

2. Diamagnetismo y paramagnetismo

- 2.1 Ecuación de Langevin del diamagnetismo.
 - 2.2 Paramagnetismo.
 - 2.3 Teoría cuántica del paramagnetismo.
 - 2.4 Susceptibilidad paramagnética de los electrones de conducción
 - 2.5 Enfriamiento por desimanación adiabática.
-

Al aplicar un campo magnético \vec{H} sobre un material éste sufre un proceso de imanación, generándose un vector \vec{M} definido como el momento magnético por unidad de volumen que aparece en el material. La susceptibilidad magnética χ del material es por tanto definida como

$$c = \frac{M}{H} = \frac{\mu_0 M}{B} \quad [2.1]$$

donde B es la inducción magnética

Este fenómeno básicamente se explica como un proceso de alineamiento de los momentos magnéticos internos del material con el campo aplicado. Recordando que el momento magnético se asocia con una carga moviéndose en una trayectoria cerrada, el momento magnético de un átomo libre es debido a 3 efectos:

- El cambio de momento angular orbital producido al aplicar un campo magnético induciéndose un momento magnético
- El momento angular orbital de los electrones alrededor del núcleo
- El spin de los electrones

Veremos como el efecto 1 es responsable del denominado diamagnetismo y los efectos 2 y 3 dan lugar al paramagnetismo. Obviando los materiales cuyos momentos magnéticos se disponen de forma ordenada, estos serán analizados en siguientes capítulos, en la naturaleza se observan dos tipos de comportamiento en los materiales

Diamagnetismo

$\chi < 0$, $|c| = 10^{-5}$ a T ambiente y $\chi \neq f(T)$

Paramagnetismo

$\chi > 0$, $|c| = 10^{-4}$ a T ambiente y $\chi = C/T$ donde C recibe el nombre de constante de Curie

Como ejemplo, el átomo de H en estado fundamental $1s$ posee un momento orbital $l = 0$, de manera que el momento magnético se debe sólo al spin electrónico, más un pequeño momento diamagnético inducido. El átomo de He en estado fundamental $1s^2$ tiene momento orbital y momento de spin nulos presentándose sólo momento diamagnético inducido. Los átomos con capas electrónicas llenas tienen momento de spin y momento angular nulos, por lo que los efectos paramagnéticos sólo se dan en átomos con capas incompletas. Además, los momentos magnéticos de los núcleos atómicos dan lugar al **paramagnetismo nuclear**. El orden de magnitud del momento magnético nuclear es 10^{-3} más pequeño que el momento magnético electrónico.

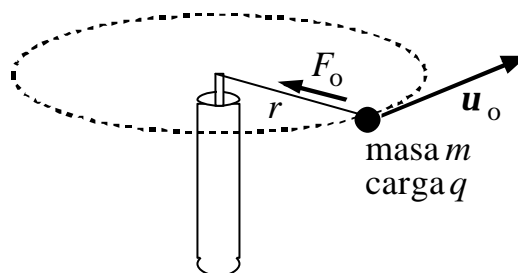
2.1 Ecuación de Langevin del diamagnetismo

El diamagnetismo está asociado a la tendencia de las cargas eléctricas a apantallar parcialmente el interior de un cuerpo con respecto a un campo magnético externo. La ley de Lenz explicita como al cambiar el flujo magnético a través de un circuito eléctrico, se induce en éste una corriente que se opone al cambio de flujo. En un superconductor o en una órbita electrónica dentro de un átomo la corriente inducida persiste mientras el campo está presente. El campo magnético producido por la corriente inducida se opone al campo externo. El momento magnético asociado a esa corriente es un momento diamagnético.

El origen físico del diamagnetismo puede entenderse a partir de la imagen clásica de un átomo formado por electrones girando alrededor del núcleo en órbitas determinadas. Consideremos el caso más simple de un objeto de carga q y masa m unido a un punto fijo por un hilo de longitud r y donde la fuerza centrípeta es igual a $m\mathbf{u}_0^2/r$

Se aplica un campo magnético homogéneo $\vec{B} \perp$
 \vec{B} se induce un campo eléctrico \vec{E} correspondi
 objeto cargado: $\frac{d\Phi}{dt} = -\oint \vec{E} d\vec{l}$

Si \vec{B} aumenta hacia abajo:



$$\Rightarrow \quad pr^2 \frac{dB}{dt} = 2prE$$

$$\Rightarrow \quad E = \frac{r}{2} \frac{dB}{dt} \quad [2.2]$$

Este campo ejerce una fuerza qE sobre el objeto cargado dando lugar a un cambio de velocidad

$$m \frac{d\mathbf{u}}{dt} = qE = \frac{qr}{2} \frac{dB}{dt} \quad [2.3]$$

$$\Rightarrow \Delta \mathbf{u} = \frac{qr}{2m} \Delta B \quad [2.4]$$

Al variar la inducción magnética de 0 a B la velocidad del objeto cargado varía en $\Delta \mathbf{u} = qrB/2m$. Si $\Delta \mathbf{u} \ll \mathbf{u}_0$ la fuerza centrípeta final será

$$\frac{m(\mathbf{u}_0 + \Delta \mathbf{u})^2}{r} \approx \frac{m\mathbf{u}_0^2}{r} + \frac{2m\mathbf{u}_0\Delta \mathbf{u}}{r} \quad [2.5]$$

Por su parte el campo magnético ejerce una fuerza sobre el objeto cargado:

$$q(\mathbf{u}_0 + \Delta \mathbf{u})B = q(\mathbf{u}_0 + \Delta \mathbf{u}) \frac{2m\Delta \mathbf{u}}{qr} \approx \frac{2m\mathbf{u}_0\Delta \mathbf{u}}{r} \quad [2.6]$$

Las dos fuerzas se anulan entre sí y por tanto la tensión en el hilo no varía, sino que mantiene su valor F_0 . Esto es válido para cualquier tipo de fuerza de unión entre el objeto y el punto fijo.

Aplicamos los resultados al sistema que nos interesa el de un electrón girando alrededor del núcleo en una órbita circular de radio r . La atracción de Coulomb reemplaza a la tensión en la cuerda y el cambio en la frecuencia angular de giro es igual a

$$\Delta \omega = \frac{\Delta \mathbf{u}}{r} = \frac{eB}{2m} \quad [2.7]$$

y se denomina frecuencia de Larmor. Al aplicar un campo magnético el radio de la órbita del electrón no cambia, sólo se superpone a su frecuencia angular la frecuencia de Larmor dada por [2.7]. Este resultado, conocido como teorema de Larmor, se puede generalizar para átomos con Z electrones e inducciones magnéticas \vec{B} que no son perpendiculares al plano de la órbita. La frecuencia de Larmor es por tanto la frecuencia de precesión de los electrones alrededor de \vec{B} .

Si la corriente electrónica media alrededor del núcleo es inicialmente cero, el campo magnético originará una corriente media finita cuyo momento magnético se opone al campo aplicado, es decir, la precesión de Larmor de Z electrones equivale a una corriente $I = (\text{carga}) \times (\text{revoluciones por unidad de tiempo})$

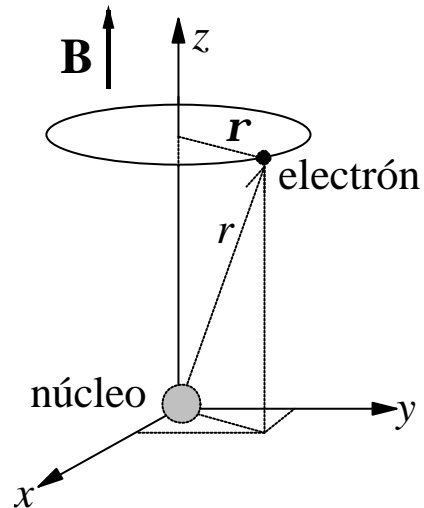
$$I = (Ze) \left(\frac{1}{2\pi} \frac{eB}{2m} \right) \quad [2.8]$$

El momento magnético de un bucle de corriente I y de área S viene dado por $\vec{m} = I \vec{S}$ y particularizando para nuestro caso donde conocemos I y el área del bucle es πr^2

$$\mathbf{m} = -\frac{Ze^2 B}{4m} \langle \mathbf{r}^2 \rangle \quad [2.9]$$

con $\langle \mathbf{r}^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle$.

