2$	$1/2$	$-1/2$	$-1/2$	$-1/2$
s	↑	↑	↑	↑	↑	↓				

$\sum m_l = 2$ y $\sum m_s = 2$ y la capacidad de d es 10, tiene mas de la mitad ocupada, luego $2S + 1 = 5$
 $J = L + S = 4$, por tanto la notación espectral es 5D_4

Escriba, en la notación espectral el termino de mas baja energía para la configuración d^3 , de acuerdo a las reglas de Hund.

- $l = 2$, por Pauli y la primera regla de Hund, tenemos.

m_l	2	1	0	-1	-2
s	↑	↑	↑		

El termino de más baja energía tendrá $S = \frac{3}{2} \rightarrow 2S + 1 = 4$

- El valor máximo de L es 3 $\rightarrow F$
- J sera $J = L - S = 3 - \frac{3}{2} = \frac{3}{2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ menos de la mitad ocupadas.

Veamos el calculo para otro elemento perteneciente a la serie de los Lantánido $4f^3$

m_l	3	2	1	0	-1	-2	-3
s	↑	↑	↑				

- $l = 3$

$S = \frac{3}{2} \rightarrow 2S + 1 = 4$, el valor máximo de es $L = 6 \rightarrow I$ y $J = L - S = \frac{9}{2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$

Ejercicio calcular el momento magnético de F_e^{2+} .

Como se vio la estructura electrónica del hierro es $\text{Fe} = [A_r] 3d^6 4s^2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} = [A_r] 3d^6 4s^0$, luego como vimos en el ejercicio anterior quedan cuatro electrones sin aparear, lo cual nos dio $L = 4$ y $S = 2$ con $J = 4$

$$g_j = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} = 1 + \frac{20}{40} = 1,5$$

$$\mu_j = g_j \sqrt{j(j+1)} \mu_B = 1,5 \sqrt{20} \mu_B = 6,70 \mu_B$$

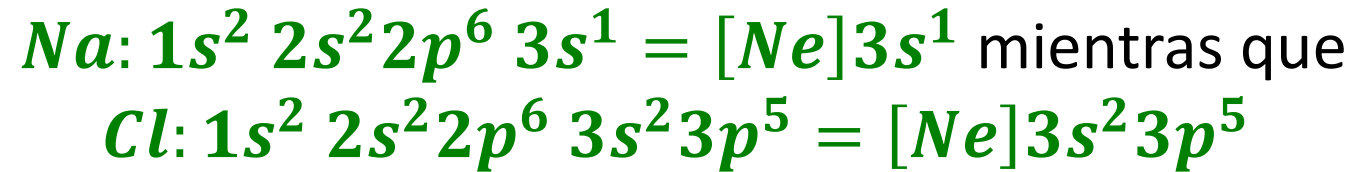
El valor experimental es $5,4 \mu_B$. Si calculamos solo la contribución del espín, sabiendo que $g_s \cong 2$

$$s = g_s \sqrt{S(S+1)} \mu_B = 2 \sqrt{6} \mu_B = 4,89 \mu_B$$

Vemos que se aproxima más a los datos experimentales si solo trabajamos con el espín, esto significa que el impulso angular no participa. Sucede lo mismo en toda la serie 3d, como fue comentado anteriormente, luego, el momento magnético esta solo determinado por el espín.

Paramagnetismo (enlace iónico)

- En general hemos hablado, hasta ahora, de momentos magnéticos de átomos aislados, sabiendo que la gran mayoría de los átomos tienen momento magnético diferente de cero. Pero la generalidad de los cuerpos están formados por moléculas y esto cambia la cosa, resultando mayor el número de sustancias solamente diamagnéticas, por el contrario las moléculas paramagnéticas escasean. Veamos un caso que al combinarse átomos paramagnéticos para formar un sólido este resulta no ser paramagnético.
- La configuración electrónica del sodio y el cloro son



vemos que al sodio le sobra un electrón para tener una estructura más estable y al cloro le faltaría uno para ser más estable. También vemos que ambos son paramagnéticos. Luego cuando se forma el ClNa , se crea el ion Na^+ pareciéndose al Ne y el ion Cl^- con electrónica análoga al Ar , por tanto debido a esta unión el compuesto ClNa no es paramagnético.

Paramagnetismo en un sólido

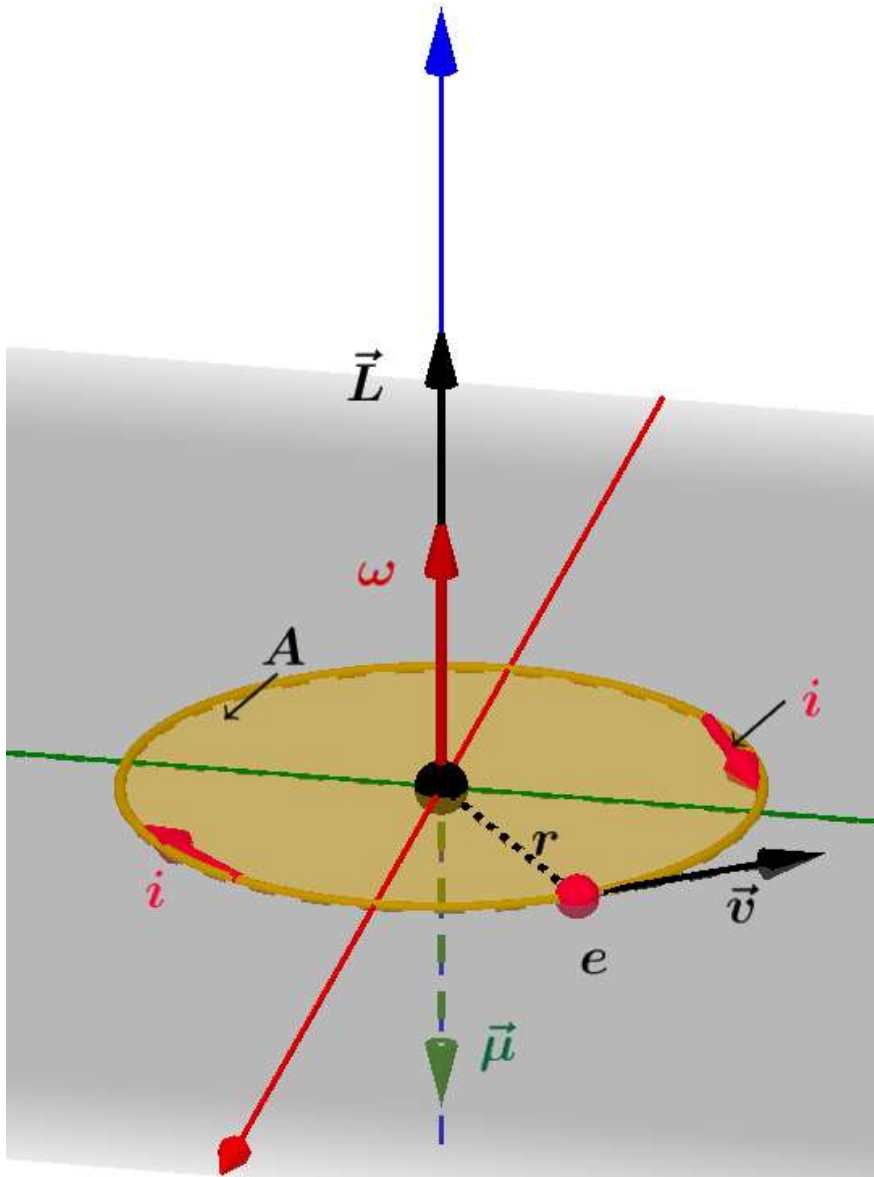
- En un sólido **paramagnetismo** los momentos magnéticos atómicos (espín u orbital) se alinean paralelamente a un campo magnético externo.
- Se produce por la alineación individual de los momentos magnéticos de los átomos o moléculas bajo la presencia de un campo magnético externo. Esto puede ser en átomos individuales o en sólidos.
- Debido a la agitación térmica, cuando sacamos el campo magnético externo desaparece el paramagnetismo.
- Puesto que la agitación distribuye aleatoriamente la dirección de los dipolos magnéticos, un aumento de la temperatura disminuye el efecto paramagnético
- En el paramagnetismo $\chi > 0$, $|\chi| \approx 10^{-4}$ a T ambiente, es función de T,

$$\vec{M} = \chi \vec{B} = \frac{C}{T - \theta} \vec{B}$$

Curie-Weiss

C y θ constantes. A bajas temperaturas los sistemas se apartan de este comportamiento. Esta ley deja cumplirse cuando se aproxima a la saturación, o sea que la mayoría de los momentos magnéticos están alineados.

Paramagnetismo “clásico”



Si bien el magnetismo es un fenómeno netamente cuántico, algunos mecanismos pueden ser visualizados clásicamente, siempre y cuando den resultados equivalentes.

