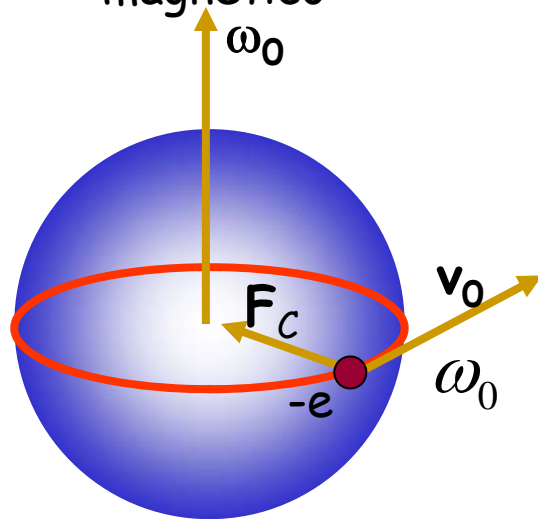


# Diamagnetismo y paramagnetismo

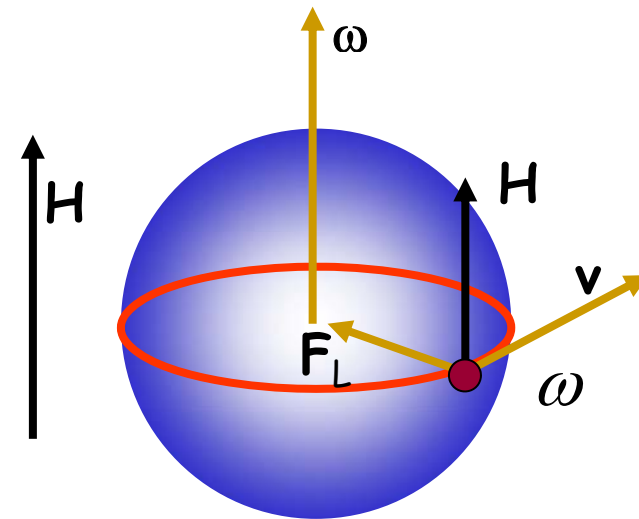
# Diamagnetismo - enfoque clásico

En ausencia de campo magnético



$$F_C = F_e = eE(r)$$

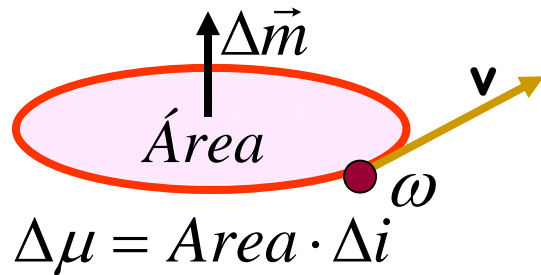
En presencia de campo magnético



$$\vec{F}_L = -e\vec{v} \times \vec{B} \Rightarrow F_L = -\mu_0 evH$$

# Diamagnetismo - enfoque clásico

Frecuencia  $\omega$ , período  $2\pi/\omega$

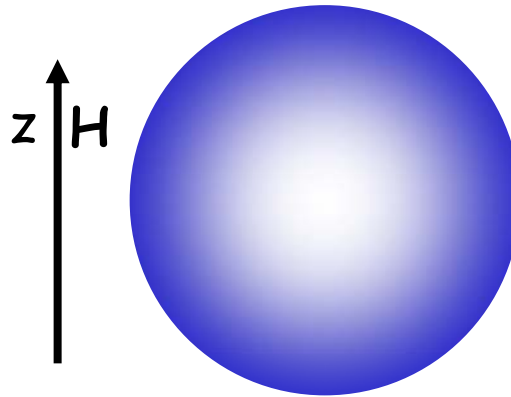


$$\Delta \chi = \frac{\Delta M}{H} = N \frac{\Delta \mu}{H}$$

$$\chi_{dia} = -\frac{N\mu_0 e^2}{6m} \sum_i \overline{r_i^2}$$

Diamagnetismo de Langevin

# Diamagnetismo - enfoque cuántico



momento angular

$$\chi = \partial M / \partial H = -\frac{eN\hbar}{2m} g \sum_{i=1}^Z \partial \langle j_z \rangle / \partial H - \frac{\mu_0 e^2 N}{4m} \sum_{i=1}^Z \langle r^2 \rangle_i$$

paramagnetismo
diamagnetismo

Poco dependiente de T

Magnetón  
de Bohr

$$\mu_B = -\frac{e\hbar}{2m} \quad \longrightarrow \quad \chi_{para} = -Ng\mu_B \partial \langle \vec{J}_z \rangle / \partial H$$

# Diamagnetismo

Ejemplo: susceptibilidad diamagnética del carbono

$$N = \frac{N_{Av}}{V_{mol}} = N_{Av} \frac{\rho}{\mathcal{M}_{at}} \quad \text{átomos por unidad de volumen}$$

$$\chi_{dia} = -\frac{\mu_0 e^2 N_{Av} \rho}{6m \mathcal{M}_{at}} \sum_{i=1}^Z \langle r_i^2 \rangle$$

Estimación teórica

$$\rho = 2.22 \times 10^3 \text{ kg / m}^3$$

$$\mathcal{M}_{at} = 1.2 \times 10^{-2} \text{ kg / mol}$$

$$\sum_{i=1}^Z \langle r_i^2 \rangle \approx (0.7 \times 10^{-10} \text{ m})^2$$

$$\chi_{dia} = -18.9 \times 10^{-6}$$



$$\chi_{exp} = -13.8 \times 10^{-6}$$

# Paramagnetismo

## Momento permanente

$$\langle \mu_z \rangle = -\mu_B g \sum_{i=1}^Z \langle j_z \rangle = -\mu_B g \langle J_z \rangle \longrightarrow \vec{\mu} = -\mu_B g \vec{J}$$