El cuadrado medio de la distancia de los electrones al núcleo es $\langle r^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle$ y para una distribución de carga con simetría esférica $\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle \Rightarrow \langle r^2 \rangle = \frac{3}{2} \langle \mathbf{r}^2 \rangle$ y siendo N el número de átomos por unidad de volumen, la susceptibilidad magnética se deduce de [2.9]



$$\mathbf{c} = \frac{\mathbf{m}_0 N \mathbf{m}}{B} = -\frac{\mathbf{m}_0 N Z e^2}{6m} \langle \mathbf{r}^2 \rangle \quad [2.10]$$

dado que $\mathbf{c} \equiv M/H = \mathbf{m}_0 M/B_{ext}$. El cálculo de la susceptibilidad diamagnética de un átomo aislado se reduce por tanto al cálculo de $\langle r^2 \rangle$ para una distribución de electrones dentro del átomo que vendrá dado por la mecánica cuántica. El resultado de Langevin es una descripción aproximada de la contribución diamagnética en los sólidos y justifica la existencia de materiales con una susceptibilidad negativa e independiente de la temperatura acorde con los resultados experimentales.

2.2 Paramagnetismo

Vimos como las observaciones experimentales en materiales paramagnéticos mostraban que

Paramagnetismo $\chi > 0$, $|\chi| = 10^{-4}$ a T ambiente y $\chi = C/T$ donde C recibe el nombre de constante de Curie

En un átomo, los únicos electrones que pueden contribuir al momento magnético total del átomo son los que están en capas incompletas, generalmente electrones de valencia, dado que en las capas electrónicas completas el momento magnético orbital y de spin es cero. Como la mayoría de los átomos tienen capas incompletas, también tendrán momento magnético no nulo. Pero esto sólo es cierto para átomos libres, no para átomos dentro de una red cristalina, ligados entre sí por fuerzas de enlace. La razón es que la energía de canje de los electrones de átomos *vecinos* es normalmente mínima cuando sus spines están dispuestos de forma antiparalela y de ahí que el momento dipolar total de la molécula sea nulo.

En los cristales iónicos los electrones externos de un átomo son transferidos para completar la capa de su vecino, ambos iones tendrán capas electrónicas completas y tendremos un momento magnético nulo. Por tanto, el paramagnetismo sólo se dará en sólidos formados por átomos con capas incompletas, además de las ocupadas por electrones de valencia.

Existen cinco grupos de elementos donde ocurre esto

- grupo del Fe → capa $3d$ incompleta
- grupo del Pd → capa $4d$ incompleta
- lantánidos → capa $4f$ incompleta
- grupo del Pt → capa $5d$ incompleta
- actínidos → capa $5f$ incompleta

Además, los metales muestran también **paramagnetismo debido a los electrones de conducción**. Este paramagnetismo muestra la propiedad de que la susceptibilidad es prácticamente independiente de la temperatura. Los materiales empleados para aplicaciones prácticas están hechos de sales de hierro o de tierras raras.

Tabla 2.1 Configuración electrónica de los átomos

Configuración electrónica de los átomos*									
Z	Símbolo	Estado fundamental	Configuración fundamental	Energía de ionización (eV)	Z	Símbolo	Estado fundamental	Configuración fundamental	Energía de ionización (eV)
1	H	$1s$	$1s$	13.595	52	Te	$4d^{10}5s^25p^4$	$4d^{10}5s^25p^4$	9.01
2	He	$1s$	$1s^2$	24.581	53	I	$4d^{10}5s^25p^5$	$4d^{10}5s^25p^5$	10.454
3	Li	$2s$	$[He] 2s$	5.390	54	Xe	$4d^{10}5s^25p^6$	$4d^{10}5s^25p^6$	12.127
4	Be	$2s$	$2s^2$	9.320	55	Cs	$6s$	$6s$	3.893
5	B	$2p_{1/2}$	$2s^2 2p$	8.296	56	Ba	$6s$	$6s$	5.210
6	C	$2p_{3/2}$	$2s^2 2p^2$	11.256	57	La	$5d6s^2$	$5d6s^2$	5.61
7	N	$2p_{3/2}$	$2s^2 2p^3$	14.545	58	Ce	$4f^1 5d^1 6s^2$	$4f^1 5d^1 6s^2$	6.54
8	O	$2p_{3/2}$	$2s^2 2p^4$	13.614	59	Pr	$4f^2 6s^2$	$4f^2 6s^2$	5.48
9	F	$2p_{3/2}$	$2s^2 2p^5$	17.418	60	Nd	$4f^3 6s^2$	$4f^3 6s^2$	5.51
10	Ne	$2s$	$2s^2 2p^6$	21.559	61	Pm	$4f^4 6s^2$	$4f^4 6s^2$	5.6
11	Na	$3s$	$[Ne] 3s$	5.138	62	Sm	$4f^6 6s^2$	$4f^6 6s^2$	5.67
12	Mg	$3s$	$3s^2$	7.644	63	Eu	$4f^7 6s^2$	$4f^7 6s^2$	5.67
13	Al	$3p_{1/2}$	$3s^2 3p$	5.984	64	Gd	$4f^7 5d^1 6s^2$	$4f^7 5d^1 6s^2$	6.16
14	Si	$3p_{3/2}$	$3s^2 3p^2$	8.149	65	Tb	$4f^8 6s^2$	$4f^8 6s^2$	6.74
15	P	$3s$	$3s^2 3p^3$	10.484	66	Dy	$4f^9 6s^2$	$4f^9 6s^2$	6.82
16	S	$3p_{1/2}$	$3s^2 3p^4$	10.357	67	Ho	$4f^{10} 6s^2$	$4f^{10} 6s^2$	6.82
17	Cl	$3p_{3/2}$	$3s^2 3p^5$	13.01	68	Er	$4f^{11} 6s^2$	$4f^{11} 6s^2$	6.82
18	Ar	$3s$	$3s^2 3p^6$	15.755	69	Tm	$4f^{12} 6s^2$	$4f^{12} 6s^2$	6.82
19	K	$4s$	$[Ar] 4s$	4.139	70	Yb	$4f^{14} 6s^2$	$4f^{14} 6s^2$	6.22
20	Ca	$4s$	$4s^2$	6.111	71	Lu	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	6.15
21	Sc	$3d_{3/2}$	$3d^1 4s^2$	6.54	72	Hf	$4f^{14} 5d^2 6s^2$	$4f^{14} 5d^2 6s^2$	7.0
22	Ti	$3d_{3/2}$	$3d^2 4s^2$	6.83	73	Ta	$4f^{14} 5d^3 6s^2$	$4f^{14} 5d^3 6s^2$	7.88
23	V	$3d_{3/2}$	$3d^3 4s^2$	6.74	74	W	$4f^{14} 5d^4 6s^2$	$4f^{14} 5d^4 6s^2$	7.98
24	Cr	$3d_{5/2}$	$3d^5 4s^1$	6.764	75	Re	$4f^{14} 5d^5 6s^2$	$4f^{14} 5d^5 6s^2$	7.87
25	Mn	$3d_{5/2}$	$3d^5 4s^2$	7.432	76	Os	$4f^{14} 5d^6 6s^2$	$4f^{14} 5d^6 6s^2$	8.7
26	Fe	$3d_{5/2}$	$3d^6 4s^2$	7.87	77	Ir	$4f^{14} 5d^7 6s^2$	$4f^{14} 5d^7 6s^2$	9.2
27	Co	$3d_{5/2}$	$3d^7 4s^2$	7.86	78	Pt	$4f^{14} 5d^9 6s^1$	$4f^{14} 5d^9 6s^1$	8.88
28	Ni	$3d_{5/2}$	$3d^8 4s^2$	7.633	79	Au	$4f^{14} 5d^{10} 6s^1$	$4f^{14} 5d^{10} 6s^1$	9.22
29	Cu	$3d_{5/2}$	$3d^{10} 4s^1$	7.724	80	Hg	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2$	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2$	10.434
30	Zn	$3d_{5/2}$	$3d^{10} 4s^2$	9.391	81	Tl	$6s^2 6p$	$6s^2 6p$	6.106
31	Ga	$4p_{1/2}$	$3d^{10} 4s^2 4p$	6.00	82	Pb	$6s^2 6p^2$	$6s^2 6p^2$	7.415
32	Ge	$4p_{3/2}$	$3d^{10} 4s^2 4p^2$	7.88	83	Bi	$6s^2 6p^3$	$6s^2 6p^3$	7.287
33	As	$4s$	$3d^{10} 4s^2 4p^3$	9.81	84	Po	$6s^2 6p^4$	$6s^2 6p^4$	8.43
34	Se	$4p_{1/2}$	$3d^{10} 4s^2 4p^4$	9.75	85	At	$6s^2 6p^5$	$6s^2 6p^5$	10.745
35	Br	$4p_{3/2}$	$3d^{10} 4s^2 4p^5$	11.84	86	Rn	$6s^2 6p^6$	$6s^2 6p^6$	10.745
36	Kr	$4s$	$3d^{10} 4s^2 4p^6$	13.996	87	Fr	$7s$	$7s$	5.277
37	Rb	$5s$	$[Kr] 5s$	4.176	88	Ra	$7s^2$	$7s^2$	6.9
38	Sr	$5s$	$5s^2$	5.692	89	Ac	$6d^2 7s^2$	$6d^2 7s^2$	4.0
39	Y	$4d_{3/2}$	$4d^1 5s^2$	6.377	90	Th	$6d^2 7s^2$	$6d^2 7s^2$	4.0
40	Zr	$4d_{3/2}$	$4d^2 5s^2$	6.835	91	Pa	$5f^2 6d^2 7s^2$	$5f^2 6d^2 7s^2$	4.0
41	Nb	$4d_{3/2}$	$4d^3 5s^1$	7.10	92	U	$5f^3 6d^1 7s^2$	$5f^3 6d^1 7s^2$	4.0
42	Mo	$4d_{3/2}$	$4d^4 5s^1$	6.881	93	Np	$5f^4 6d^1 7s^2$	$5f^4 6d^1 7s^2$	4.0
43	Tc	$4d_{3/2}$	$4d^5 5s^1$	7.228	94	Pu	$5f^6 7s^2$	$5f^6 7s^2$	4.0
44	Ru	$4d_{3/2}$	$4d^6 5s^1$	7.365	95	Am	$5f^7 7s^2$	$5f^7 7s^2$	4.0
45	Rh	$4d_{3/2}$	$4d^7 5s^1$	7.461	96	Cm	$5f^7 6d^1 7s^2$	$5f^7 6d^1 7s^2$	4.0
46	Pd	$4d_{3/2}$	$4d^8 5s^1$	8.33	97	Bk	$5f^7 6d^2 7s^2$	$5f^7 6d^2 7s^2$	4.0
47	Ag	$4d_{3/2}$	$4d^{10} 5s^1$	7.574	98	Cf	$5f^8 6d^2 7s^2$	$5f^8 6d^2 7s^2$	4.0
48	Cd	$4d_{3/2}$	$4d^{10} 5s^2$	8.991	99	E	$5f^{10} 6d^2 7s^2$	$5f^{10} 6d^2 7s^2$	4.0
49	In	$5p_{1/2}$	$4d^{10} 5s^2 5p$	5.785	100	Fm	$5f^{11} 6d^2 7s^2$	$5f^{11} 6d^2 7s^2$	4.0
50	Sn	$5p_{3/2}$	$4d^{10} 5s^2 5p^2$	7.342	101	Mv			
51	Sb	$5s$	$4d^{10} 5s^2 5p^3$	8.639	102	No			
					103	Lw			
					104				