Consideremos al átomo como un núcleo central y los electrones orbitando alrededor de él. Cada órbita puede asimilarse a una corriente eléctrica. Bajo la suposición anterior calculemos el momento magnético orbital de un electrón en una órbita circular. Si $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$ es la frecuencia del movimiento, la corriente será $i = e\nu$, luego el momento magnético es

$$\mu = iA = e \frac{\omega}{2\pi} A = e \frac{\omega}{2\pi} \pi r^2$$

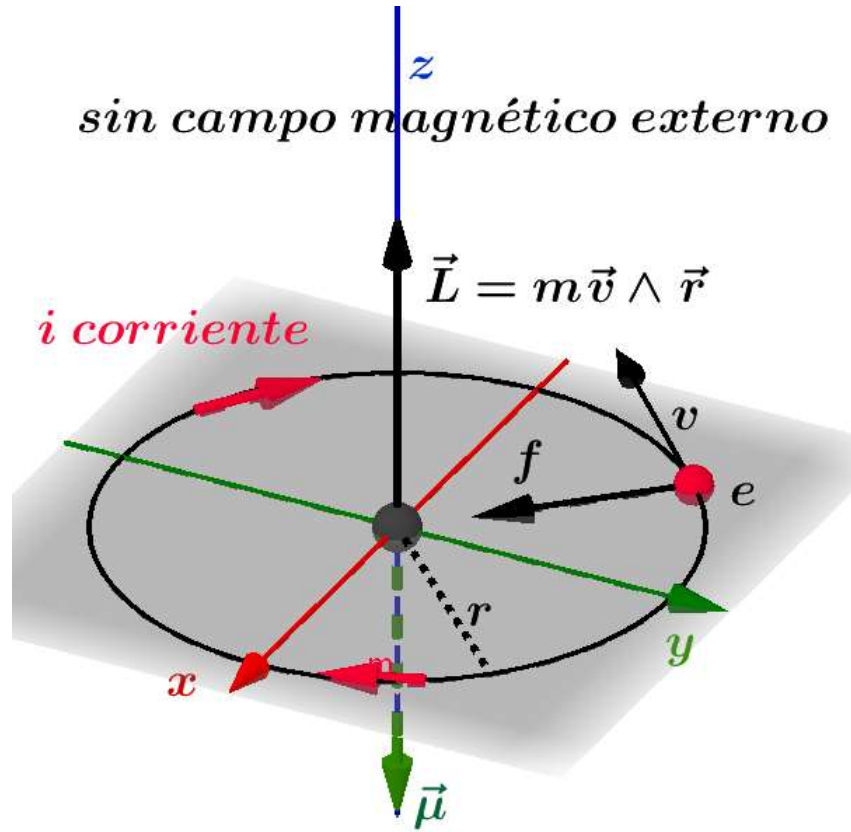
Donde A es el área y μ es opuesto al momento angular orbital L . Si m es la masa del electrón el momento angular orbital L será

$$L = mvr = m\omega r^2$$

$$\mu = \frac{e\omega r^2}{2} = \frac{e}{2m} L$$

Similar al cuántico definido anteriormente, faltaría el signo menos que indica sentidos opuestos. Por el solo hecho de girar el electrón alrededor del núcleo genera un momento magnético $\mu = \frac{e\omega r^2}{2} = \frac{e}{2m} L$

frecuencia de Larmor



Por otro lado sabemos que la energía ε_M del momento magnético $\vec{\mu}$ en un campo magnético \vec{B} es

$$\varepsilon_M = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = |\vec{\mu}| |\vec{B}| \cos \theta$$

Es claro que si el ángulo entre $\vec{\mu}$ y \vec{B} es 0° o 180° la energía es mínima.

Previamente recordemos dos ideas fundamentales de la mecánica clásica, con el objeto de entendamos correctamente el tema que desarrollaremos. La primera indica que la variación de la cantidad de movimiento lineal es igual a la suma de las fuerzas externas que actúan sobre el cuerpo $\frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{f}_{ext}$. Mientras que la segunda, es su equivalente en el movimiento angular, el cambio en el vector cantidad de movimiento angular es igual a la suma de los momentos de las fuerzas externas $\frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{M}_{ext}$.

Es oportuno recordar el movimiento de un trompo, se sabe que si el cuerpo gira a una velocidad ω sobre su eje de simetría y esta en presencia de una cupla externa, en este caso la gravedad. Se agrega un nuevo movimiento llamado precesión, debido a la interacción con la fuerza gravitatoria. Algo similar sucede con nuestro electrón cuando agregamos un campo magnético externo. Se genera la precesión de Larmor. Este termino hace referencia a la precesión de los momentos magnéticos de electrones o núcleos, por la acción de un campo magnético \vec{B} externo pequeño, constante y homogéneo.

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{M}_{ext} = \vec{\mu} \wedge \vec{B} = -\frac{e}{2m} \vec{L} \wedge \vec{B} \rightarrow \left| \frac{d\vec{L}}{dt} \right| = |\vec{\mu}| |\vec{B}| \sin \alpha$$

Como tenemos una cupla externa distinta de cero \vec{L} no es constante, si es constante el modulo de \vec{L} .

Suponemos ω es la velocidad angular del electrón. Como el movimiento es circular debe existir una aceleración centrípeta responsable del cambio de la velocidad. La fuerza sobre el electrón debido al núcleo será, como vemos en el esquema.

$$f = ma_{cp} = m\omega^2 r$$

Si se aplica un campo magnético \vec{B} perpendicular al plano de rotación, sabemos se ejerce sobre el electrón una nueva fuerza que de acuerdo con la ecuación de Lorentz

$$\vec{f}_l = e\vec{E} + e\vec{v} \wedge \vec{B} = e\vec{v} \wedge \vec{B}$$

Ya que campo eléctrico (externo) no hay (ver mas adelante), tenemos solo la fuerza magnética, que es también radial, luego

$$f + f_l = m\omega^2 r + evB = m\omega^2 r + e\omega_1 r B = m\omega_1^2 r$$

$$\omega_1^2 - \frac{eB}{m} \omega_1 - \omega^2 = 0$$

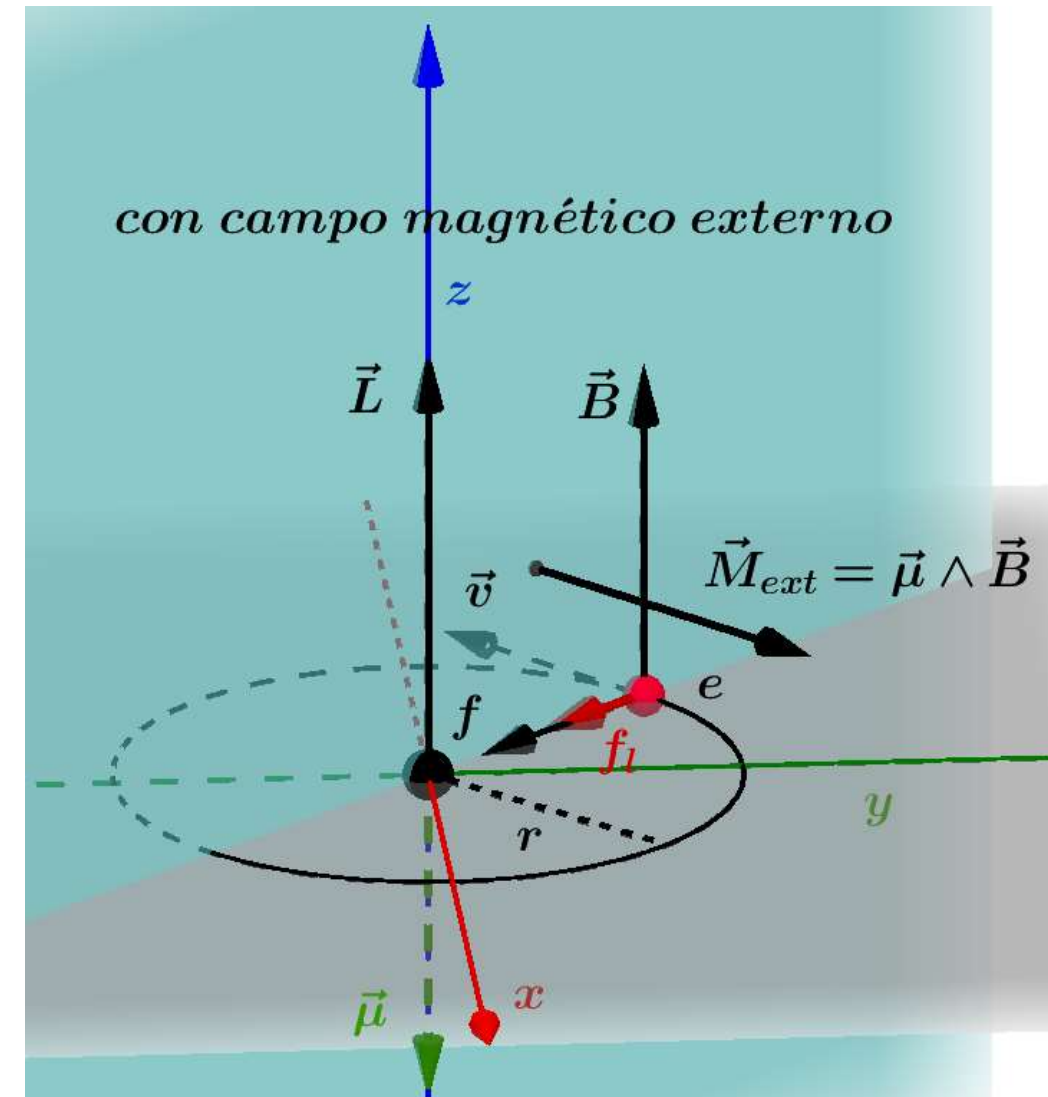
$$\omega_1 = \frac{\frac{eB}{m} \mp \sqrt{\left(\frac{eB}{m}\right)^2 + 4\omega^2}}{2}$$