$$\vec{\mu} = -g \mu_B \vec{J}$$

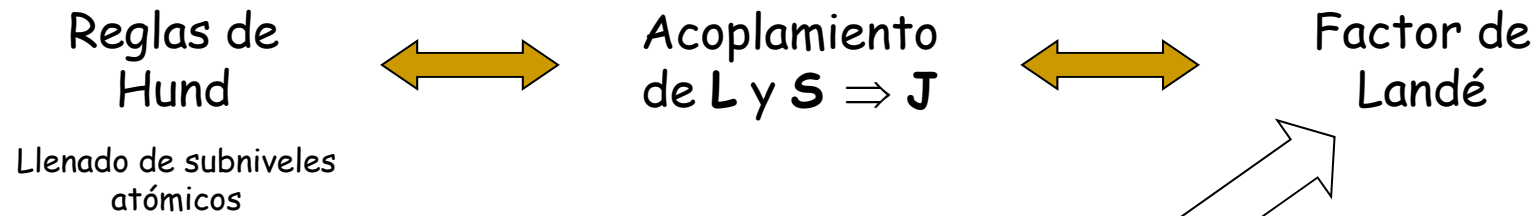
Factor  
de Landé

$$\vec{J} = \vec{L} \Rightarrow g = 1$$

$$\vec{J} = \vec{S} \Rightarrow g = 2$$

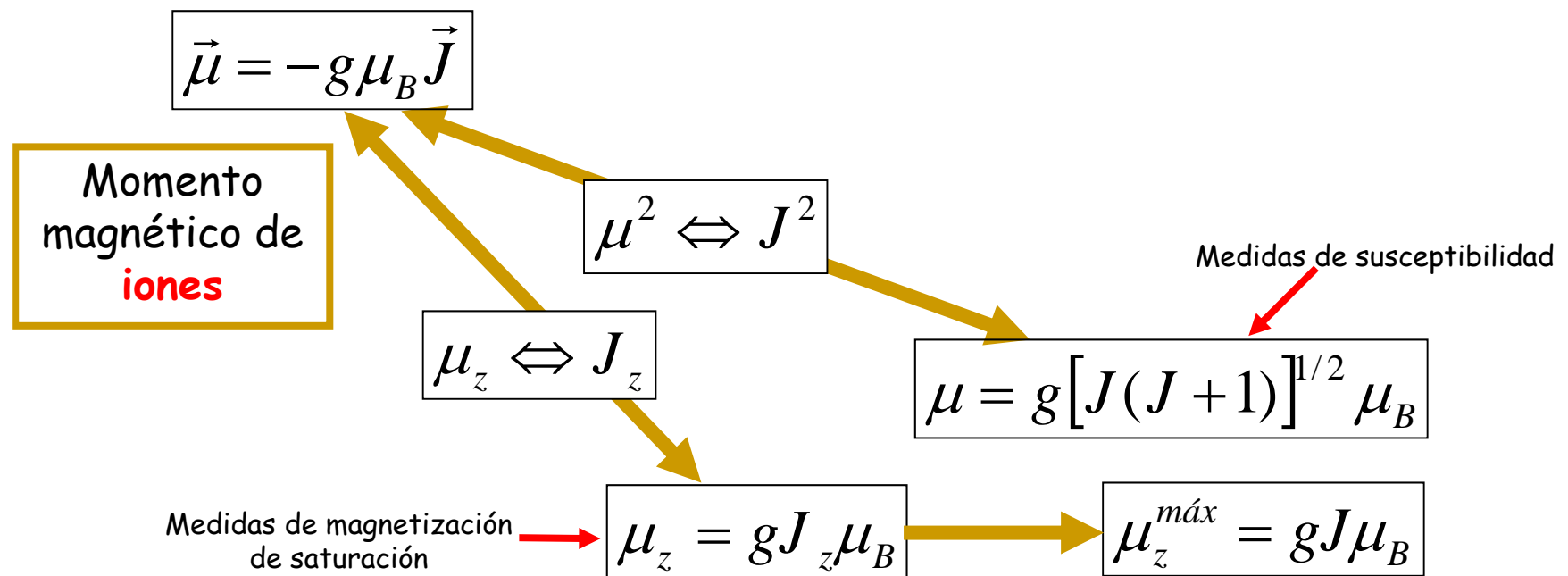
$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \Leftrightarrow g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

# Paramagnetismo



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

# Paramagnetismo





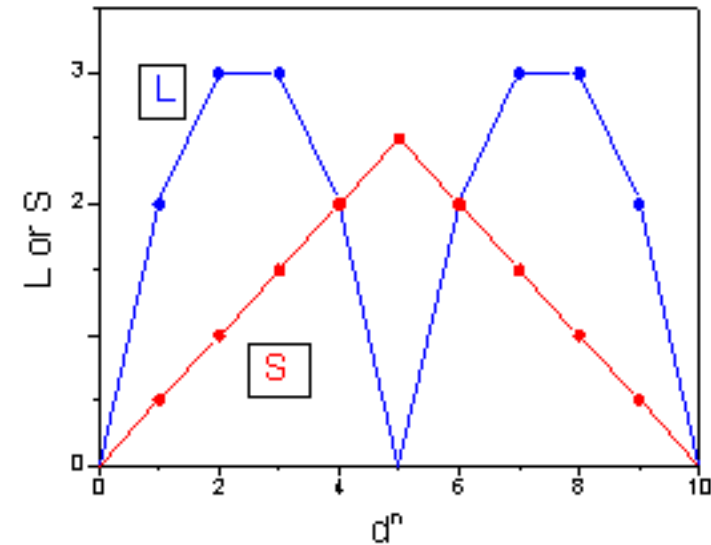
# Paramagnetismo

## Reglas de Hund

1. El spin  $S$  resultante del estado fundamental de un átomo toma el máximo valor compatible con el principio de exclusión (**spin máximo**)
2. Si la capa está menos que semillena, el estado fundamental es el de menor  $J$ ,  $J = |L - S|$ . Si está más que semillena, entonces  $J = L + S$

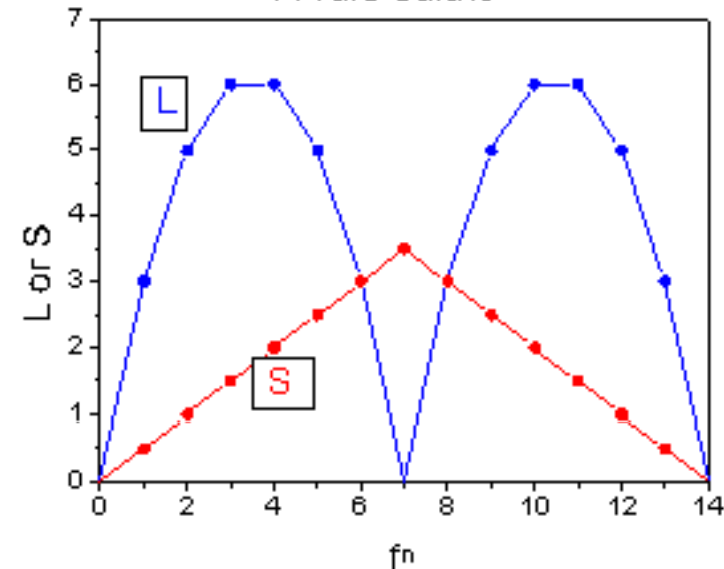
21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn

3-d transition metal ions



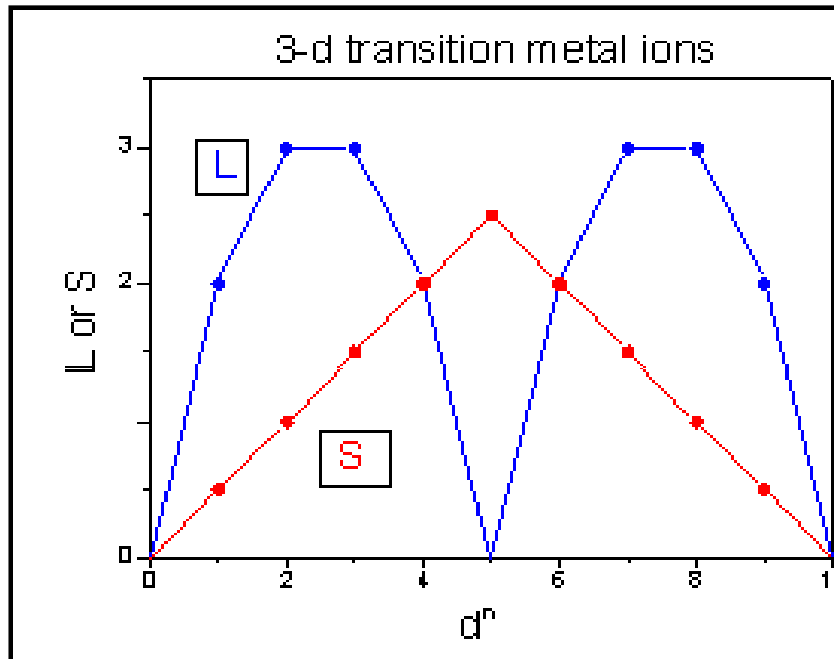
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu

4-f rare earths

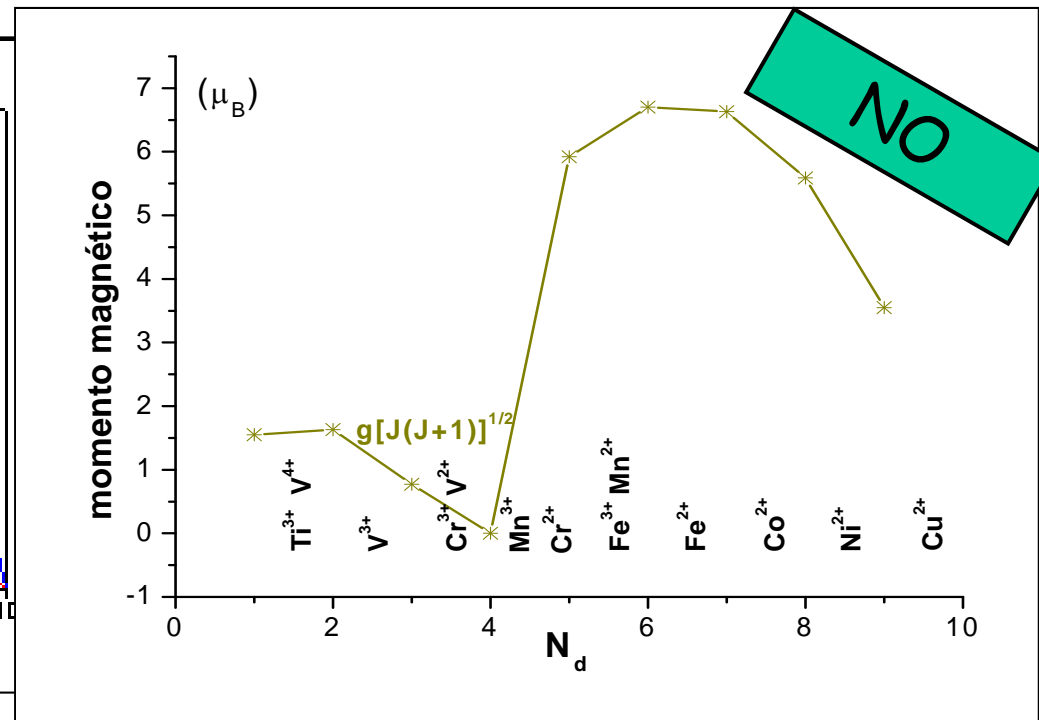


# Paramagnetismo

Módulo del momento magnético esperado en iones 3d de acuerdo a las reglas de Hund