*Los símbolos químicos que aparecen entre corchetes indican las configuraciones equivalentes de los electrones restantes que ocupan capas llenas. Las configuraciones que se presentan entre paréntesis pueden tener cambios.

2.3 Teoría cuántica del paramagnetismo

Para la comprensión del comportamiento paramagnético se precisa un conocimiento y familiaridad con las interacciones y combinaciones de los momentos angulares orbital y de spin de los electrones en un átomo siendo necesario un rápido repaso de los **números cuánticos**.

La energía de los electrones está determinada principalmente por el número cuántico principal n (n es entero, $n = 1$ es el valor más bajo de energía). El momento angular orbital de un electrón está determinado por el número cuántico del momento angular orbital l que puede tomar valores enteros de 0 a $(n - 1)$. El momento angular \vec{L} de un electrón toma los valores permitidos dados por

$$|\vec{L}| = \sqrt{l(l+1)} \hbar \quad [2.11]$$

La orientación del momento magnético orbital en presencia de un campo magnético está cuantizada, y el número de orientaciones del momento magnético angular está determinado por el nº cuántico magnético m_l , también entero, que puede tomar valores $-l, \dots, 0, \dots, +l$ de tal modo que si $\vec{B} \parallel$ a la dirección z

$$L_z = m_l \hbar$$

El momento angular del electrón tiene un momento magnético orbital asociado a él. El momento magnético orbital del electrón, teniendo en cuenta que $\mu = \text{corriente} \times \text{área} = (-ev/2\pi r) \cdot \pi r^2$ y que $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$:

$$\vec{m}_L = -\frac{e}{2m_e} \vec{L}, \quad |\vec{m}_L| = m_B \sqrt{l(l+1)}, \quad m_{Lz} = -m_B m_l \quad [2.12]$$

con $m_B = e\hbar/2m_e$: Magnetón de Bohr \rightarrow unidad atómica del momento magnético.

Cada electrón tiene un momento angular de spin \vec{S} , de módulo $\hbar s$ y para el que sólo existen dos valores posibles de s : $\pm 1/2$ con un momento magnético de spin del electrón asociado igual a:

$$\vec{m}_s = -2 \frac{e}{2m} \vec{S}, \quad |\vec{m}_s| = 2m_B s, \quad m_{sz} = -2m_B s \quad [2.13]$$

El momento angular **total** de los electrones en un átomo, \vec{J} , es la suma de los momentos angulares combinados orbital \vec{L}_c y de spin \vec{S}_c . El módulo de \vec{J} viene dado por

$$|\vec{J}| = \sqrt{J(J+1)} \hbar \quad [2.14]$$

La orientación del momento angular total con respecto a un campo magnético (aplicado según el eje z) está también cuantizada y viene dada por

$$J_z = m_J \hbar \quad [2.15]$$

donde el n° cuántico magnético m_J puede tomar los valores $J, J-1, J-2, \dots, -J$, es decir $(2J+1)$ valores posibles. Por tanto el momento magnético total de un átomo es igual a:

$$\vec{m} = -\frac{ge}{2m} \vec{J} \quad |\vec{m}| = g m_B \sqrt{J(J+1)} \quad m_z = -g m_B m_J \quad [2.16]$$

$$\text{con } g = 1 + \frac{J(J+1) + S_c(S_c+1) - L_c(L_c+1)}{2J(J+1)} \quad [2.17]$$

g : factor de Landé o factor de descomposición espectral \rightarrow medida de las proporciones relativas de momento angular orbital y de spin.

Reglas de Hund: El estado fundamental de un átomo (estado de más baja energía) viene determinado por la combinación de los números cuánticos de los electrones individuales de la capa incompleta, de acuerdo con un conjunto de instrucciones denominadas reglas de Hund que proporcionan el n° cuántico compuesto J correspondiente al estado fundamental:

1. Los spines de los electrones se distribuyen de tal manera que exista el mayor número de spines paralelos sin que se viole el principio de Pauli. Haciendo $s = +1/2$ ó $-1/2$ se calcula $\sum s = S_c \rightarrow$ **momento angular de spin combinado**.
2. Los electrones con spines combinados según 1. se distribuyen entre los posibles valores de m_l de manera que $\sum m_l = L_c$ sea máxima. $L_c \rightarrow$ **momento angular orbital combinado**.
3. Los estados de un átomo, caracterizados por su **momento angular total J**, vienen dados por un número cuántico J que toma valores enteros desde $|L_c - S_c|$ hasta $|L_c + S_c|$. El estado fundamental viene dado por $J = |L_c - S_c|$ para una capa llena hasta menos de la mitad, y $J = |L_c + S_c|$ para una capa llena hasta más de la mitad.

Ejemplos:

Ion Ce^{3+} : configuración electrónica $4f^1 5s^2 p^6$ @ 1 único electrón f \mathbf{P} $l = 3, S = 1/2$.
 Capa no llena hasta la mitad \mathbf{P} $J = L_c - S_c = 5/2$ \mathbf{P} Estado fundamental: $^2F_{5/2}$ (F
 porque $L_c = 3$; exponente 2 @ multiplete = nº de valores permitidos de J según
 acoplamiento spin-órbita: $L_c + S_c, L_c + S_c - 1, L_c + S_c - 2, \dots, L_c - S_c$).

Ion Sm^{3+} : configuración electrónica $4f^5 5s^2 p^6$ @ 5 electrones f ($l = 3$) \mathbf{P}

m	3	2	1	0	-1	-2	-3
s	↑	↑	↑	↑	↑		

$L_c = 5, S_c = 5/2, J = L_c - S_c = 5/2$. Estado fundamental: $^6H_{5/2}$.

Partiendo de la ecuación [2.16] tenemos que el momento magnético de un átomo o ion en el espacio libre es

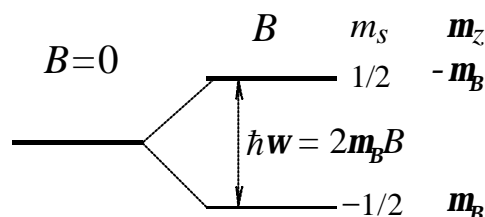
$$|\vec{m}| = g \mathbf{m}_B \sqrt{J(J+1)} \quad \vec{m}_z = -g \mathbf{m}_B m_J$$

La energía de interacción del momento magnético \vec{m} con un campo magnético externo \vec{B} aplicado es

$$U = -\vec{m} \cdot \vec{B} = m_J g \mathbf{m}_B B \quad [2.18]$$

donde el nº cuántico magnético m_J puede tomar los valores $J, J-1, J-2, \dots, -J$, es decir, en presencia de un campo magnético la energía de un átomo puede tomar $2J + 1$ valores, dependiendo de la orientación del momento magnético con respecto al campo.