Se demuestra que $\left(\frac{eB}{m}\right)^2 \ll 4\omega^2$ luego

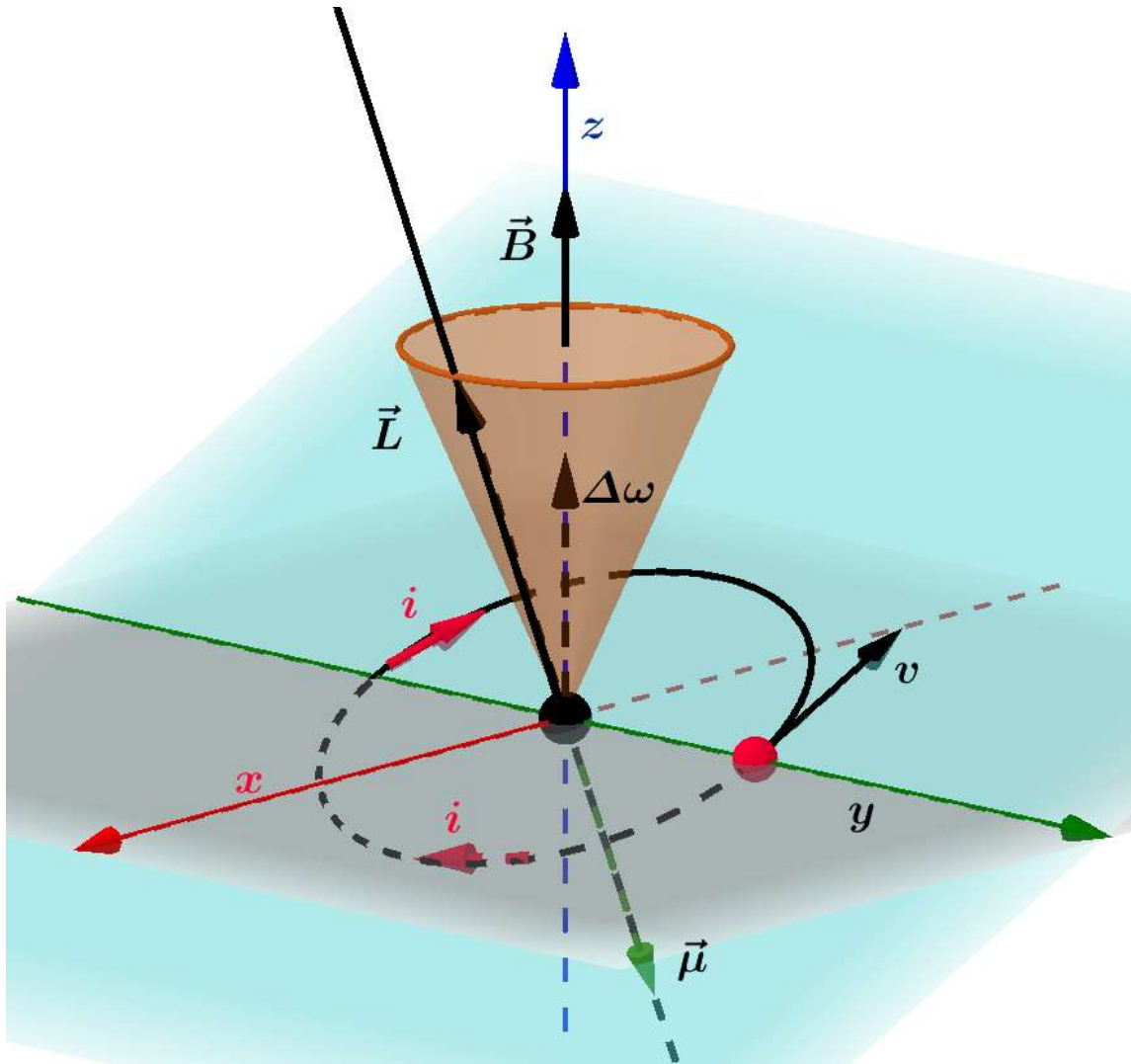
$$\omega_1 = \omega \mp \frac{eB}{2m} \quad \Delta\omega = \mp \frac{eB}{2m}$$

Llamada frecuencia de Larmor. **El campo magnético aplicado hace variar la velocidad angular del electrón. En la expresión no figura el radio de la orbita ni la velocidad de rotación del electrón luego $\Delta\omega$ es la misma para cualquier orbita.** El campo B es el responsable del movimiento de precesión de L alrededor B similar al trompo con la gravedad.

frecuencia de Larmor



Resumiendo lo encontrado



La velocidad del electrón en su órbita es ω . La velocidad de rotación (precesión) de \vec{L} alrededor de \vec{B} es la frecuencia de Larmor $\Delta\omega = \mp \frac{eB}{2m'}$, que es también la frecuencia de rotación del plano orbital. El campo magnético hace variar la velocidad angular del electrón proporcional al campo. Observamos que no figura en $\Delta\omega$ el radio de la órbita ni la velocidad del electrón, por tanto, es la misma frecuencia para cualquier órbita. Podemos afirmar que el electrón con la introducción del campo tiene un nuevo movimiento circular adicional alrededor del campo, (o bien un cambio en su velocidad angular) como vemos en la figura. Esto generará un nuevo momento magnético responsable del diamagnetismo, como veremos más adelante.

Átomo en estado (s)
dos electrón giran alrededor del
núcleo en distintos sentidos, en la
misma órbita,

$B=0,$

Momento magnético total cero,
Momento magnético orbital para un electrón

$$\mu = \frac{e\omega A}{2\pi} = \frac{e\omega R^2}{2} = \frac{e}{2m} L$$

$B \neq 0,$
 $B \perp$ al plano orbital

$\Delta\omega = \frac{eB}{2m}$ frecuencia de Lamor

Momento magnético diamagnético

$$\Delta\mu = -\frac{e^2 A}{4\pi m} B$$

$\Delta\mu$ precesión alrededor de B

$B \neq 0,$
 B con un ángulo distinto de 90°
respecto al plano orbital

La normal al plano de la trayectoria
rota alrededor de B con frecuencia
de Lamor

frecuencia de Larmor

Este teorema afirma que si tenemos una partícula cargada orbitando en un campo de fuerzas centrales y le aplicamos un pequeño campo magnético, este produce un movimiento adicional de precesión que se superpone al movimiento original. Dicho de otro modo el movimiento original es el mismo solo se agrega una precesión del momento magnético alrededor del vector campo magnético (en primer orden de \vec{B}) con frecuencia de Larmor $\omega_l = \frac{eB}{2m}$. El desarrollo anterior es clásico, si bien da una idea de la realidad las expresiones de la energía y del momento magnético no tuvieron en cuenta que no pueden tomar cualquier valor, ya que están cuantificadas. Tampoco es posible definir una órbita en la trayectoria del electrón. En el caso del momento angular cuántico es necesario tener en cuenta la cuantificación espacial, recordemos que puede encontrarse en $2l + 1$ estados, luego la frecuencia de Larmor será, con $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$.

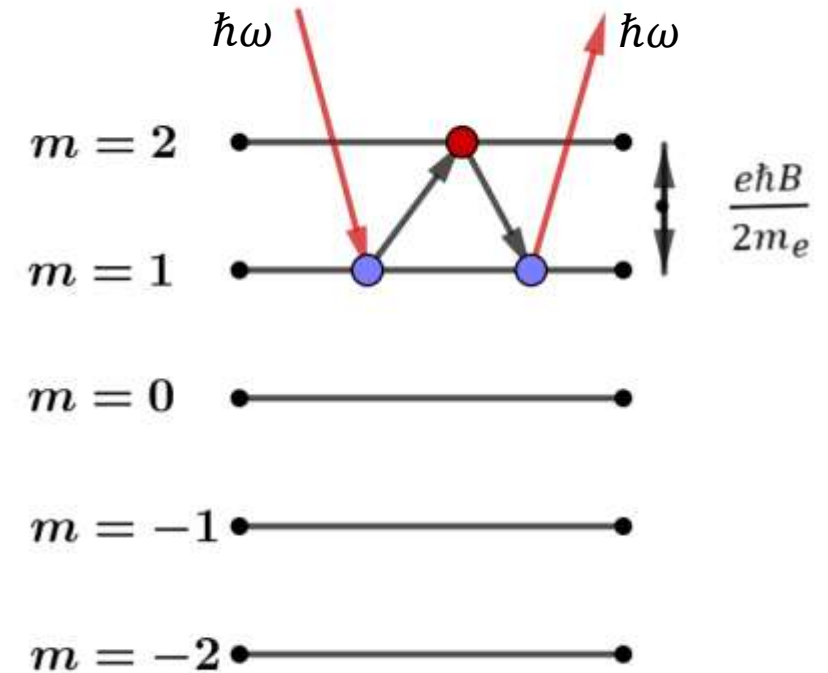
$$\omega_l = \frac{eB}{2m_e} m \text{ y la energía correspondiente } \varepsilon_M^m = \hbar\omega_l = \frac{e\hbar B}{2m_e} m$$

(atención la masa del electrón la hemos llamado m_e para no confundir con el número cuántico m)

La distancia energética entre dos niveles próximos será

$$\varepsilon_M^m - \varepsilon_M^{m+1} = \frac{e\hbar B}{2m_e}$$

Puedo entregarle al electrón, por medio de una onda electromagnética, la energía correspondiente $\frac{e\hbar B}{2m_e}$ para que salte de un estado al otro, esta expresión coincide con la clásica hallada anteriormente. Observemos que esta diferencia de energía no depende del nivel cuántico m . Si inicialmente estaba en equilibrio con el tiempo decaerá devolviendo la misma energía. Este fenómeno es el principio de la resonancia magnética electrónica y de la resonancia magnética nuclear.