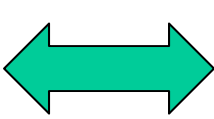
$$\vec{\mu} = -g\mu_B\vec{J}$$



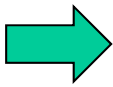
$$\mu = g[J(J+1)]^{1/2} \mu_B$$

# Paramagnetismo

Iones 3d:  
"quenching"  
del momento  
angular  
orbital

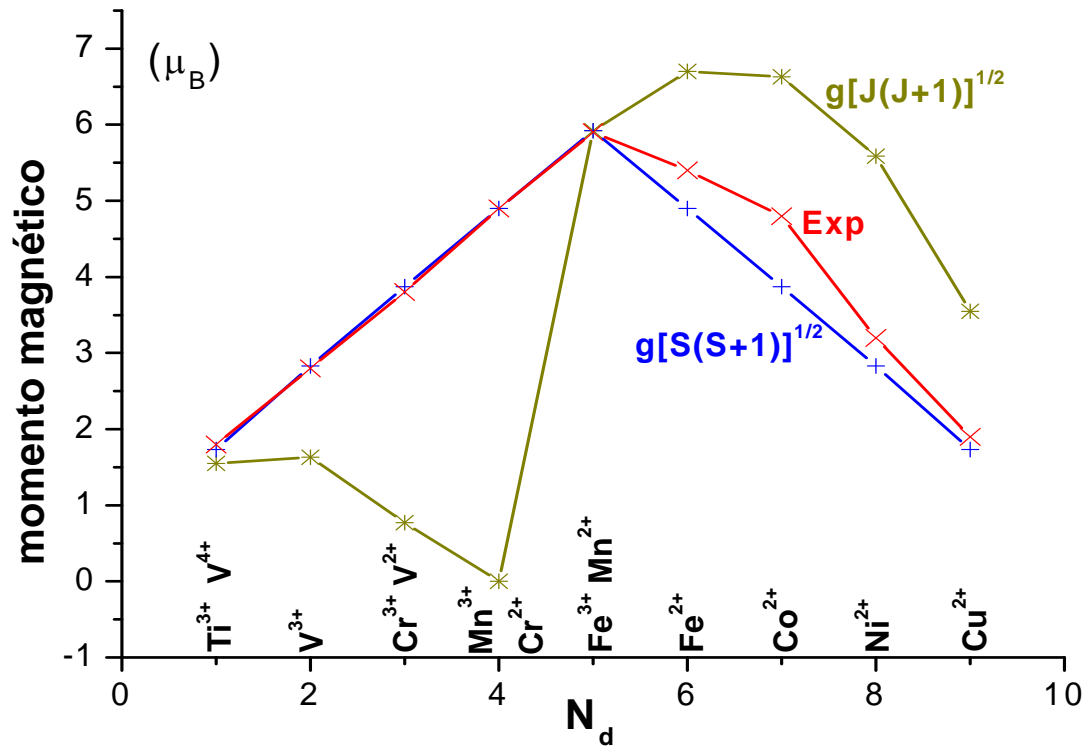


$$\langle \vec{L} \rangle = 0$$



$$\vec{\mu} = -g\mu_B\vec{S}$$

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



# Paramagnetismo

## Iones 3d

Momento magnético en magnetones de Bohr

ión	Configuración	$g[j(j+1)]^{0.5}$ Calc.	$g[s(s+1)]^{0.5}$ Calc.	medido
Ti <sup>3+</sup> , V <sup>4+</sup>	3d <sup>1</sup>	1.55	1.73	1.8
V <sup>3+</sup>	3d <sup>2</sup>	1.63	2.83	2.8
Cr <sup>3+</sup> , V <sup>3+</sup>	3d <sup>3</sup>	0.77	3.87	3.8
Mn <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup>	3d <sup>4</sup>	0	4.90	4.9
Fe <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup>	3d <sup>5</sup>	5.92	5.92	5.9
Fe <sup>2+</sup>	3d <sup>6</sup>	6.70	4.90	5.4
Co <sup>2+</sup>	3d <sup>7</sup>	6.63	3.87	4.8
Ni <sup>2+</sup>	3d <sup>8</sup>	5.59	2.83	3.2
Cu <sup>2+</sup>	3d <sup>9</sup>	3.55	1.73	1.9

# Paramagnetismo

## Iones 4f

Momento magnético en magnetones de Bohr

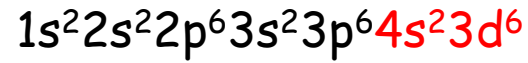
ión	configuración	$g[j(j+1)]^{0.5}$	medido
Ce <sup>3+</sup>	4f <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>	2.54	2.4
Pr <sup>3+</sup>	4f <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>	3.58	3.5
Nd <sup>3+</sup>	4f <sup>3</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>	3.62	3.5
Pm <sup>3+</sup>	4f <sup>4</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>	2.68	-
Sm <sup>3+</sup>	4f <sup>5</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>	0.84	1.5
Eu <sup>3+</sup>	4f <sup>6</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>	0	3.4
Gd <sup>3+</sup>	4f <sup>7</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>	7.94	8.0
Tb <sup>3+</sup>	4f <sup>8</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>	9.72	9.5
Dy <sup>3+</sup>	4f <sup>9</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>	10.63	10.6
Ho <sup>3+</sup>	4f <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>	10.60	10.4
Er <sup>3+</sup>	4f <sup>11</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>	9.59	9.5
Tm <sup>3+</sup>	4f <sup>12</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>	7.57	7.3
Yb <sup>3+</sup>	4f <sup>13</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>	4.54	4.5

# Paramagnetismo

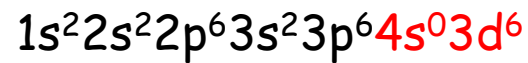
Reglas de Hund

Configuración electrónica

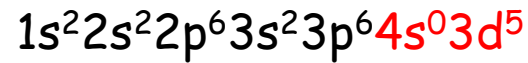
Fe<sup>0</sup>



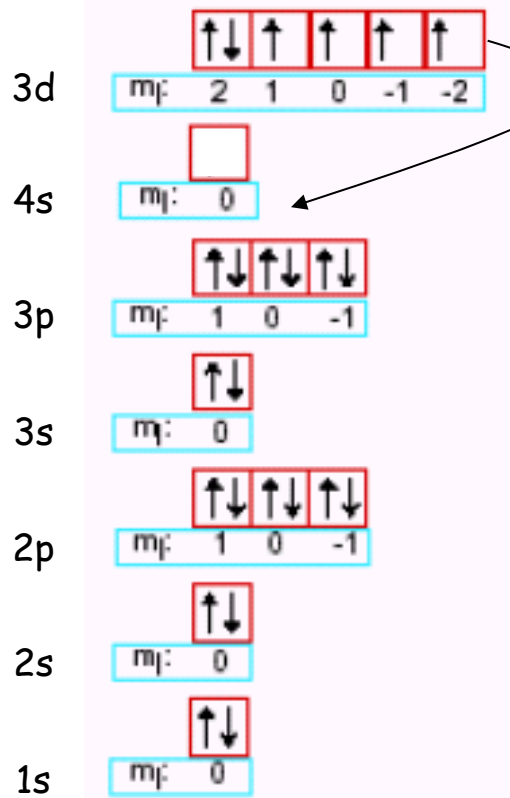
Fe<sup>2+</sup>



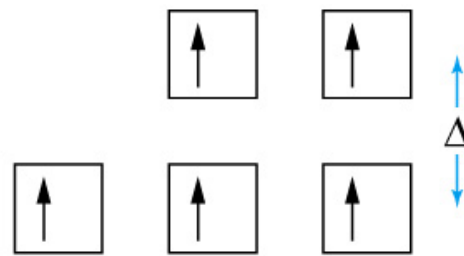
Fe<sup>3+</sup>



Fe<sup>2+</sup>

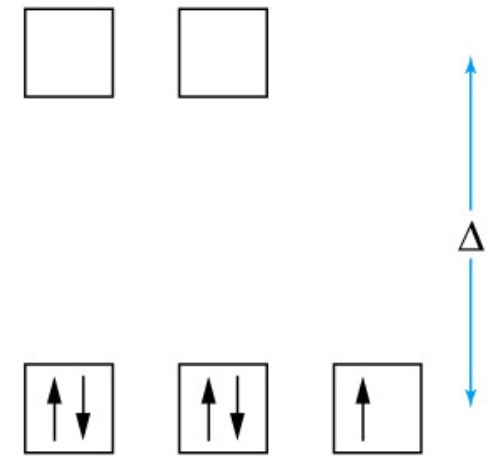


Energy ↑



Fe<sup>3+</sup> in [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>  
A "high spin" complex