Para un electrón con sólo momento angular de spin tenemos $m_J = \pm 1/2$ y $g = 2$
 $\Rightarrow U = \pm \mathbf{m}_B B$



En el estado de menor energía, el momento magnético es paralelo al campo. Si el sistema tiene sólo 2 niveles, sus poblaciones en equilibrio térmico son (estadística de Maxwell-Boltzmann)

$$\begin{aligned}\frac{N_1}{N} &= \frac{\exp(\mathbf{m}_B B / k_B T)}{\exp(\mathbf{m}_B B / k_B T) + \exp(-\mathbf{m}_B B / k_B T)} \\ \frac{N_2}{N} &= \frac{\exp(-\mathbf{m}_B B / k_B T)}{\exp(\mathbf{m}_B B / k_B T) + \exp(-\mathbf{m}_B B / k_B T)}\end{aligned}\quad [2.19]$$

con N_1, N_2 : poblaciones de nivel inferior y superior, respectivamente, y
 $N = N_1 + N_2$: nº total de átomos por unidad de volumen.

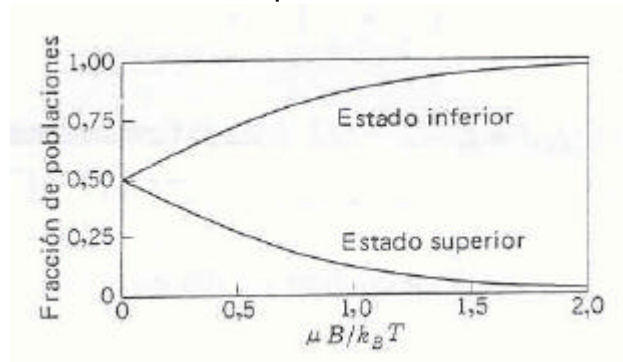


Figura 2.1. Poblaciones relativas de un sistema de dos niveles de spin en equilibrio térmico a temperatura T en un campo magnético B .

La proyección del momento magnético del estado superior sobre la dirección del campo es $-\mathbf{m}_B$ y la del estado inferior \mathbf{m}_B . La imanación resultante M para N átomos por unidad de volumen es igual a

$$M = (N_1 - N_2)\mathbf{m}_B = N\mathbf{m}_B \cdot \frac{\exp(x) - \exp(-x)}{\exp(x) + \exp(-x)} = N\mathbf{m}_B \tanh x \quad [2.20]$$

con $x \propto \mathbf{m}_B B / k_B T$.

Para $x \ll 1$, $\tanh x \cong x \Rightarrow$

$$M \cong N\mathbf{m}_B (\mathbf{m}_B B / k_B T) \quad [2.21]$$

Un átomo con momento angular de nº cuántico J posee, en presencia de un campo magnético, $2J + 1$ niveles de energía equidistantes y separados $g\mathbf{m}_B B$, debidos a las $2J + 1$ orientaciones permitidas de \vec{J} con respecto al campo \vec{B} , que vienen dadas por el nº cuántico m_J . La imanación para un conjunto de N átomos por

unidad de volumen, calculada como la suma de las proyecciones del momento magnético en la dirección del campo aplicado, viene dada por

$$M = Ng\mathbf{m}_B \cdot \frac{\sum_{-J}^J -J \exp(-g\mathbf{m}_B JB / k_B T)}{\sum_{-J}^J \exp(-g\mathbf{m}_B JB / k_B T)} \quad [2.22]$$

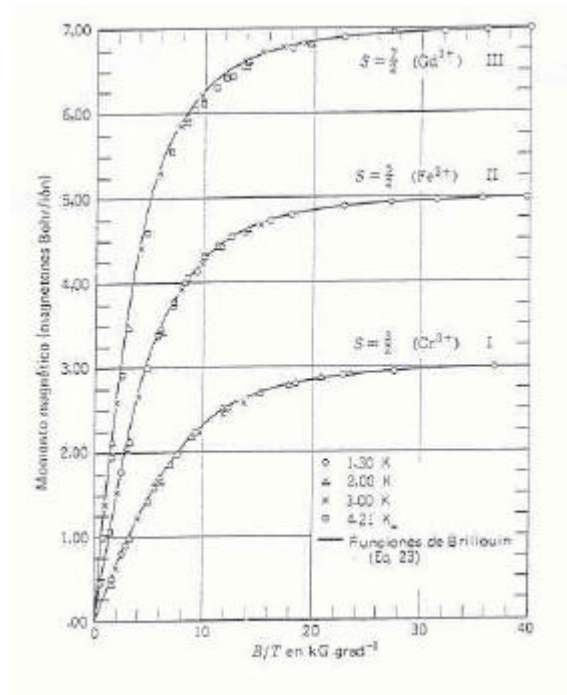


Figura 2.2. Momento magnético en función de B/T para muestras de (I) alumbre crómico potásico, (II) alumbre amónico férrico y (III) sulfato de gadolinio octahidratado.

Para $x \ll 1$ $g\mathbf{m}_B B / k_B T \ll 1$ (se cumple salvo a temperaturas muy bajas) se tiene

$$M \approx Ng\mathbf{m}_B \cdot \frac{\sum_{-J}^J -J (1 - Jx)}{\sum_{-J}^J (1 - Jx)} = Ng\mathbf{m}_B \cdot \frac{\sum_{-J}^J -J + x \sum_{-J}^J J^2}{2J + 1 + x \sum_{-J}^J -J}$$

$$\sum_{-J}^J -J = 0 \quad \text{y} \quad \sum_{-J}^J J^2 = \frac{J(J+1)(2J+1)}{3} \Rightarrow$$

$$M \approx Ng\mathbf{m}_B \cdot \frac{g\mathbf{m}_B BJ(J+1)}{3k_B T} \quad [2.23]$$

La susceptibilidad es igual a

$$C = \frac{m_0 M}{B} \cong \frac{\overbrace{m_0 N J(J+1) g^2}^{p^2} m_B^2}{3k_B T} = \frac{m_0 N p^2 m_B^2}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad [2.24]$$

con **nº efectivo de magnetones de Bohr:** $p \equiv g[J(J+1)]^{1/2} \quad [2.25]$

y **constante de Curie:** $C \equiv \frac{m_0 N p^2 m_B^2}{3k_B} \quad [2.26]$

De esta forma la ley empírica de Curie queda demostrada.

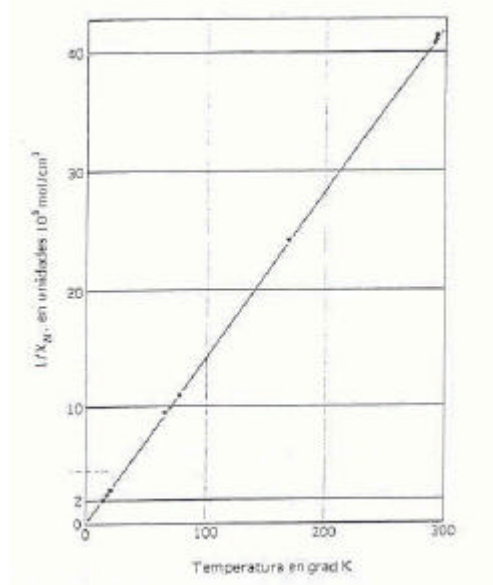


Figura 2.3. $1/c$ en función de T para la sal de gadolinio $Gd(C_2H_5SO_4)_3 \cdot 9H_2O$

Iones de tierras raras. Los iones de elementos de tierras raras poseen unas propiedades magnéticas fascinantes, en las que se observa una variación sistemática. Las propiedades químicas de los iones trivalentes son análogas, ya que las capas electrónicas externas son idénticas: $5s^2 5p^6$ (configuración del Xe neutro). En el lantano, la capa $4f$ está vacía. El cerio contiene 1 electrón en la capa $4f$. El nº de electrones $4f$ va aumentando progresivamente hasta el yterbio (configuración $4f^{13}$), llenándose la capa $4f$ con el lutecio ($4f^{14}$). Los radios de los iones trivalentes disminuyen regularmente: desde 1,1 Å para el Ce^{3+} hasta 0,94 Å para el Yb^{3+} . Las diferencias en el comportamiento magnético de estos elementos se deben a diferencias en el nº de electrones $4f$, que se encuentran aprisionados en una capa interna de radio $\sim 0,3$ Å. Incluso en los metales, esta capa interna permanece intacta.

Tabla 2.2. N° efectivo de magnetones, p , para iones trivalentes del grupo de los lantánidos, a temperatura ambiente.