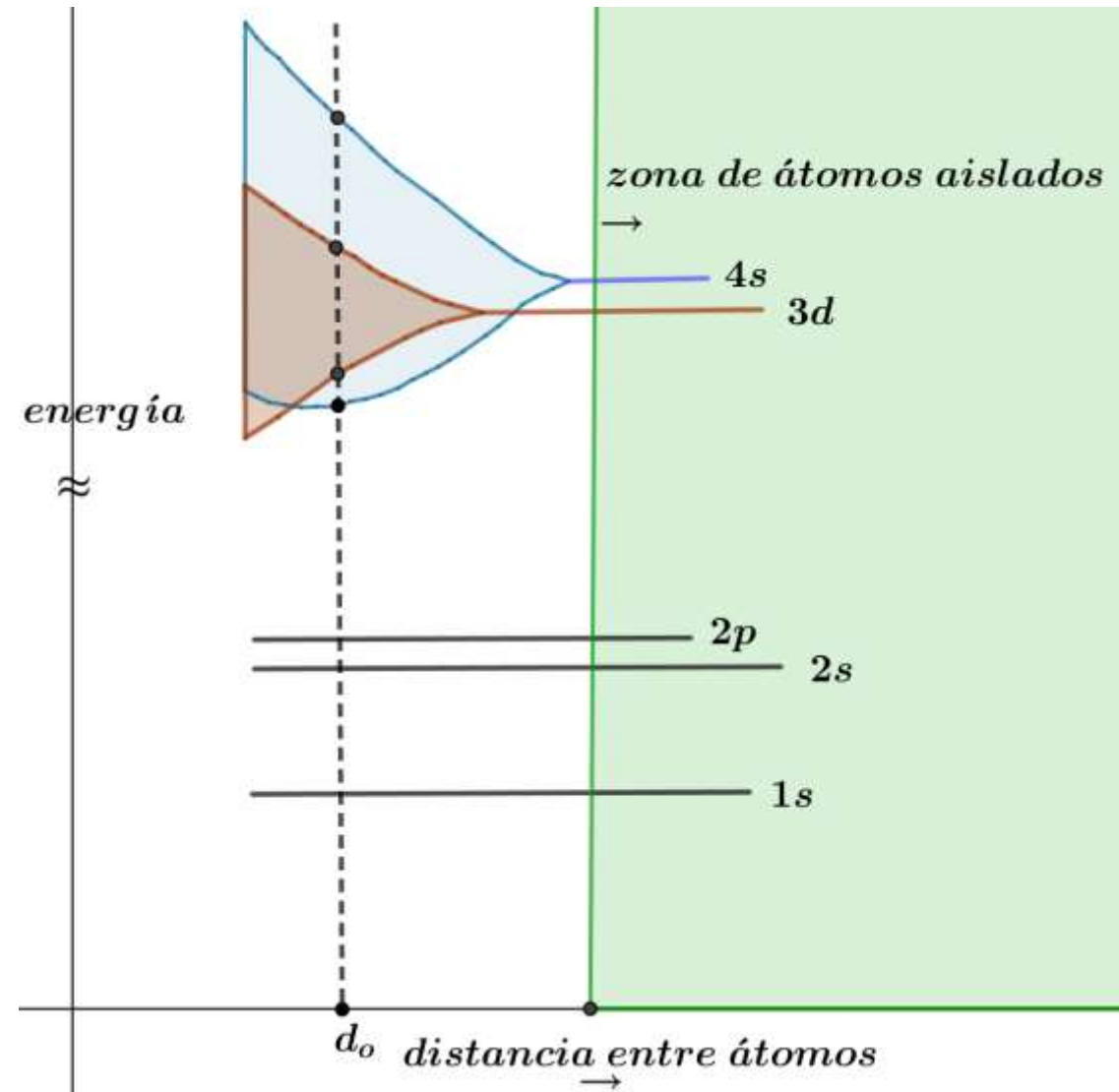


Cuando los átomos se aproximan en un sólido comienzan a interactuar entre ellos, sabemos que los electrones no pueden tener los mismos números cuánticos, luego, no queda otra que crear nuevos niveles. Como la cantidad de átomos es elevada se forma un continuo de niveles, llamada bandas de energía. Zona donde deambulan los electrones libremente, sin saber a qué átomo pertenecen ya que son indistinguibles, similar un "gas" de electrones, o gas de Fermiones. veamos un cálculo simple, si tenemos N átomos cada uno de ellos aporta un nivel, en 55,85 gr de Fe hay el número de Avogadro de átomos $N = 6,023 \times 10^{23}$, luego tenemos el mismo número de niveles. Por el Principio de exclusión de Pauli 2 electrones por nivel de energía. En el esquema se observa los niveles en los átomos alejados y como a partir de una distancia d_0 comienza la aparición de las bandas. Es claro que los orbitales más externos son los primeros en interactuar y solaparse, en el esquema el 4s, después el 3d. 2 electrones por nivel de energía.

Se genera un continuo de niveles, la diferencia de energía entre niveles es pequeña. En este caso los electrones se pueden excitar fácilmente y pasar de un nivel lleno a los vacíos inmediatos, explicando de esta manera la conductividad eléctrica y térmica. La importante cantidad de niveles en la banda permite la absorción de radiación de cualquier longitud de onda, y también su emisión, explicando su alta reflectividad.

El área debajo de la curva es igual al número total disponible de niveles de energía en una banda.

Paramagnetismo de Pauli



En el esquema adjunto se observa la densidad de estados para las zonas indicadas. La banda 3d tiene una densidad de estados mayor que 4s porque hay cinco niveles en 3d por átomo, cada uno con una capacidad de 10 electrones. Mientras que en la 4s tenemos 2 electrones.

Este continuo de niveles nos posibilita hablar de una densidad de niveles o estados en función de la energía, (atención, en esta parte del apunte E es energía no campo eléctrico) comúnmente designada.

$$\rho(E) = \frac{\text{n}^\circ \text{ de estados con energía } E}{\text{energía, volumen}} = \frac{8\pi\sqrt{2}m^{\frac{3}{2}}}{h^3}\sqrt{E}$$

Donde $\rho(E)dE = \text{n}^\circ$ de estados entre E y $E + dE$, en la unidad de volumen, la cantidad total de estados será:

$$n^\circ = \int \rho(E)dE$$

La densidad de estados nos da el número de estados de energías por unidad de energía comprendidos entre dos niveles energéticos entre sí, E y $E+dE$. **Estos estados pueden estar ocupados por electrones o estar vacantes.**

Las líneas de rayas, en el esquema, muestran el **nivel de Fermi**, que es el término que indica el nivel superior del conjunto de valores de la energía de los electrones a la temperatura de cero absoluto, la energía correspondiente al nivel de Fermi se llama **energía de Fermi**. A temperaturas mayores a el cero absoluto, existirá una cierta fracción de electrones determinada por la función de Fermi, por encima del nivel de Fermi.

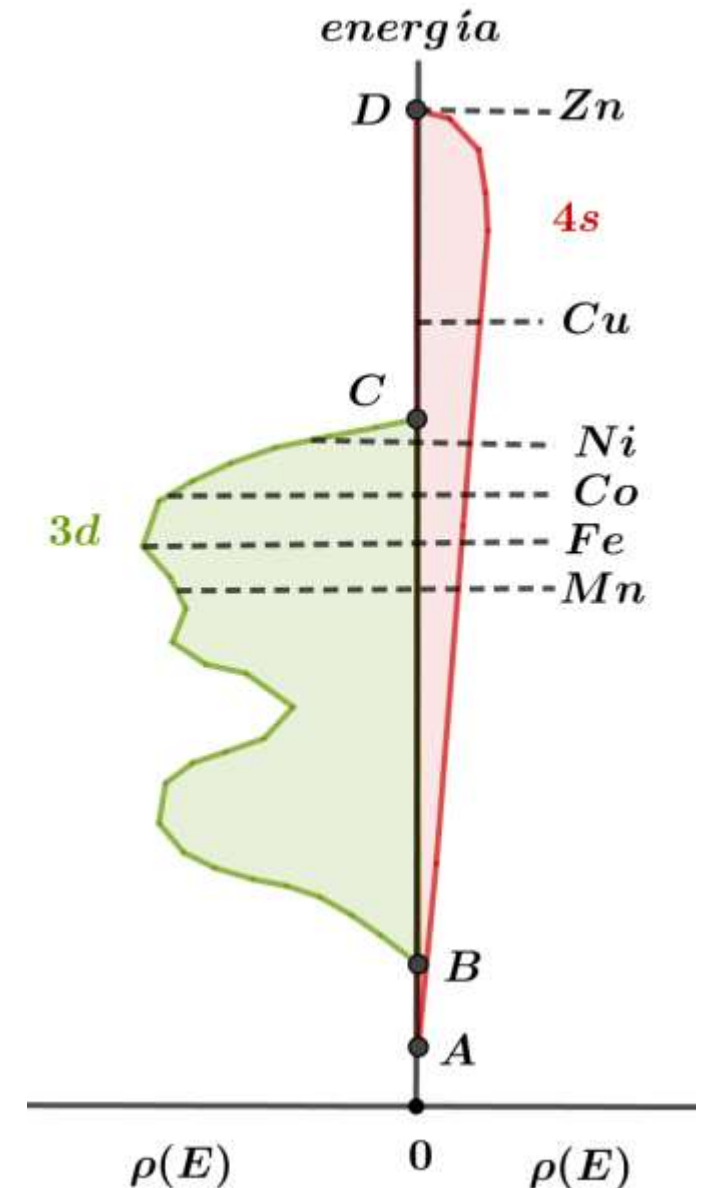
La **función de Fermi** $f(E)$ nos da la probabilidad de que un estado de una dada energía sea ocupado por un electrón a una temperatura, es

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1} = \frac{\text{n}^\circ \text{ de electr. en el estado } E}{\text{total de electr. en el estado } E}$$

Donde E_F es la energía de Fermi.

Los iones del metal que comparten los electrones deben ser diamagnéticos, ya que al perder sus electrones se parecen al gas noble mas próximo.