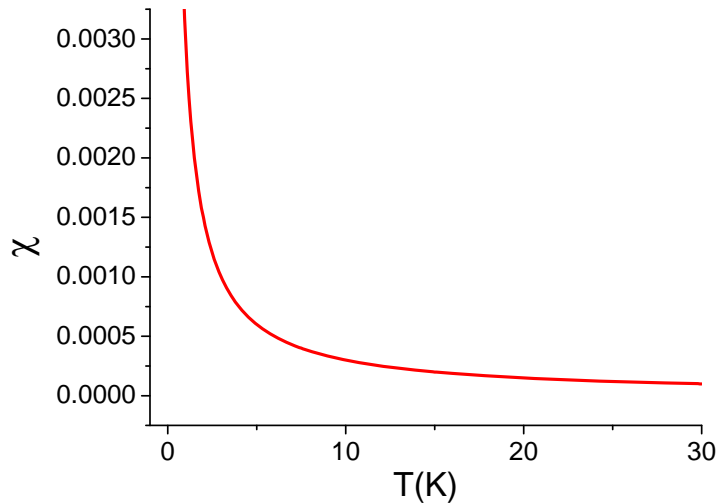
Energy ↑



Fe<sup>3+</sup> in [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>  
A "low spin" complex

# Paramagnetismo

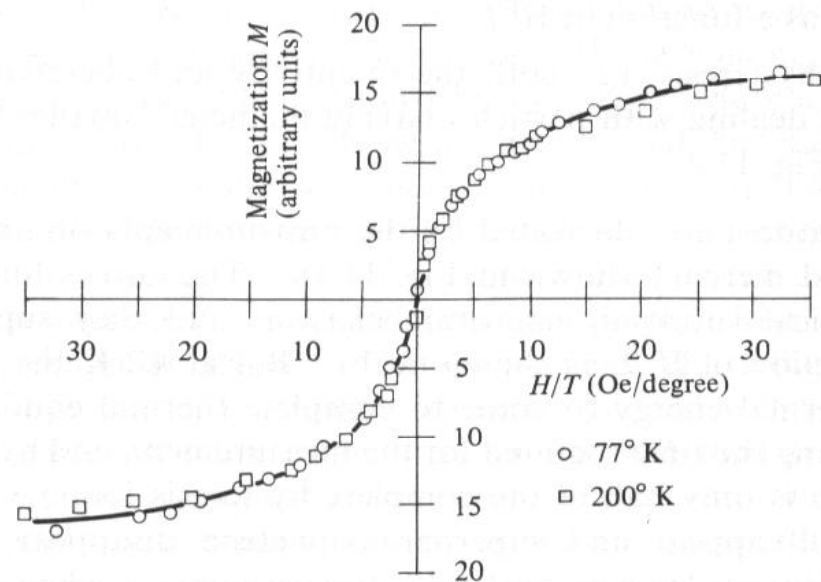
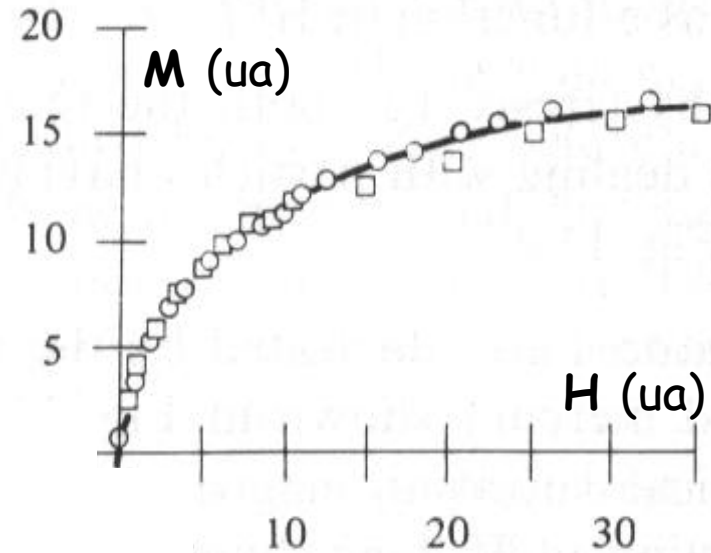
Dependencia de  $M$  con  $H$  y con  $T$ . Susceptibilidad de un paramagneto



Susceptibilidad de un paramagneto bajo pequeños campos

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\partial M}{\partial H}$$

Función universal de  $H/T$



Dependencia de  $M$  con  $H$  y con  $T$ . Susceptibilidad de un paramagneto.  
Modelo estadístico

Paramagneto (Curie):

*Momento permanente localizado*

*Ausencia de interacciones entre spines*

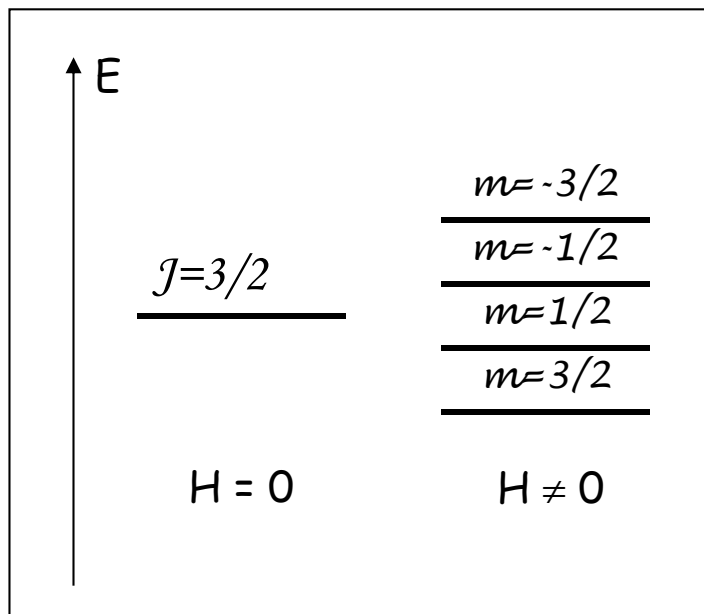


Dependencia de  $\mathbf{M}$  con  $\mathbf{H}$  y con  $T$ . Susceptibilidad de un paramagneto.  
Modelo estadístico

$$\vec{\mu} = -g\mu_B \vec{J} \quad \mu_z = -g\mu_B m \quad m = J_z \quad \mathbf{H} \uparrow z$$

$$E_B = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu_0 \vec{\mu} \cdot \vec{H} = -\mu_0 \mu_z H$$

Ejemplo:  $J = 3/2$



Suponemos que la probabilidad de ocupación de los subniveles de energía es proporcional a los factores de Boltzmann:

$$e^{-E_m/kT} = e^{\mu_0 \mu_z^m H/kT} = e^{-\mu_0 g \mu_B m H/kT}$$

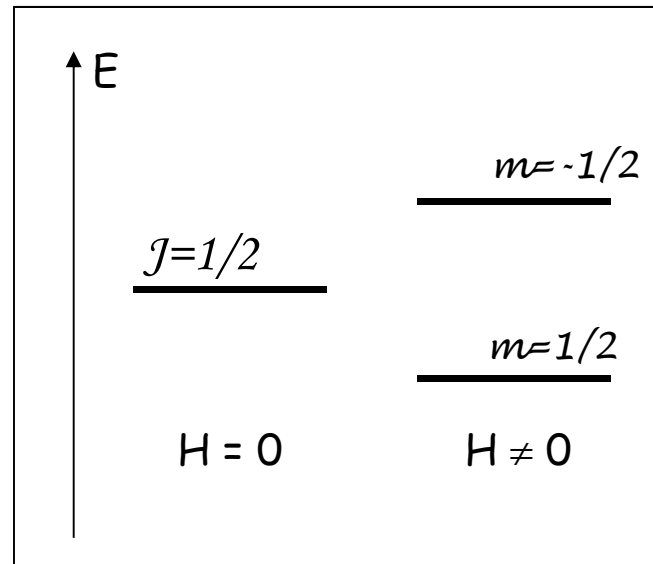
$$\mu_z^m = -g\mu_B m \quad m = -3/2, \dots, 3/2$$