Ion	Configuración	Estado fundamental	p (calc) = $g[J(J+1)]^{1/2}$	p (exp) (aprox.)
Ce ³⁺	$4f^1 5s^2 p^6$	$^5F_{5/2}$	2,54	2,4
Pr ³⁺	$4f^2 5s^2 p^6$	3H_4	3,58	3,5
Nd ³⁺	$4f^3 5s^2 p^6$	$^4I_{9/2}$	3,62	3,5
Pm ³⁺	$4f^4 5s^2 p^6$	5I_4	2,68	-
Sm ³⁺	$4f^5 5s^2 p^6$	$^6H_{5/2}$	0,84	1,5
Eu ³⁺	$4f^6 5s^2 p^6$	7F_0	0	3,4
Gd ³⁺	$4f^7 5s^2 p^6$	$^8S_{7/2}$	7,94	8,0
Tb ³⁺	$4f^8 5s^2 p^6$	7F_6	9,72	9,5
Dy ³⁺	$4f^9 5s^2 p^6$	$^6H_{15/2}$	10,63	10,6
Ho ³⁺	$4f^{10} 5s^2 p^6$	5I_8	10,60	10,4
Er ³⁺	$4f^{11} 5s^2 p^6$	$^4I_{15/2}$	9,59	9,5
Tm ³⁺	$4f^{12} 5s^2 p^6$	3H_6	7,57	7,3
Yb ³⁺	$4f^{13} 5s^2 p^6$	$^2F_{7/2}$	4,54	4,5

La discusión precedente del paramagnetismo es válida para átomos con un estado fundamental $(2J + 1)$ veces degenerado. La degeneración desaparece en presencia de un campo magnético. Se desprecia la influencia de los estados de multiplete de energía más alta; esta suposición es válida para muchos iones de tierras raras tal y como se muestra en la tabla 2.2 donde el $p(\text{calc})$ está determinado a partir de g (Ec. [2.17]) y J para el estado fundamental. Las discrepancias entre $p(\text{calc})$ y $p(\text{exp})$ en la tabla de tierras raras (Eu³⁺, Sm³⁺) son debidas a la influencia de los estados superiores del multiplete $L - S$, ya que la diferencia de energía entre el estado fundamental y los estados sucesivos de multiplete no es muy grande comparada con $k_B T$.

Iones del grupo de hierro. Para los iones del grupo del Fe no hay buena concordancia entre $p(\text{calc})$ según [2.25] y $p(\text{exp})$. Se observa una concordancia mejor tomando $p(\text{calc}) = g[S(S+1)]^{1/2}$. El motivo de esta discrepancia es que el estado fundamental de los iones del grupo de Fe es muy distinto si están dentro de un cristal que si son iones libres, ya que la capa electrónica parcialmente llena es la capa más externa ($3d$). Esto provoca que la influencia del campo eléctrico de los iones vecinos, sean o no paramagnéticos, pues están eléctricamente cargados y dan lugar a un campo eléctrico en las proximidades del ion paramagnético, sea determinante. Este campo eléctrico se denomina campo cristalino. En los iones del grupo de Fe la interacción es tan fuerte que se rompe en gran parte el acoplamiento spin-órbita y se

destruye la degeneración del momento angular L . Esto implica que en el estado fundamental el valor medio de \vec{L} sea cero denominándose este hecho bloqueo del momento angular orbital. Por tanto cuando el ion está en el cristal no existe momento magnético orbital, los e^- viajan alrededor del núcleo con la misma frecuencia en cada sentido. Sin embargo, el campo cristalino apenas interacciona con el spin y se mantiene el momento magnético de spin. Esto implica que al calcular la susceptibilidad de iones del grupo de Fe, se utiliza la ecuación [2.24] reemplazando el n° cuántico J por el de la componente de spin S apareciendo entonces una buena concordancia entre valores teóricos y experimentales. En los iones del grupo de tierras raras la capa electrónica parcialmente llena ($4f$) no es la capa más externa y existe apantallamiento parcial por el campo cristalino de las subcapas $5s$ y $5p$ no apareciendo este fenómeno.

Tabla 2.3. N° efectivo de magnetones, p , para iones del grupo del hierro, a temperatura ambiente.

Ion	Confi- guración	Estado fundam.	p (calc) = $g[J(J+1)]^{1/2}$	p (calc) = $g[S(S+1)]^{1/2}$	p (exp)
Ti ³⁺ , V ⁴⁺	$3d^1$	$^2D_{3/2}$	1,5	1,73	1,8
V ³⁺	$3d^2$	3F_2	1,63	2,83	2,8
Cr ³⁺ , V ²⁺	$3d^3$	$^5F_{3/2}$	0,77	3,87	3,8
Mn ³⁺ , Cr ²⁺	$3d^4$	5D_0	0	4,90	4,9
Fe ³⁺ , Mn ²⁺	$3d^5$	$^6S_{5/2}$	5,92	5,92	5,9
Fe ²⁺	$3d^6$	5D_4	6,7	4,90	5,4
Co ²⁺	$3d^7$	$^4F_{9/2}$	6,63	3,87	4,8
Ni ²⁺	$3d^8$	3F_4	5,59	2,83	3,2
Cu ²⁺	$3d^9$	$^2D_{15/2}$	3,55	1,73	1,9

Paramagnetismo nuclear. Los momentos magnéticos de los núcleos son inferiores al del electrón en un factor $m_e/m_p \sim 10^{-3}$. Esto implica que la susceptibilidad paramagnética de un sistema paramagnético nuclear será, para el mismo n° de partículas y dado que χ depende de μ_B^2 , inferior en un factor $\sim 10^{-6}$ el de un sistema paramagnético electrónico.

2.3.1 Resonancia paramagnética electrónica

Una de las técnicas más importantes para investigar los estados de energía de los iones magnéticos en los cristales es la resonancia paramagnética electrónica ó resonancia de spin electrónico. Consideremos el caso de un ión paramagnético sometido a un campo magnético externo B_0 y por tanto con un desdoblamiento en $2J+1$ niveles energéticos separados entre sí por una energía $g\mu_B B_0$. Si ahora, y utilizando el sistema experimental esquematizado en la figura 2.4.a, sometemos a la muestra a un campo de radiofrecuencias de frecuencia angular ω tal que el cuanto de energía $\hbar\omega$ sea exactamente igual a $g\mu_B B_0$ entonces se inducirán transiciones entre los estados que pueden resultar en una absorción neta de energía r.f. tal y como se muestra en la figura 2.4.b. Obviamente, y puesto que $\hbar\omega = g\mu_B B_0$ podemos deducir de este tipo de experimentos el valor efectivo de g .

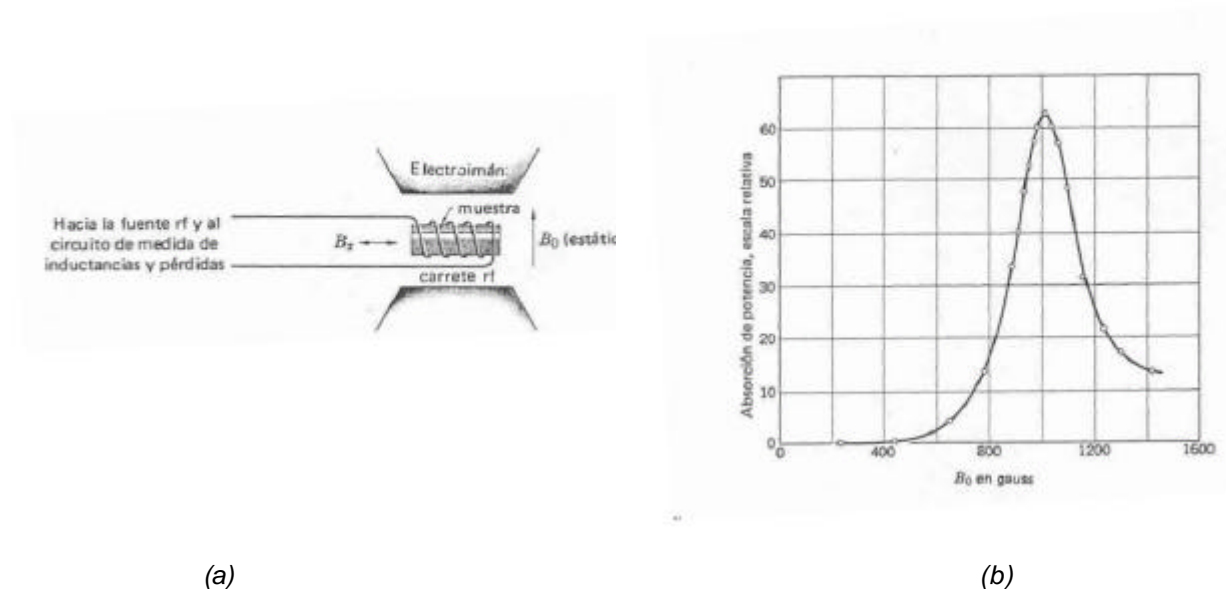


Figura 2.4.a) Esquema del sistema experimental para las medidas de resonancia paramagnética, b) absorción en la resonancia paramagnética en el $MnSO_4$.