Paramagnetismo de Pauli



Paramagnetismo de Pauli

Analicemos la función Fermi, vemos en ella que si la temperatura $T = 0$

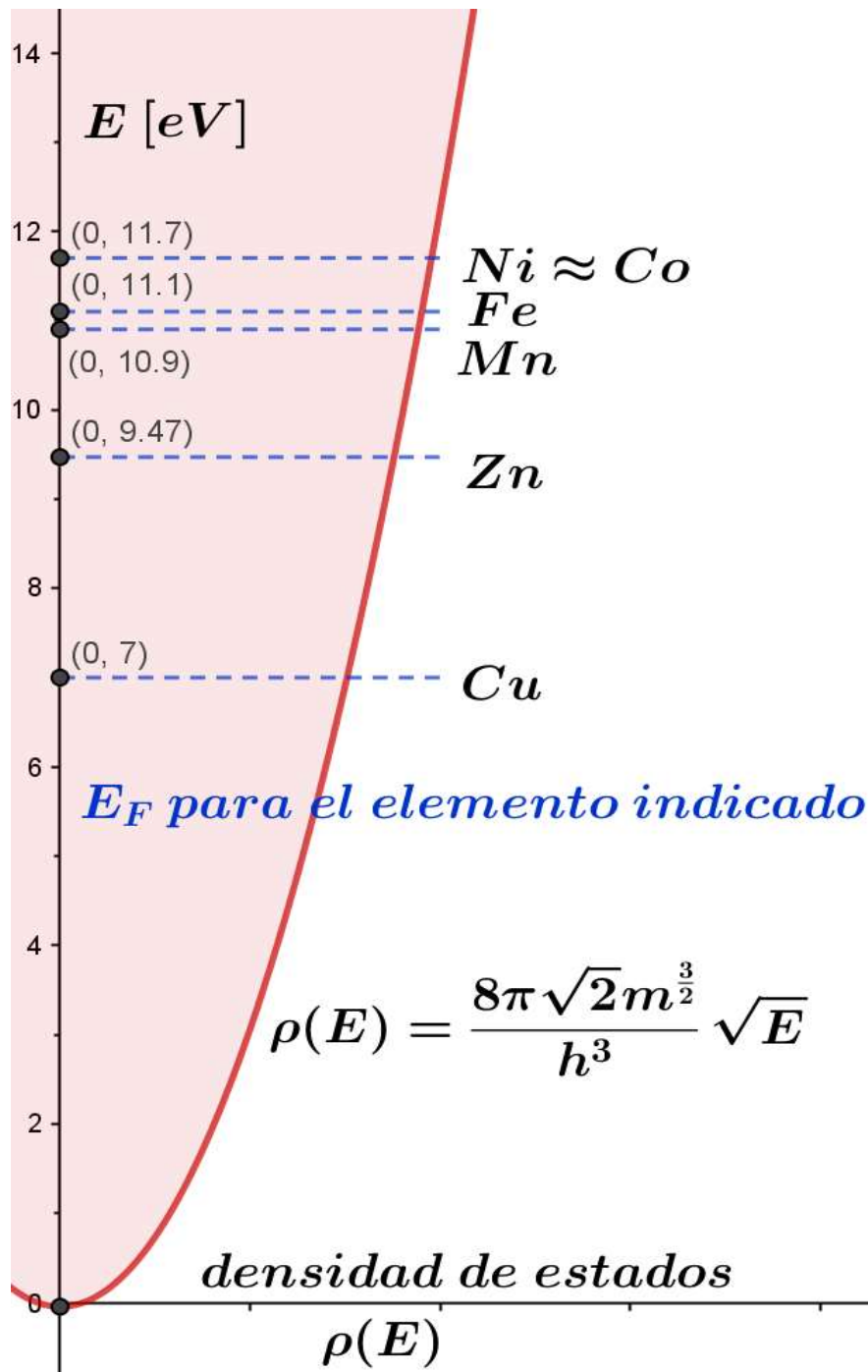
$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1}$$

Hay dos posibilidades, si $E < E_F$ el resultado es 1, la certeza, todos los niveles ocupados, por el contrario si $E > E_F$ es cero la probabilidad de encontrar un electrón por arriba del nivel de Fermi.

$$\rho(E)f(E) = \frac{\text{n}^\circ \text{ de estados con energía } E}{\text{energía, volumen}} \frac{\text{n}^\circ \text{ de electr. en el estado } E}{\text{total de electr. en el estado } E}$$

Luego $\rho(E)f(E)dE$ nos da el número de electrones por unidad de volumen con energía entre $E + dE$. Los niveles de energía que se manejan comúnmente son muy chicos comparados con la energía de Fermi, por ejemplo en el esquema se ve que la energía de Fermi para el cobre es $E_F(\text{Cu}) \approx 7\text{eV}$, mientras que la energía térmica a 300°K es de $0,026\text{eV}$. Esto nos indica que la energía térmica, comúnmente usada, solo puede interactuar con los electrones próximos a la energía de Fermi.

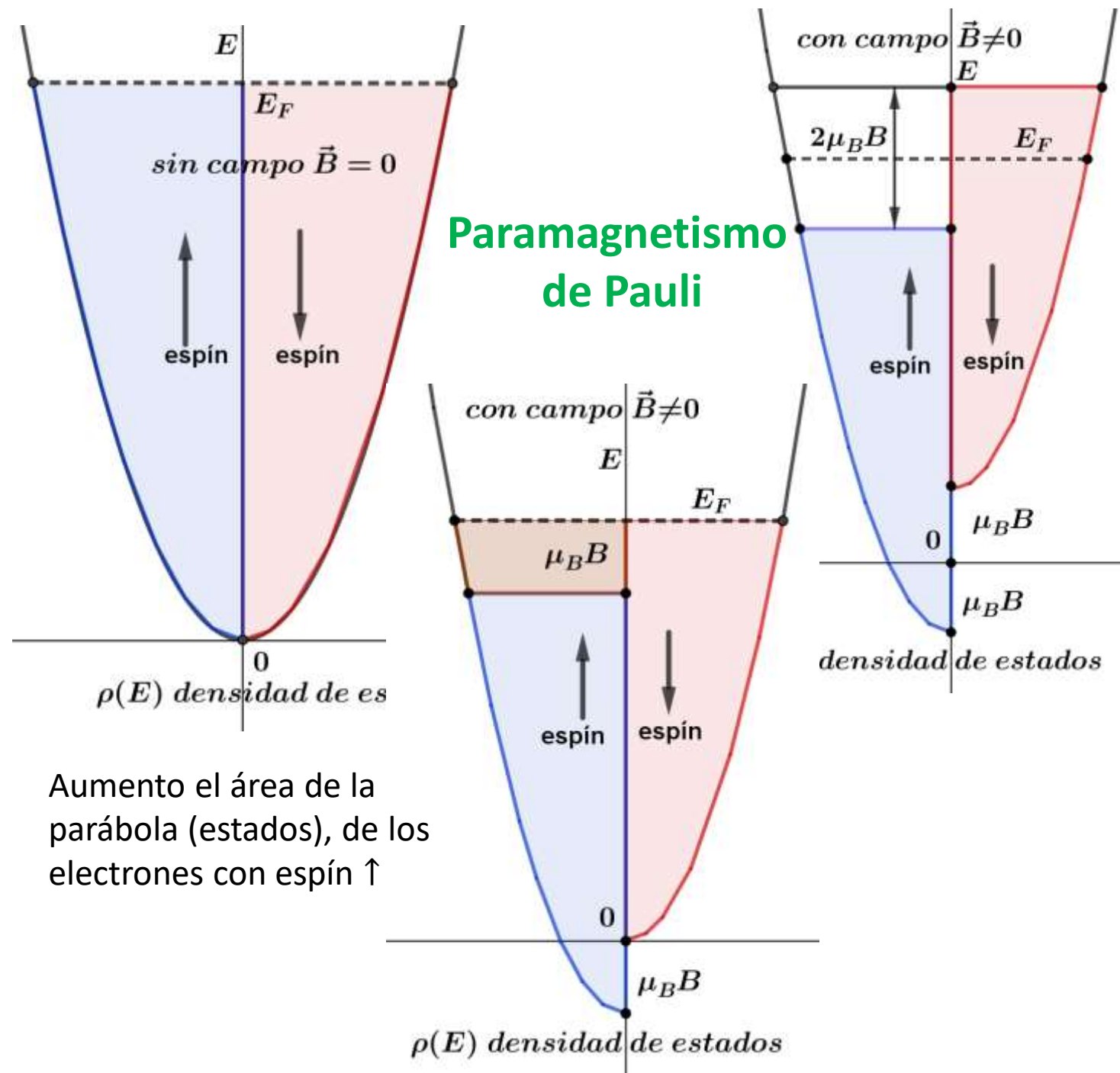
El modelo de Pauli es válido para materiales en los que los electrones son libres y forman una capa de conducción. Se puede aplicar a la mayoría de los metales paramagnéticos. Podemos pensar que en ausencia de campo magnético externo, sobre un metal, en cada sub-banda se colocan el número total de electrones dividido dos.



La mitad de ellos con el espín hacia arriba y la otra mitad con el espín hacia abajo, luego el momento magnético será

$$\mu_p = (n \uparrow - n \downarrow) \mu_B = 0$$

$n \uparrow = n^\circ$ de electrones de conducción con espín \uparrow en la unidad de volumen, cuando no hay campo magnético externo $\vec{B} = 0$, como se menciona, la parábola de densidad de energía se divide en dos una formada por los espines \uparrow y la otra con los espines \downarrow , como se muestra en el esquema. Si ahora se coloca un campo $\vec{B} \neq 0$, los electrones próximos a la energía de Fermi aumentan su energía en $\mu_B B$ si sus espines coinciden con el sentido del campo exterior. Ya que un espín alineado con el campo tienen menos energía que los no alineados. Luego, en presencia de campo debe aumentar el número de espines alineados al campo y decrecer el número de los no alineados en $-\mu_B B$. De esta manera las dos semibandas se desplazan una de otra en $2\mu_B B$, como se observa en el esquema. Como el sistema tiende al mínimo de energía, una porción de electrones de la derecha del esquema debe pasar al de la izquierda, modificando su espín como observamos en el esquema. Como resultado surge un momento magnético en la dirección del campo externo \vec{B} .