Dependencia de  $\mathbf{M}$  con  $\mathbf{H}$  y con  $T$ . Susceptibilidad de un paramagneto.  
Modelo estadístico

Caso simple:  $J=1/2$

$$m = \pm \frac{1}{2} \quad \mu_z^\pm = \mp g \mu_B / 2 = \mp \mu_B$$

$$g = 2$$



$$P_m = \frac{e^{-2\mu_0\mu_B mH/kT}}{\sum_m e^{-2\mu_0\mu_B mH/kT}} \quad \longrightarrow \quad P_\pm = \frac{e^{\mp \mu_0\mu_B H/kT}}{e^{\mu_0\mu_B H/kT} + e^{-\mu_0\mu_B H/kT}}$$

Dependencia de  $\mathbf{M}$  con  $\mathbf{H}$  y con  $T$ . Susceptibilidad de un paramagneto.  
Modelo estadístico

Definiendo:  $x = \mu_0 g \mu_B JH / kT = \mu_0 \mu_B H / kT$

$$P_{\pm} = \frac{e^{\mp x}}{e^x + e^{-x}}$$

$$\langle \mu_z \rangle = \mu_+ P_+ + \mu_- P_- \quad \mu_z^{\pm} = \mp \mu_B$$

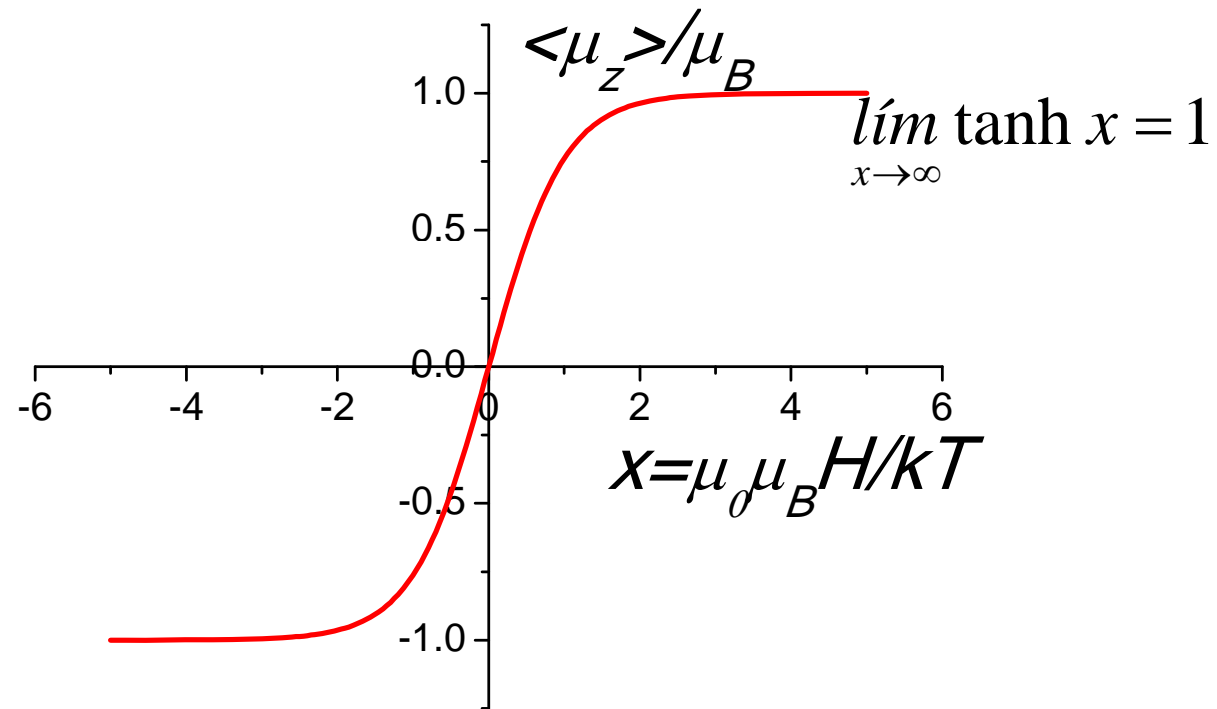
$$\langle \mu_z \rangle = \frac{-\mu_B e^{-x} + \mu_B e^x}{e^x + e^{-x}} = \mu_B \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} = \mu_B \tanh x$$

Dependencia de  $\mathbf{M}$  con  $\mathbf{H}$  y con  $T$ . Susceptibilidad de un paramagneto.  
Modelo estadístico

momentos por  
unidad de volumen

$$\langle \mu_z \rangle = \mu_B \tanh x \quad M_S = N \langle \mu_z \rangle = N \mu_B \tanh x$$

$$\mu = g \mu_B J$$



Dependencia de  $\mathbf{M}$  con  $\mathbf{H}$  y con  $T$ . Susceptibilidad de un paramagneto.  
Modelo estadístico

Para  $J$  arbitrario

$$\frac{\langle \mu_z \rangle}{\mu} = \frac{\langle m \rangle}{J} = B_J(x) \quad x = \frac{\mu_0 g \mu_B J H}{kT} \quad \text{Función de Brillouin}$$

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right)$$

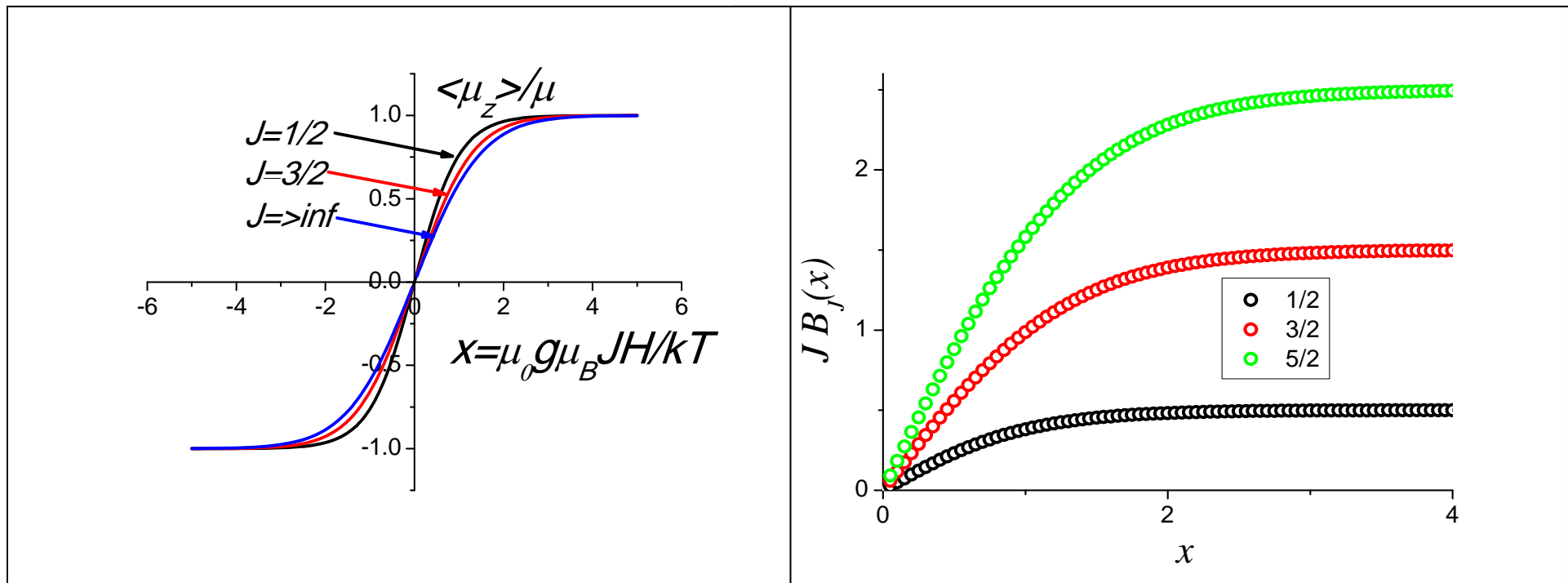
$$\text{con } B_{1/2}(x) = \tanh(x)$$

$$M = N \langle \mu_z \rangle = NgJ\mu_B B_J(x) \quad \leftarrow M = M(H/T)$$

momentos  
por unidad  
de volumen

Dependencia de  $M$  con  $H$  y con  $T$ . Susceptibilidad de un paramagneto.  
Modelo estadístico