Para que la resonancia exista y se de una absorción neta de energía es necesario, además de que el cuanto energético se ajuste a la energía de separación entre niveles, que el estado energético inferior esté mas poblado que el superior, condición que se consigue enfriando la muestra a temperaturas del nitrógeno ó helio líquido. Un hecho que simplifica la interpretación de este tipo de experimentos es que las transiciones energéticas entre niveles solo se dan si el cambio en el número cuántico magnético m_J es de ± 1 .

2.3.2 Resonancia magnética nuclear

De forma análoga a un sistema de electrones, un conjunto de núcleos atómicos con un número impar de protones y/o neutrones será magnéticamente activo al presentar spin. En ausencia de campo magnético, los spins nucleares se orientan al azar. Sin embargo cuando una muestra se coloca en un campo magnético los núcleos con spin se orientarán con el campo en un proceso análogo al ya explicado para un sistema de electrones. Este hecho da lugar a una nueva técnica de análisis de materiales denominada resonancia magnética nuclear (RMN).

Consideremos un núcleo de momento magnético \vec{m} y momento angular $\hbar\vec{I}$ relacionados por la ecuación

$$\vec{m} = g\hbar\vec{I} \quad [2.27]$$

donde g recibe el nombre de relación giromagnética. La tabla 2.4 muestra, para algunos de los núcleos rutinariamente utilizados en RMN, el momento angular y la razón giromagnética

Tabla 2.4. Núcleos magnéticos habitualmente utilizados en RMN

Núcleo	Protones	Neutrones	Spin	g (MHz/T)
^1H	1	0	1/2	42,58
^2H	1	1	1	6,54
^{31}P	1	0	1/2	17,25
^{23}Na	1	2	3/2	11,27
^{14}N	1	1	1	3,08
^{13}C	0	1	1/2	10,71
^{19}F	1	0	1/2	40,08

Bajo un campo magnético externo aplicado la energía de interacción entre núcleo magnético y campo vendrá dada por

$$U = -\vec{m} \cdot \vec{B} = m_I g \hbar B \quad [2.28]$$

donde el n° cuántico magnético m_I puede tomar los valores $I, I-1, I-2, \dots, -I$. En presencia de un campo magnético la energía de un núcleo magnético puede tomar $2I$

+ 1 valores, dependiendo de la orientación del momento magnético nuclear con respecto al campo. La diferencia de energía entre niveles será igual a

$$\Delta E = \hbar g \mathcal{B} \quad [2.29]$$

En un proceso de absorción de resonancia magnética nuclear, como el explicado anteriormente en electrones, la condición de absorción vendrá dada por la ecuación

$$\omega_0 = g \mathcal{B} \quad [2.30]$$

y analizando las frecuencias de resonancia ω_0 que aparecen en el material podremos averiguar que núcleos están presentes. Esta técnica analítica se denomina resonancia magnética nuclear y encuentra amplios campos de aplicación en química analítica y medicina. La figura 2.5 a) muestra las partes básicas de un espectrómetro RMN: un imán superconductor que produce un campo magnético preciso, un transmisor de radiofrecuencias, capaz de emitir frecuencias precisas, un detector para medir la absorción de energía de radiofrecuencia de la muestra y un ordenador para realizar las gráficas que constituyen el espectro de RMN. El campo magnético se mantiene constante mientras un breve pulso de radiación rf excita a todos los núcleos simultáneamente. Como el corto pulso de radiofrecuencia cubre un amplio rango de frecuencias los núcleos individualmente absorben la radiación de frecuencia necesaria para entrar en resonancia, cambiar de estado de espín. A medida que dichos núcleos vuelven a su posición inicial emiten una radiación de frecuencia igual a la diferencia de energía entre estados de espín. El ordenador recoge la intensidad respecto al tiempo y convierte dichos datos en intensidad respecto a frecuencia.

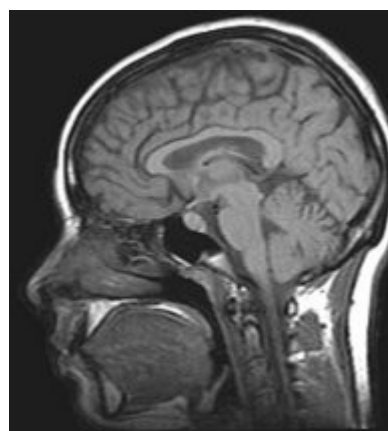
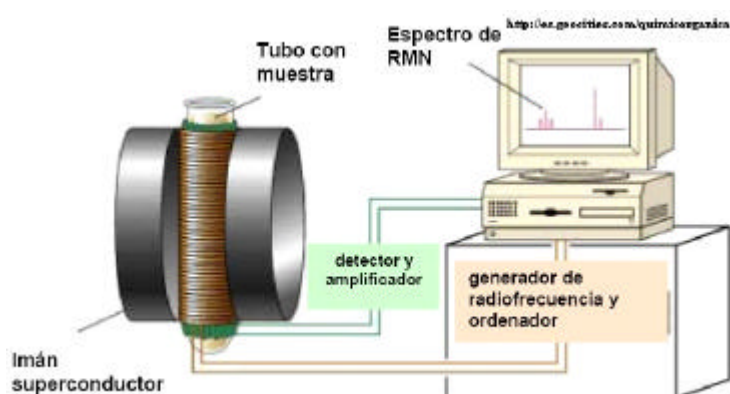


Figura 2.5.a) Espectrómetro RMN y b) imagen RMN de una craneo humano

2.4 Susceptibilidad paramagnética de los electrones de conducción

Se observa experimentalmente como todos los metales muestran un efecto paramagnético débil e independiente de la temperatura tal y como se muestra en la figura 2.6. La teoría clásica de electrones libres es incapaz de aportar una explicación satisfactoria de la susceptibilidad paramagnética de los electrones de conducción. Como cada electrón tiene un momento magnético asociado de un magnetón de Bohr, m_B , podría pensarse que la contribución de los electrones de conducción a la susceptibilidad paramagnética sería del tipo *Curie* :

$$M = \frac{Nm_B^2}{k_B T} B \quad [2.31]$$

en contra de la observación experimental de que la imanación es independiente de la temperatura en la mayoría de los metales.

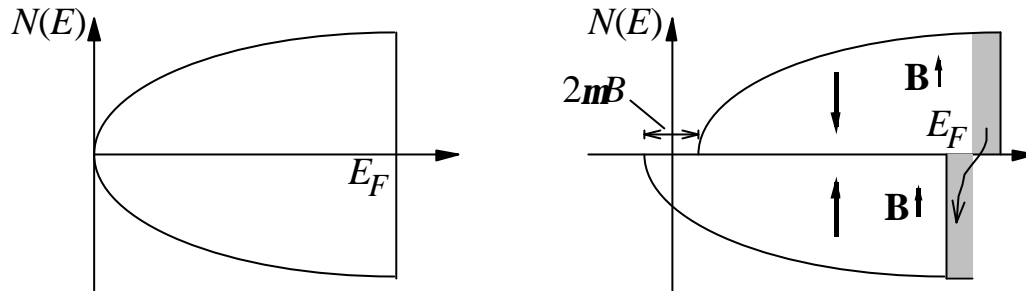
Pauli demostró que la aplicación de la estadística de Fermi-Dirac aporta a la teoría las correcciones necesarias. Abordemos en primer lugar una explicación cualitativa.

Según la ecuación [2.21], la probabilidad de que un electrón de conducción se oriente con su spin paralelo a B excede en $\sim m_B B / k_B T$ a que lo haga en la orientación antiparalela. Para N electrones de conducción por unidad de volumen, el momento magnético total es $\sim Nm_B^2 B / k_B T$ y coincide con la teoría clásica. Sin embargo, muchos electrones de conducción tienen una probabilidad nula de orientarse al aplicar un campo, ya que muchos orbitales de spin paralelo están ocupados. Sólo los electrones dentro de un dominio $\sim k_B T$ alrededor del nivel de Fermi tendrán la posibilidad de ser orientados con el campo. Por tanto sólo la fracción T/T_F del nº total de electrones contribuye a la susceptibilidad

$$M \approx \frac{Nm_B^2 B}{k_B T} \cdot \frac{T}{T_F} = \frac{Nm_B^2}{k_B T_F} B \quad [2.32]$$

dando lugar a una imanación independiente de la temperatura y del orden de magnitud observado experimentalmente.