Paramagnetismo de Pauli

Luego, el gas de electrones genera un momento magnético débil dirigido en la dirección del campo, llamada **paramagnetismo de Pauli**. Por tanto, si no tenemos en cuenta la contribución magnética orbital y suponemos que $\mu_e \approx \mu_B$. Calculemos $(n \uparrow - n \downarrow) \Delta n$ que es el numero de electrones emigrados y los que aportan a la magnetización, suponemos que $kT \ll E_F$,

$$\Delta n = \frac{1}{2} \int_{-\mu_B B}^{E_F} f(E) \rho(E + \mu_B B) dE - \frac{1}{2} \int_{\mu_B B}^{E_F} f(E) \rho(E - \mu_B B) dE \approx$$
$$\frac{1}{2} \int_0^{E_F} f(E) \rho(E) dE + \frac{1}{2} \mu_B B \rho(E_F) - \left[\frac{1}{2} \int_0^{E_F} f(E) \rho(E) dE - \frac{1}{2} \mu_B B \rho(E_F) \right]$$
$$\Delta n = \mu_B B \rho(E_F)$$

Luego la magnetización

$$\mu_p \approx \mu_B^2 B \rho(E_F)$$

Del la grafica final del numero de estado también podríamos llegar a la misma expresión, el área del rectángulo es la cantidad de electrones que migraron y vale $2\mu_B B \frac{1}{2} \rho(E_F)$. Si calculamos la densidad de estado hasta el nivel de Fermi da

$$\rho(E_F) = \frac{3n}{2E_F} \rightarrow \mu_p = \frac{3n}{2E_F} \mu_B^2 B$$

Donde n es el n° de electrones de conducción.

El magnetismo de Pauli es un efecto débil solo una pequeña fracción de electrones con energía cercana a E_F contribuyen a el magnetismo de Pauli. Al hallar la magnetización se supuso que el campo magnético no influye sobre el movimiento espacial de los electrones, cosa que no es del todo cierta, como veremos mas adelante.

Diamagnetismo de atómico, iónico, molecular

- El diamagnetismo fue descubierto por S. Justinus Brugmans en 1778 observó que el bismuto y el antimonio son repelidos por los campos magnéticos. Este es un claro comportamiento diamagnético puesto **que $\chi_v < 0$** .

Explicación clásica del diamagnetismo

- Conocemos el comportamiento eléctrico de una espiral por la que circula una corriente en un campo magnético. De acuerdo a la ley de Lenz, al variar el flujo magnético sobre un circuito eléctrico, surge en el circuito una fem inducida que produce una variación de la corriente. La corriente generada produce un campo magnético adicional que se opone al original. Un electrón en su órbita es considerado como una corriente eléctrica.
- La diferencia con la espira común es que la resistencia del circuito orbital es nula, por eso se conserva el campo magnético mientras exista el exterior.
- El momento magnético generado por esta corriente (la creada por la fem) es precisamente la responsable del diamagnetismo, generando el momento diamagnético y explicando porque los átomos diamagnéticos se alejan del campo magnético aplicado.
- De acuerdo a la explicación previa, es claro que todos los átomos deben poseer diamagnetismo, por ser muy débil es solo observable cuando todos los demás tipos de magnetismo son inexistentes. Átomos netamente diamagnéticos son Bi, Cu, Ag, Au.

Diamagnetismo (clásico), teoría de Paul Langevin 1905

Como se comentó, el efecto diamagnético es sumamente pequeño, por esta razón se estudia el diamagnetismo en los átomos o moléculas que no tienen momento magnético propio, no son paramagnéticos, estado s . Luego los átomos que tratamos deben tener en su última capa dos electrones. Sabemos que el electrón no describe trayectorias bien definidas en su giro alrededor del núcleo, pero, en la deducción de la expresión del diamagnetismo suponer la existencia de una órbita determinada, da una buena concordancia con los datos experimentales. Vimos anteriormente, en el tema frecuencia de Larmor, que el momento magnético de un electrón girando en una órbita determinada al rededor del núcleo es:

$\mu = iA = e \frac{\omega}{2\pi} A$ por tanto un cambio en ω genera una variación en μ , $\Delta\mu = e \frac{\Delta\omega}{2\pi} A$ reemplazando la frecuencia de Larmor $\Delta\omega = \frac{eB}{2m}$ encontrada previamente tenemos

$$\Delta\mu = -\frac{e^2 A}{4\pi m} B$$

Luego, el diamagnetismo aparece como oposición al campo magnético externo. B engendra el momento magnético adicional $\Delta\mu$ dirigido en contra de el, o sea de campo externo. Este efecto no es momentáneo, existe siempre que el campo este presente ya que la supuesta corriente i no es real y la espira no tiene resistencia.

Cuando se dedujo la expresión de Larmor se supuso una órbita plana, tratemos de generalizar la expresión hallada previamente a un caso más real. Sabemos que los electrones, en un átomo no magnéticos, se mueven en órbitas esféricas, supongamos de radio R , no en una circunferencia de radio r , ver esquema electrones. Si el campo B esta alineado con z y como suponemos que todas las direcciones de movimiento son igualmente probables, entonces el valor medio de las coordenada $\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle$ son independientes e igualmente distribuidas por tanto, ver esquema.

$$\langle R^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle \text{ luego } \langle R^2 \rangle = 3\langle x^2 \rangle \rightarrow \langle x^2 \rangle = \frac{\langle R^2 \rangle}{3} \text{ y como } \langle x^2 \rangle = \frac{\langle r^2 \rangle}{2} \rightarrow \frac{\langle r^2 \rangle}{2} = \frac{\langle R^2 \rangle}{3}$$

$$\Delta\mu = -\frac{e^2 A}{4\pi m} B = -\frac{e^2 \pi r^2}{4\pi m} B = -\frac{e^2 \langle r^2 \rangle}{4m} B = -\frac{e^2 R^2}{6m} B$$

Diamagnetismo (clásico), teoría de Paul Langevin

Donde R^2 es el radio promedio de una órbita que puede tomar todas las direcciones posibles con respecto al campo B . Hasta ahora hemos considerado un solo electrón en el átomo. Si el átomo contiene Z electrones $\Delta\mu(\text{por átomo}) = -\frac{Ze^2B}{6m} \sum R_i^2$

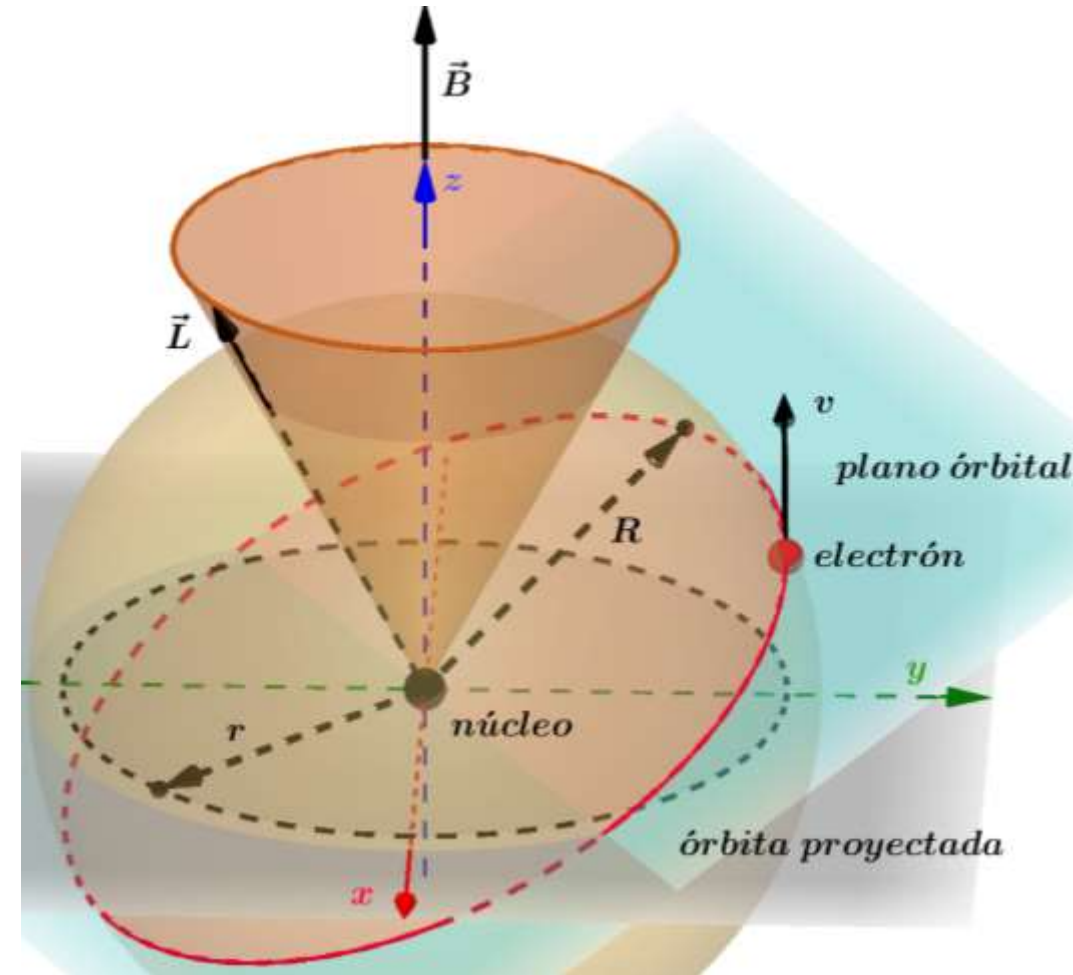
Donde R_i es el radio de la i -ésima órbita. La expresión $\sum R_i^2$ puede ser reemplazada por $Z\overline{R^2}$ donde $\overline{R^2}$ es el promedio de los cuadrados de varios radios atómicos. Para pasar a una expresión por volumen, sabemos que el número de átomos por unidad de volumen es $\frac{N\rho}{A}$ donde N es el número de Avogadro, ρ la densidad y A el peso **atómico**, luego