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right)$$

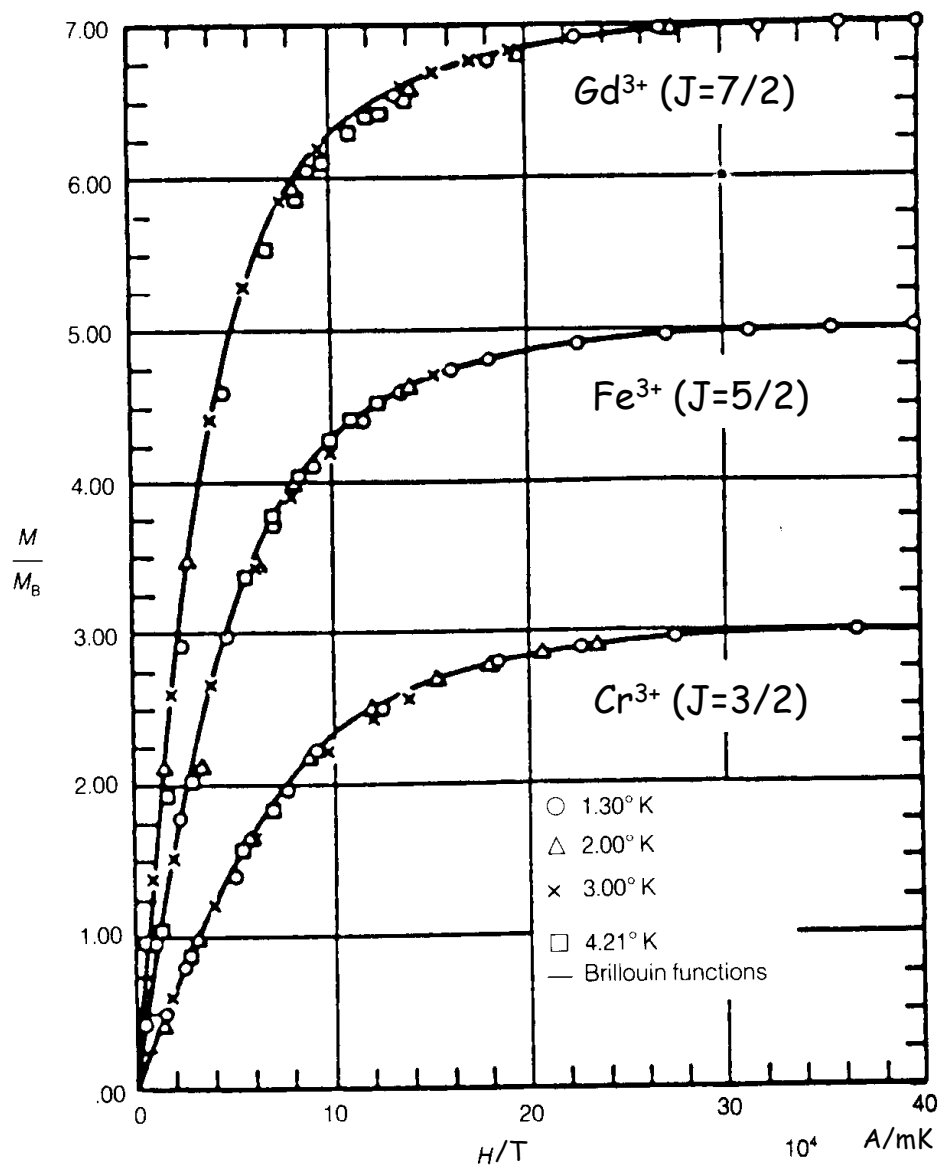


La función "satura" para  $x \geq 4$

# Dependencia de $M$ con $H$ y con $T$ . Susceptibilidad de un paramagneto. Modelo estadístico

Sales paramagnéticas de:

- $\text{Cr}^{3+}$  ( $J=3/2$ )
- $\text{Fe}^{3+}$  ( $J=5/2$ )
- $\text{Gd}^{3+}$  ( $J=7/2$ )



Buen acuerdo de la teoría con los resultados experimentales

# Dependencia de $M$ con $H$ y con $T$ . Susceptibilidad de un paramagneto. Modelo estadístico

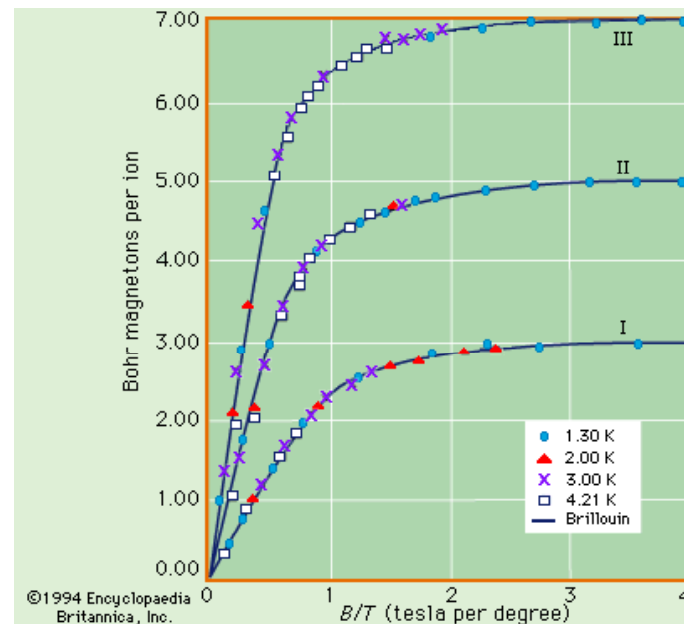
Comportamientos límites

Saturación

$$x \rightarrow \infty \quad B_J(x) \rightarrow 1$$

$$M = M_S = NgJ\mu_B B_J(x) \rightarrow NgJ\mu_B = N\mu$$

De la medida de  $M_S$  se obtiene el valor de la proyección máxima del momento en la dirección del campo





Dependencia de  $\mathbf{M}$  con  $\mathbf{H}$  y con  $T$ . Susceptibilidad de un paramagneto.  
Modelo estadístico

Campo necesario para saturar un paramagneto

$$x = \frac{\mu_0 g \mu_B J H}{k T}$$

$$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ (SI)}$$

$$\mu_B = 9.27 \times 10^{-24} \text{ (SI)}$$

$$k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ (SI)}$$

$$g = 2; J = 1/2$$

$$x = 8.44 \times 10^{-6} \frac{H \text{ (A/m)}}{T \text{ (K)}}$$

$$x = 5$$

$$T = 1\text{K} \Rightarrow H_s \geq 5.92 \times 10^5 \text{ A/m} \Rightarrow B_s \geq 0.74\text{T}$$

$$T = 300\text{K} \Rightarrow H_s \geq 1.78 \times 10^8 \text{ A/m} \Rightarrow B_s \geq 222\text{T} \quad \text{!!!!}$$

Que corriente se necesita?