Calculamos la susceptibilidad paramagnética de un gas de electrones libres para $T \ll T_F$:



Concentración de electrones con momentos magnéticos \parallel a \vec{B} :

$$\begin{aligned}
 N_+ &= \frac{1}{2} \int_{-m_B B}^{E_F} f(E) D(E + m_B B) dE \\
 &\cong \frac{1}{2} \int_0^{E_F} f(E) D(E) dE + \frac{1}{2} m_B B D(E_F)
 \end{aligned}
 \quad [2.33]$$

con $f(E)$: distribución de Fermi-Dirac, y
 $\frac{1}{2}D(E + m_B B)$: densidad de estados de una orientación de spin

Esta expresión es válida para $k_B T \ll E_F$.

Concentración de electrones con momentos magnéticos antiparalelos a \vec{B} :

$$\begin{aligned}
 N_- &= \frac{1}{2} \int_{m_B B}^{E_F} f(E) D(E - m_B B) dE \\
 &\cong \frac{1}{2} \int_0^{E_F} f(E) D(E) dE - \frac{1}{2} m_B B D(E_F)
 \end{aligned}
 \quad [2.34]$$

Con lo que la imanación es igual a

$$M = m_B (N_+ - N_-) \quad [2.35]$$

$$\Rightarrow M \cong m_B^2 D(E_F) B = \frac{3N m_B^2}{2k_B T_F} B \quad [2.36]$$

conocida como **imanación de spin de Pauli** de los electrones de conducción

con $D(E_F) = 3N/2E_F = 3N/2k_B T_F$.

Al calcular [2.36] se ha supuesto que el movimiento espacial de los electrones no está afectado por el campo magnético. Sin embargo, las funciones de onda son modificadas por el campo magnético y los electrones libres crean un momento diamagnético igual a $-\frac{1}{3}$ del momento paramagnético (según Landau). Por tanto, la imanación total de un gas de electrones libres es igual a

$$M = \frac{Nm_B^2}{k_B T_F} B \quad \text{y} \quad c = \frac{Nm_0 m_B^2}{k_B T_F} \quad [2.37]$$

Al comparar esta fórmula con los resultados experimentales hay que tener en cuenta

- el magnetismo de los iones
- los efectos de la banda \Rightarrow aumento de la susceptibilidad
- la interacción electrón-electrón

La susceptibilidad magnética de los metales de transición (con capas electrónicas incompletas) es bastante más elevada que para los metales alcalinos. Esto hace suponer que la densidad de estados en la ecuación [2.36] es anormalmente elevada en los metales de transición, lo cual se deduce efectivamente a partir de la teoría de bandas.

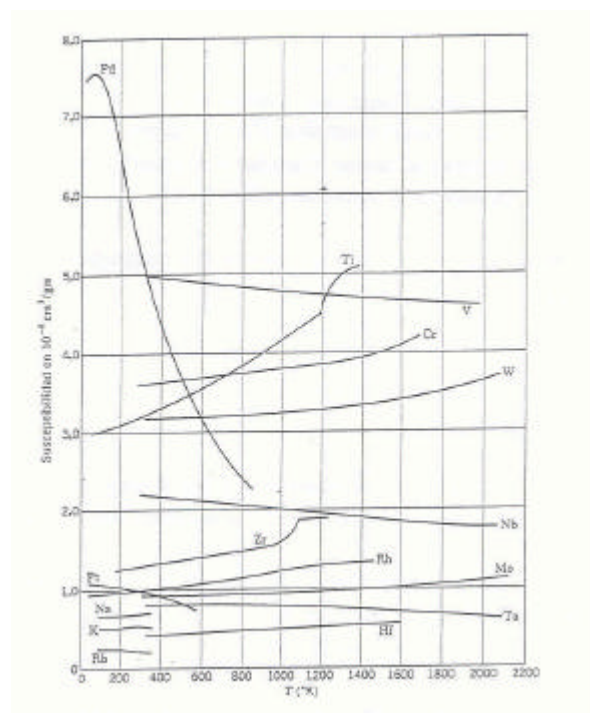


Figura 2.6. Dependencia con la temperatura de la susceptibilidad magnética de los metales

2.5 Enfriamiento por desimanación adiabática

El proceso de enfriamiento por desimanación adiabática fue el método por el que se consiguió por primera vez alcanzar temperaturas muy por debajo de 1K ($< 10^{-3}$ K). El fundamento de este proceso reside en que a temperatura constante, la entropía de un sistema de momentos magnéticos disminuye al aplicar un campo magnético; dado que en un campo magnético los momentos se alinean parcialmente (están parcialmente ordenados) la entropía disminuye. También disminuye la entropía si la temperatura disminuye y esta es la clave del asunto.

Si se consigue suprimir el campo magnético sin que cambie la entropía del sistema de los spins, proceso denominado desimanación adiabática, el orden de éstos corresponde a una temperatura inferior que la correspondiente al mismo grado de orden en presencia del campo. Cuando se desimana la muestra adiabáticamente, la entropía comunicada al sistema de spins sólo puede proceder de la red (vibraciones de la red) y esto implica un descenso de la temperatura. Pero la situación inicial para la desimanación adiabática debe ser tal que la entropía de la red sea pequeña en comparación con la entropía del sistema de spins, es decir, las temperaturas iniciales deben ser bajas.

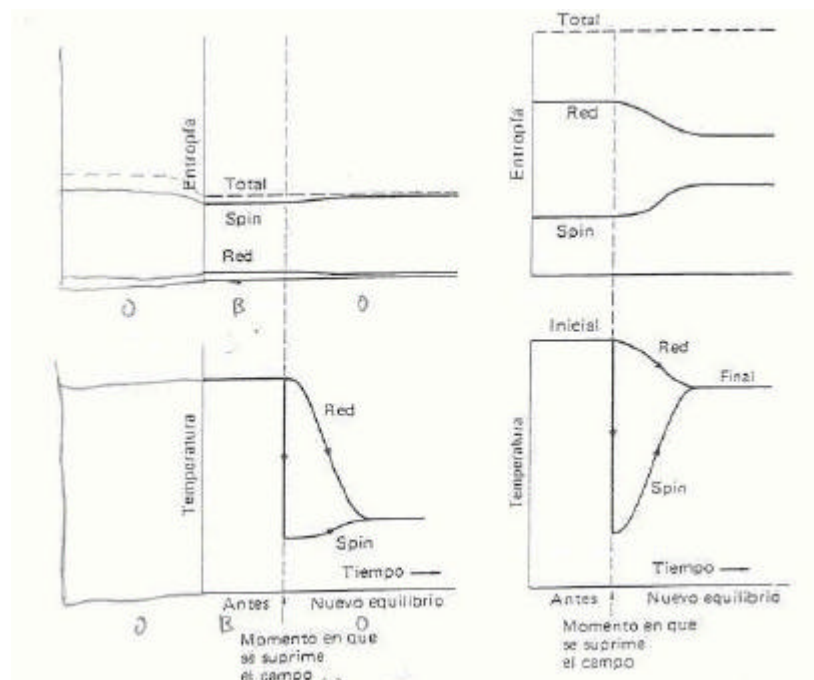


Figura 2.7. Desimanación adiabática de una muestra. Al aplicar B , la entropía del sistema de espines se reduce disminuyendo la entropía total del sistema. Al desimanar adiabáticamente manteniendo la entropía total constante, la entropía de red debe disminuir bajando la temperatura del sistema

Calcularemos la entropía de los spins de un sistema de N spins, cada uno con spin S , a temperatura suficientemente alta como para que el sistema de spins esté totalmente desordenado, es decir, la temperatura T muy superior a la temperatura Δ que equivaldría a la energía de interacción ($\Delta E_{int} \equiv k_B \Delta$) que tiende a dar una orientación preferencial a los spins.

La entropía S de un sistema viene dado por

$$S = k_B \ln G \quad [2.38]$$

donde G es el número de maneras de disponer N spins en $2S + 1$ estados. Si T es suficientemente alta como para que los $2S + 1$ estados de cada ion estén aproximadamente igual poblados, tenemos

$$G = (2S + 1)^N \quad [2.39]$$

y

$$S = Nk_B \ln (2S + 1) \quad [2.40]$$

Esta entropía es la que reduce un campo magnético al separar las energías de los $2S + 1$ estados, ganando población los niveles más bajos.