$$\Delta\mu(\text{por cm}^3) = -\left(\frac{N\rho}{A}\right) \frac{Ze^2\overline{R^2}B}{6m}$$

mientras que la susceptibilidad diamagnética es

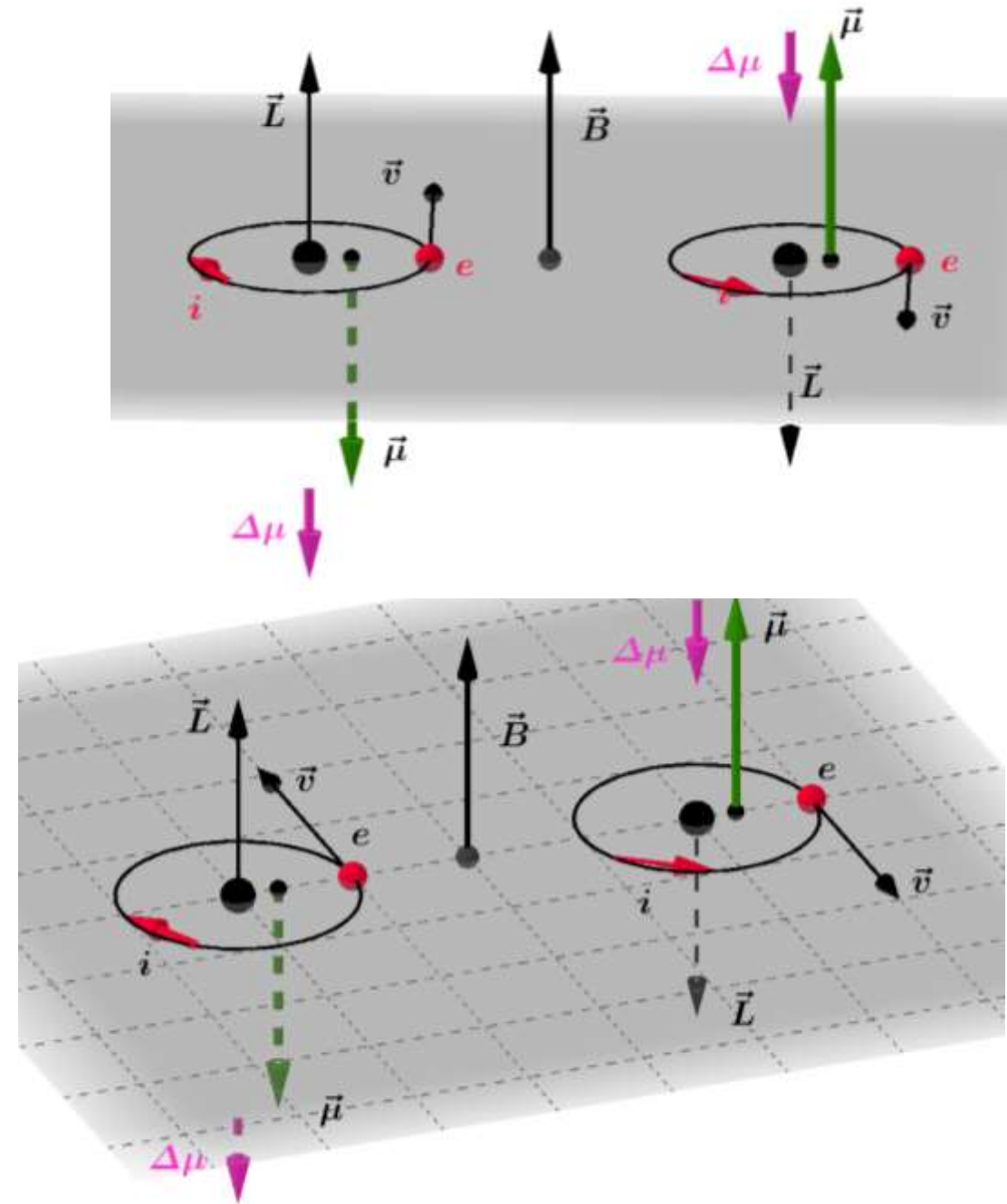
$$\chi = \left(\frac{N\rho}{A}\right) \frac{Ze^2\overline{R^2}}{6m}$$

Vemos que en general la susceptibilidad diamagnética no depende de la temperatura, sin embargo, a temperaturas muy bajas no es del todo cierto, también observamos que crece con Z . En el esquema adjunto se pone de manifiesto: el vector L girando alrededor de el campo B con la frecuencia de Larmor, observamos el plano orbital que no coincide con el x, y también represento la esfera de radio r , donde coexisten la órbita de los dos electrones.



Diamagnetismo (clásico) detalle de como se suman los momentos diamagnéticos

Como fue comentado estamos trabajando en átomos que no son paramagnéticos, o sea que tenemos dos electrones orbitando, moviéndose en sentidos opuestos. Luego los momentos angular orbital L son opuestos y el momento total orbital del átomo es cero (vectores negros en los esquemas). De igual manera tenemos dos momentos magnéticos opuestos en el mismo átomo (vector verde). Al introducir un campo magnético externo B se modifican la velocidades, (en distintos sentidos) de los dos electrones que giran en sentido contrario, generando cada uno de ellos un momento magnético $\Delta\mu$ (vector fucsia) que se opone al campo, (ley de Lenz) . El momento diamagnético total de átomo será $\Delta\mu_{total} = 2\Delta\mu$. Queda claro que todos los átomos son diamagnético, pero para poder observarlos el grado de su ionización debe ser tal que se asemeje al gas noble mas próximo, ya que este ultimo tiene sus envolturas electrónicas completa. El Na tiene n° atómico 11 y la estructura electrónica es $[Ne]3s^1$, si se ioniza pasa a tener la estructura del Ne que es $1s^2 2s^2 2p^6$ y al tener la ultima capa completa no es paramagnético, luego es posible observar el diamagnetismo. El diamagnetismo se lo pudo explicar clásicamente y coincide bien con los resultados experimentales, sin embargo el momento diamagnético permanece siempre que el campo exista cosa que no sucede cuando uno aplica la ley de Lenz en electrodinámica.



Diamagnetismo atómico, iónico, molecular

- El diamagnetismo es una propiedad de la materia en cualquier estado. El comportamiento diamagnético se observa claramente en los sistemas atómicos, iónicos y moleculares que contengan todos sus electrones apareados y los que tengan orbitales completamente llenos. Es decir los espines de los electrones del último nivel se deben encontrar apareado.
- De lo mencionado es claro que puede ser observado el diamagnetismo en todas las sustancias que tengan estructura de gas noble (8 electrones) como H^- , Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Ti^{4+} ... ; o bien (18 electrones): Cu^+ , Ag^+ , Hg^{+2} ... o perdiendo dos electrones y quedando el átomo con dos cargas positiva (+ 2) (20 electrones): Sn^{+2} , Pb^{+2} , Sb^{+3} ...
- Como el momento inducido sólo depende del tamaño y de la forma de los orbitales en las capas completas y esto, no depende de la temperatura, luego el diamagnetismo depende poco de la temperatura. A temperaturas muy bajas, los metales (ojo en sólidos metálicos) el diamagnetismo presenta fuertes variaciones de χ (susceptibilidad) con la temperatura T , y violentas oscilaciones al variar poco valor de B que se llama efecto Hass – van Alphen
- Ya que el diamagnetismo es función de la distribución electrónica dentro de un átomo, ion o molécula y es causado por la interacción del campo aplicado sobre los orbitales con electrones, va a ser mas importante el diamagnetismo en los átomos con mayor numero de electrones.
- Los spin de los electrones no tienen nada que ver con este momento inducido, estos permanecen firmemente acoplados.