Dependencia de  $\mathbf{M}$  con  $\mathbf{H}$  y con  $T$ . Susceptibilidad de un paramagneto.  
Modelo estadístico

Comportamientos límite

Magnetización inicial

$$x \rightarrow 0 \quad (x \ll 1)$$

$$\coth(x) \approx \frac{1}{x} + \frac{x}{3} + O(x^3)$$

$$B_J(x) \approx \frac{J+1}{3J} x + \cancel{O(x^3)}$$

$$\langle m_z \rangle = gJ\mu_B B_J(x) \approx g\mu_B J \frac{J+1}{3J} x = g\mu_B \frac{J+1}{3} x$$

Dependencia de  $\mathbf{M}$  con  $\mathbf{H}$  y con  $T$ . Susceptibilidad de un paramagneto.  
Modelo estadístico

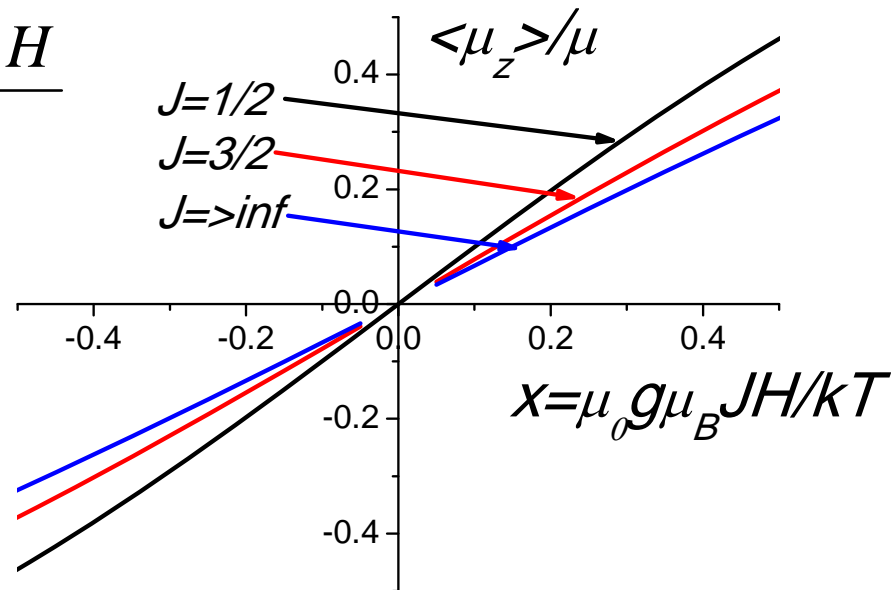
$$x = \frac{\mu_0 g \mu_B J H}{kT}$$

$$\langle \mu_z \rangle \approx g \mu_B \frac{J+1}{3} \frac{\mu_0 g \mu_B J H}{kT} = \frac{\mu_0 g^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3kT} H$$

$$M = N \langle \mu_z \rangle \approx \frac{N \mu_0 g^2 \mu_B^2 J(J+1) H}{3kT} = \frac{N \mu_0 \mu^2 H}{3kT}$$

Dependencia de  $M$  con  $H$  y con  $T$ . Susceptibilidad de un paramagneto.  
Modelo estadístico

$$M \approx \frac{N\mu_0\mu^2 H}{3kT}$$



Dependencia lineal con  $H$ ,

$$x \leq 0.2$$

$$T = 300 \text{ K}$$

$$H_i \leq 2.4 \times 10^4 \text{ A/m} \approx 300 \text{ Oe} \Rightarrow B_i \leq 30 \text{ mT}$$

Dependencia de  $M$  con  $H$  y con  $T$ . Susceptibilidad de un paramagneto.  
Modelo estadístico

susceptibilidad

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\partial M}{\partial H} = \frac{N\mu_0\mu^2}{3kT} = \frac{C}{T}$$

Constante de Curie

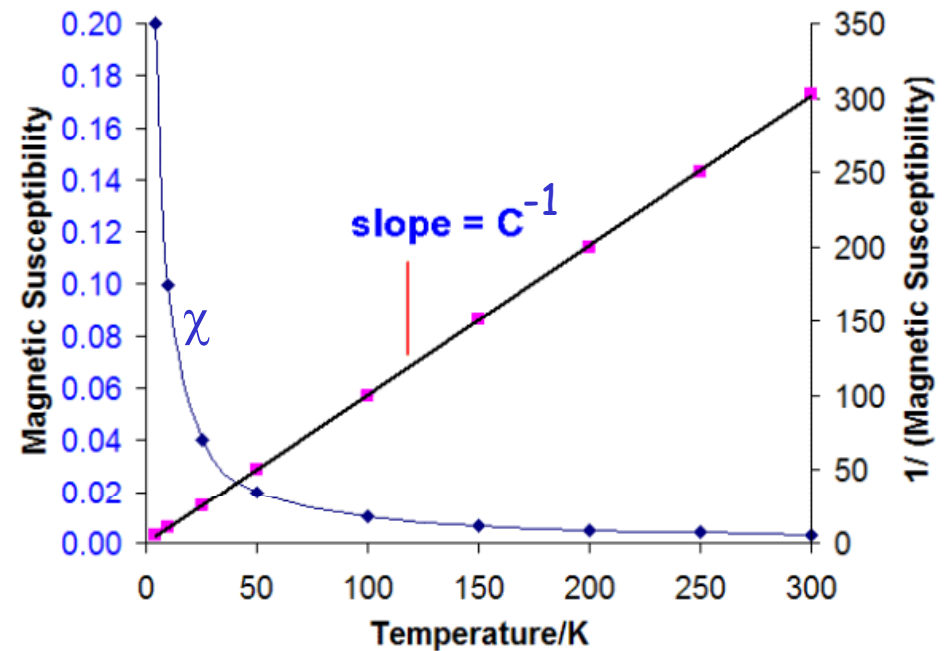
$$\chi^{-1} = \frac{T}{C}$$

Ley de Curie

Pierre Curie  
(1859-1906)

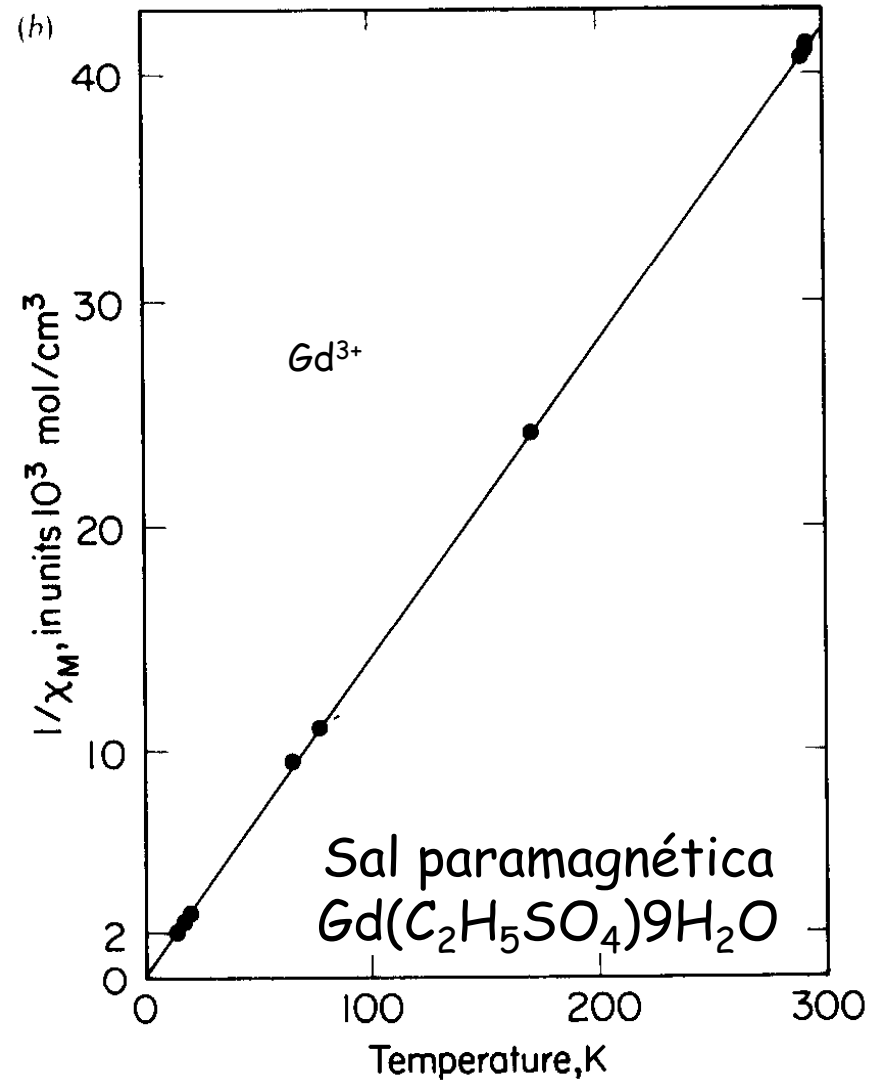


Curie Law Plots



Dependencia de  $M$  con  $H$  y con  $T$ . Susceptibilidad de un paramagneto.  
Modelo estadístico

susceptibilidad



Dependencia de  $M$  con  $H$  y con  $T$ . Susceptibilidad de un paramagneto.  
Modelo estadístico