La siguiente gráfica muestra un ejemplo de etapas sucesivas de enfriamiento en un sistema de spin $1/2$ mediante desimanación adiabática

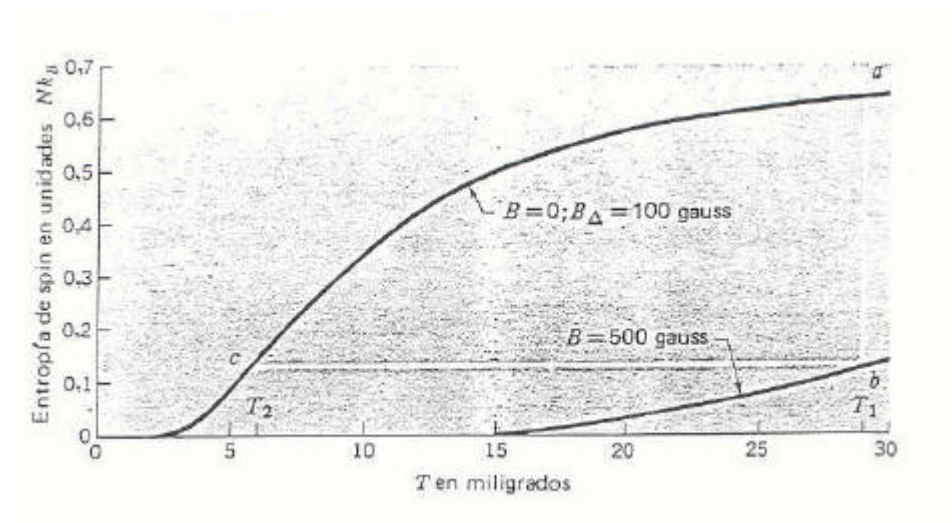


Figura 2.8. Entropía para un sistema de spin $1/2$ en función de la temperatura con un campo magnético interno $B_D = 0,01 T$.

El campo se aplica a la temperatura T_1 con la muestra en equilibrio térmico con su entorno produciéndose una reducción isotérmica de la entropía ab . Se aísla térmicamente la muestra ($\Delta S = 0$) y se corta el campo dando lugar a que la temperatura de la muestra disminuye según la isoentrópica bc alcanzando temperatura T_2 . El contacto térmico a T_1 se realiza con He gaseoso. La ruptura del contacto térmico se realiza evacuando el gas y alcanzando un vacío para conseguir la desimanación adiabática.

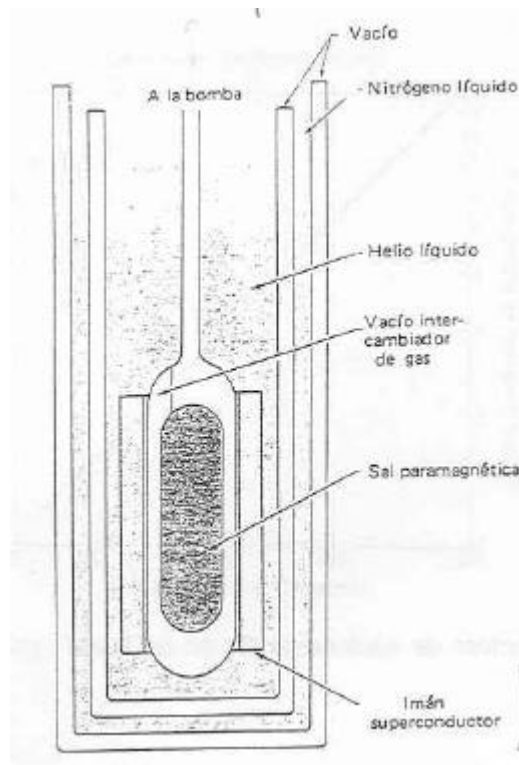


Figura 2.9. Aparato para enfriamiento magnético

Desimanación nuclear. El grado de ocupación de los niveles magnéticos más bajos es función sólo de $m_B B / k_B T$, es decir de B/T . La entropía del sistema de spins es sólo función del grado de ocupación que también es función sólo de B/T . Si designamos B_Δ el campo efectivo correspondiente a la interacción de los momentos magnéticos entre sí, tenemos que, como $B/T_1 = B_\Delta/T_2$, la temperatura final T_2 que puede alcanzarse por desimanación adiabática viene dada por

$$T_2 = T_1(B_\Delta/B) \quad [2.41]$$

con B : campo inicial

T_1 : temperatura de partida

Los momentos magnéticos de los núcleos son mucho más pequeños que los momentos magnéticos electrónicos provocando que las interacciones magnéticas nucleares sean mucho más débiles. Por tanto es previsible que la temperatura obtenida con una muestra con paramagnetismo nuclear sea aproximadamente 100 veces menor que con una muestra con paramagnetismo electrónico. La temperatura de partida T_1 en un experimento de desimanación de spin nuclear deberá ser menor que en la desimanación de spin electrónico. Si se comienza con $B = 5 \text{ T}$ y $T_1 = 0,01 \text{ K}$ tenemos que $m_B B / k_B T \approx 0,5$ y la disminución de la entropía sobrepasa el 10% de la entropía máxima de spin. Esto es suficiente para dominar la influencia de la red y se puede estimar, según la ecuación [2.41], una temperatura final $T_2 \approx 10^{-7} \text{ K}$.

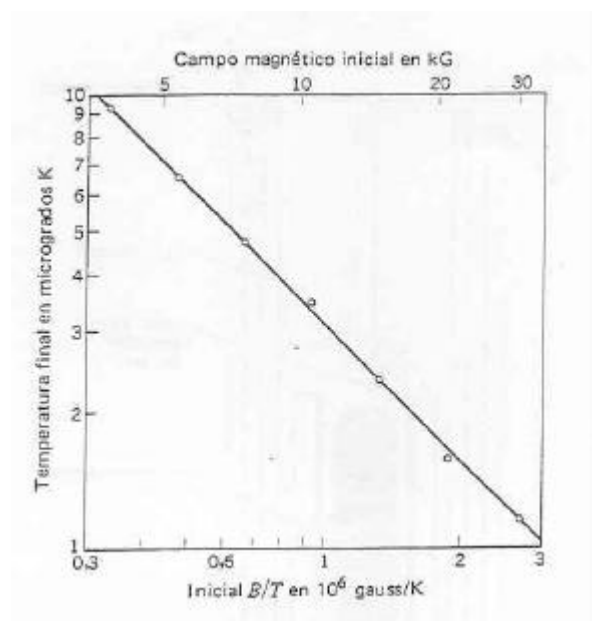


Figura 2.10. Desimanación nuclear de núcleos de Cu en un metal partiendo de 0,012 K y campos diversos.

Problemas

1. Considérese un gas monoatómico paramagnético, cuyas moléculas tienen cada una un momento magnético permanente m . Considérese además que cuando se aplica un campo magnético B son posibles todas las orientaciones del momento con respecto al campo. Calcular la imanación, tanto en el caso general como cuando se impone la condición $(mB/k_B T) \ll 1$.
2. Sea una sustancia paramagnética en presencia de un campo magnético B presentando un desdoblamiento en dos niveles energéticos separados por una energía $k_B \Delta = g m_B B$ entre el superior y el inferior.
 - a) Calcular la contribución magnética a la capacidad calorífica del sistema.
 - b) Hallar la capacidad calorífica para los límites $T \ll \Delta$ y $T \gg \Delta$, y representar gráficamente la capacidad calorífica en función de la temperatura.
3. Calcular la susceptibilidad magnética a 300 K para una sal que contiene 1 mol de iones Cr^{2+} por 100 cm^3 de sal. El Cr^{2+} tiene 4 electrones en la capa $3d$.
4. El ion Dy^{3+} tiene 9 electrones en la capa $4f$. ¿Cuales son los valores L , S y J del estado fundamental? Calcular la susceptibilidad a 4 K de una sal que contiene 1 mol de iones Dy^{3+} por 100 cm^3 de sal.
5. Calcular para el ión Nd^{2+} su momento magnético y la población del tercer nivel energético al aplicar un campo magnético de 1 T. Calcular la imanación de una sal que contiene 10^{27} Nd^{2+} iones/ m^3 a 300 K y 10 K para $B = 1 \text{ T}$.
6. Se aplica un campo magnético a una sal que contiene iones Cu^{2+} . El Cu^{2+} tiene 9 electrones en la capa $3d$. ¿Qué campo magnético se debe aplicar a una sal que contiene Cu^{2+} a 1 K para que el 99% de los iones se encuentre en el estado de energía más bajo?
7. En un experimento de RMN bajo una inducción magnética de $B = 7 \text{ T}$, se detectan picos de absorción a 74,77 MHz, 21,56 MHz y 298,06 MHz. ¿Qué núcleos magnéticos están presentes en la muestra?
8. La susceptibilidad de una sal paramagnética puede utilizarse como un termómetro para medir temperaturas muy bajas. Una sal de Ni diluida que va a ser

utilizada como termómetro contiene 10^{27} Ni^{2+} iones/ m^3 . Un arrollamiento primario y otro secundario se colocan de manera ajustada alrededor del cristal. La inversión de la corriente en el circuito primario induce una f.e.m. V a través de las terminales secundarias. Estimar la razón entre los valores de V producidos si se invierte la misma corriente, primero a 0,1 K y luego a 1 K. El Ni^{2+} tiene 8 electrones en la capa $3d$.

9. Estímese la susceptibilidad magnética debida al paramagnetismo de Pauli en el magnesio. Considérese el magnesio como un metal de electrones libres con energía de Fermi $E_F = 7,13$ eV.

10. Calcular la susceptibilidad paramagnética para el Ca metálico.