Otra manera de encontrar la relación entre r (órbita en el plano perpendicular al campo) y R (radio de una órbita cualquiera). En nuestro caso mostramos, ver esquema, el plano orbital inclinado un ángulo θ respecto al B . Se debe reemplazar en la expresión $\mu = \frac{e\omega \langle r^2 \rangle}{2}$ el valor medio de r^2 por una función de R

Para ello $\langle r^2 \rangle = \langle R^2 \text{sen}^2 \theta \rangle = R^2 \frac{\int \text{sen}^2 \theta dA}{A}$ donde

$$dA = (2\pi R \text{sen} \theta) R d\theta = 2\pi R^2 \text{sen} \theta d\theta$$

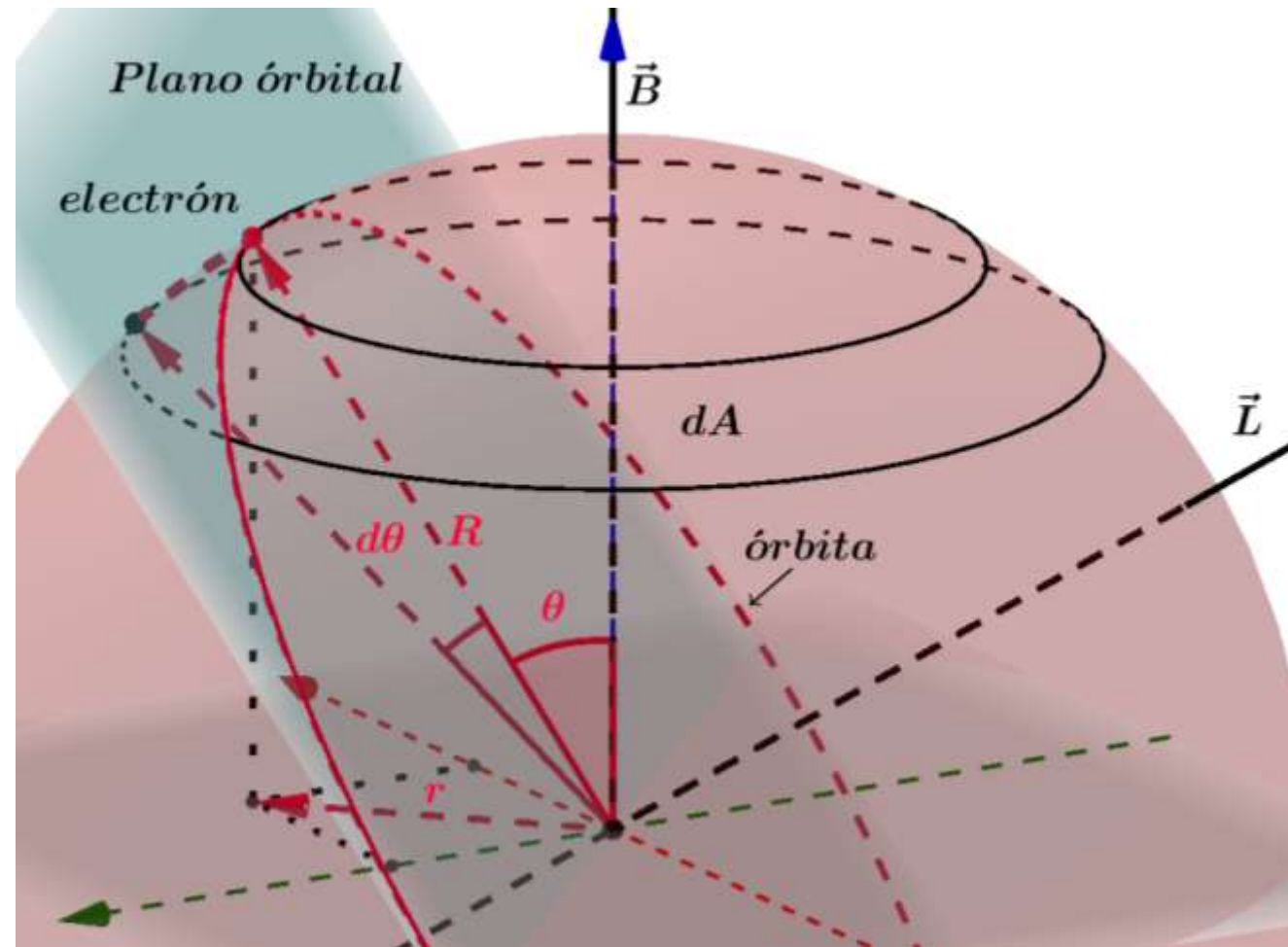
$$\langle r^2 \rangle = R^2 \frac{\int \text{sen}^2 \theta dA}{A}$$

$$= R^2 \frac{\int_0^{\pi/2} \text{sen}^2 \theta (2\pi R^2 \text{sen} \theta) d\theta}{2\pi R^2}$$

$$= R^2 \int_0^{\pi/2} \text{sen}^3 \theta d\theta$$

$$= R^2 \left[-\cos \theta + \frac{\cos^3 \theta}{3} \right]_0^{\pi/2} = \frac{2R^2}{3}$$

nota



Veamos una manera alternativa de llegar al mismo resultado anterior aplicando las ecuaciones de Maxwell. Supongamos como anteriormente que el electrón gira en su orbita. Las ecuaciones que responden a la aplicación de un campo magnético uniforme, lentamente aplicado, de tal modo que

$\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$ no sea cero, es:

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad \text{y} \quad \vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0$$

Si $\vec{B} = (0,0,B) \Rightarrow \vec{\nabla} \wedge \vec{E} = \left(0,0,\frac{\partial B}{\partial t}\right) = \frac{\partial B}{\partial t} \vec{k}$ mientras que

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{E} = \left(\frac{\partial E_z}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial z}\right) \vec{i} + \left(\frac{\partial E_x}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial x}\right) \vec{j} + \left(\frac{\partial E_y}{\partial x} - \frac{\partial E_x}{\partial y}\right) \vec{k} = \left(0,0,\frac{\partial B}{\partial t}\right) \rightarrow \left(\frac{\partial E_y}{\partial x} - \frac{\partial E_x}{\partial y}\right) = \frac{\partial B}{\partial t}$$

Cualquiera sea la orbita el campo eléctrico tiene componentes en x, y . Tratamos de hallar el campo \vec{E} , para ello integramos:

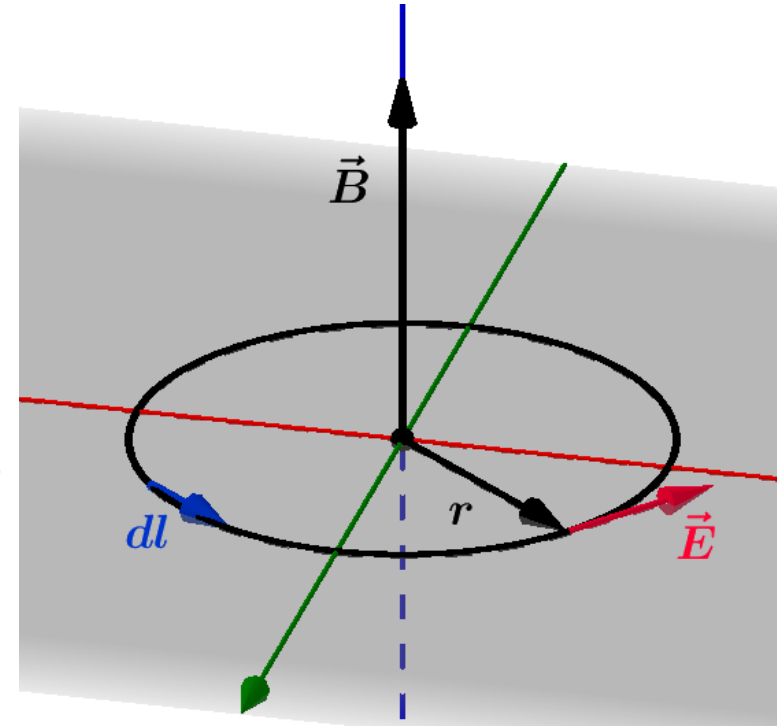
$$\int \vec{\nabla} \wedge \vec{E} \cdot d\vec{S} = - \int \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \cdot d\vec{S}$$

$$\oint \vec{E} \cdot d\vec{l} = \oint E dl = \int \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \cdot d\vec{S} = \frac{\partial}{\partial t} \int \vec{B} \cdot d\vec{S} - \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \pi r^2 \quad \text{el campo es central } E(r,t),$$

$$E \oint dl = 2\pi r E = -\frac{\partial B}{\partial t} \pi r^2 \rightarrow E = -\frac{r}{2} \frac{\partial B}{\partial t} \quad \text{en forma vectorial será } \vec{E} = -\frac{1}{2} \vec{r} \wedge \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$

Al introducir el campo magnético se crea una inhomogeneidad en el espacio, esta genera un campo eléctrico radial

Nota sobre diamagnetismo



Sabemos que los electrones se encuentran en orbitas esféricas luego, como $\vec{E} = -\frac{1}{2}\vec{r} \wedge \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$ la fuerza que actúa sobre los electrones será

$\vec{f}_i = -e\vec{E}(\vec{r}_i) = -\frac{e}{2}\vec{r}_i \wedge \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$ el valor medio será cero $\langle \vec{f}_i \rangle = 0$ calculemos la cupla que actúa sobre el material con n electrones por átomo

$$\begin{aligned}
 \vec{M}_{ext} &= \langle \sum_i \vec{r}_i \wedge \vec{f}_i \rangle = -\frac{e}{2} \langle \sum_i \vec{r}_i \wedge \left(\vec{r}_i \wedge \frac{\partial B}{\partial t} \vec{k} \right) \rangle = \\
 &= -\frac{ne}{2} \frac{\partial B}{\partial t} \langle \vec{r} \wedge (\vec{r} \wedge \vec{k}) \rangle = -\frac{ne}{2} \frac{\partial B}{\partial t} \langle \left(\vec{r}(\vec{r} \cdot \vec{k}) - \vec{k}(r^2) \right) \rangle = \\
 &= -\frac{ne}{2} \frac{\partial B}{\partial t} \langle [(x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k})z - \vec{k}(x^2 + y^2 + z^2)] \rangle = \\
 &= -\frac{ne}{2} \frac{\partial B}{\partial t} [\langle xz \rangle \vec{i} + \langle yz \rangle \vec{j} - \langle (x^2 + y^2) \rangle \vec{k}] = \\
 &\quad \frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{M}_{ext} \quad -\frac{ne}{2} \frac{\partial B}{\partial t} \left[\frac{2}{3} \langle r^2 \rangle \vec{k} \right]
 \end{aligned}$$