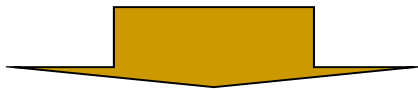
Límite clásico ( $J \rightarrow \infty$ )

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right)$$

Cuando  $J \rightarrow \infty$

$$(2J+1)/2J \rightarrow 1$$

$$\coth(x/2J) \rightarrow 2J/x$$



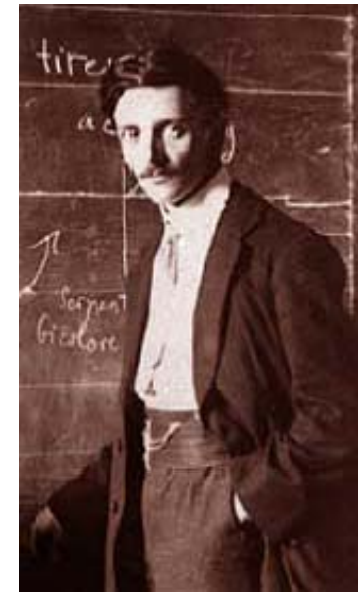
$$B_J(x) \rightarrow L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x}$$

Función de Langevin



Paul Langevin  
(1872-1946)

Función de Brillouin



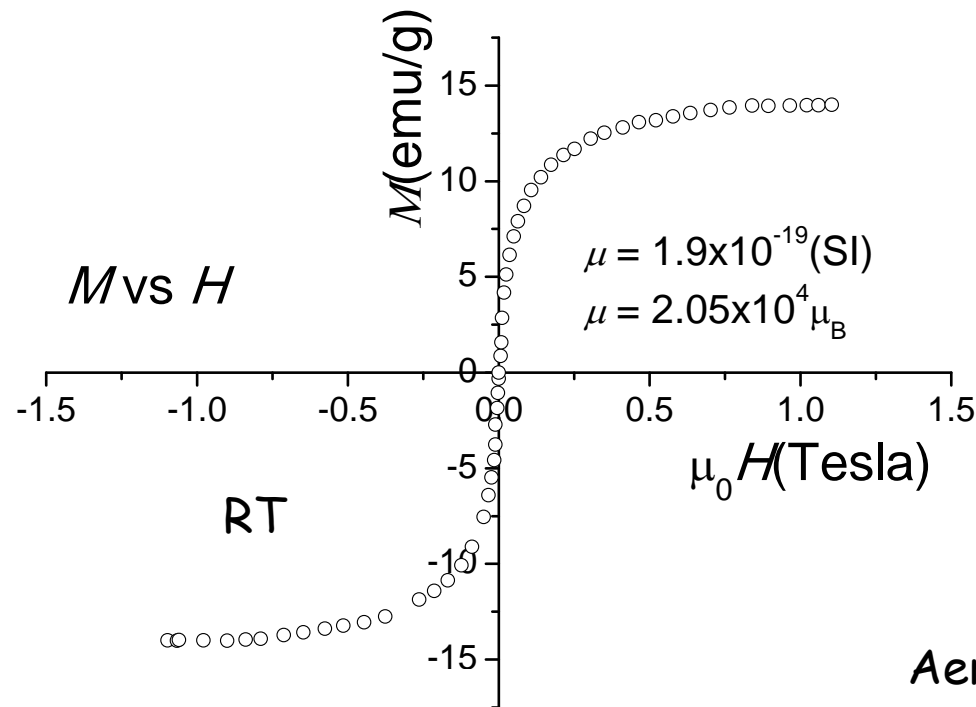
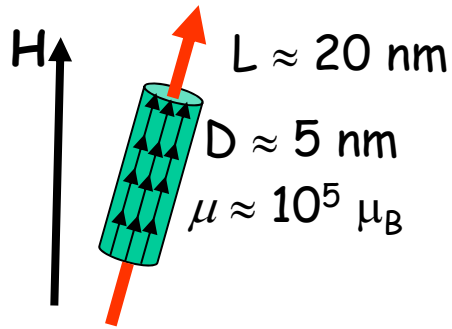
Léon Brillouin  
(1889-1969)

Dependencia de  $M$  con  $H$  y con  $T$ . Susceptibilidad de un paramagneto.  
Modelo estadístico

Superparamagneto: NP con  $\mu \leq 10^6 \mu_B$

$$\langle \mu \rangle_H = \mu L(x) = \mu \left( \coth(x) - \frac{1}{x} \right)$$

$$x = \frac{\mu_0 \mu H}{kT}$$

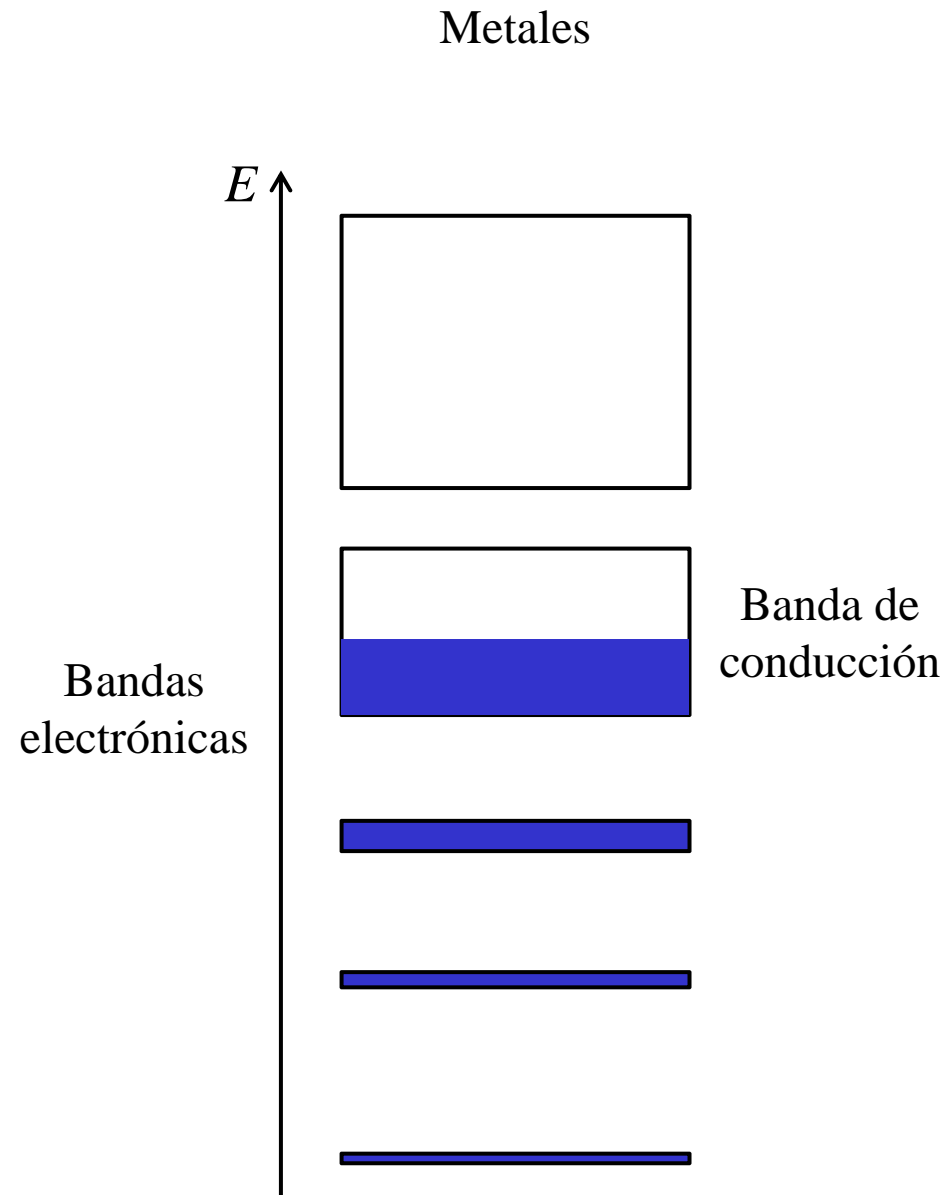


Aerogel de sílica con partículas de maghemita ( $\sim 5 \times 20 \text{ nm}$ )

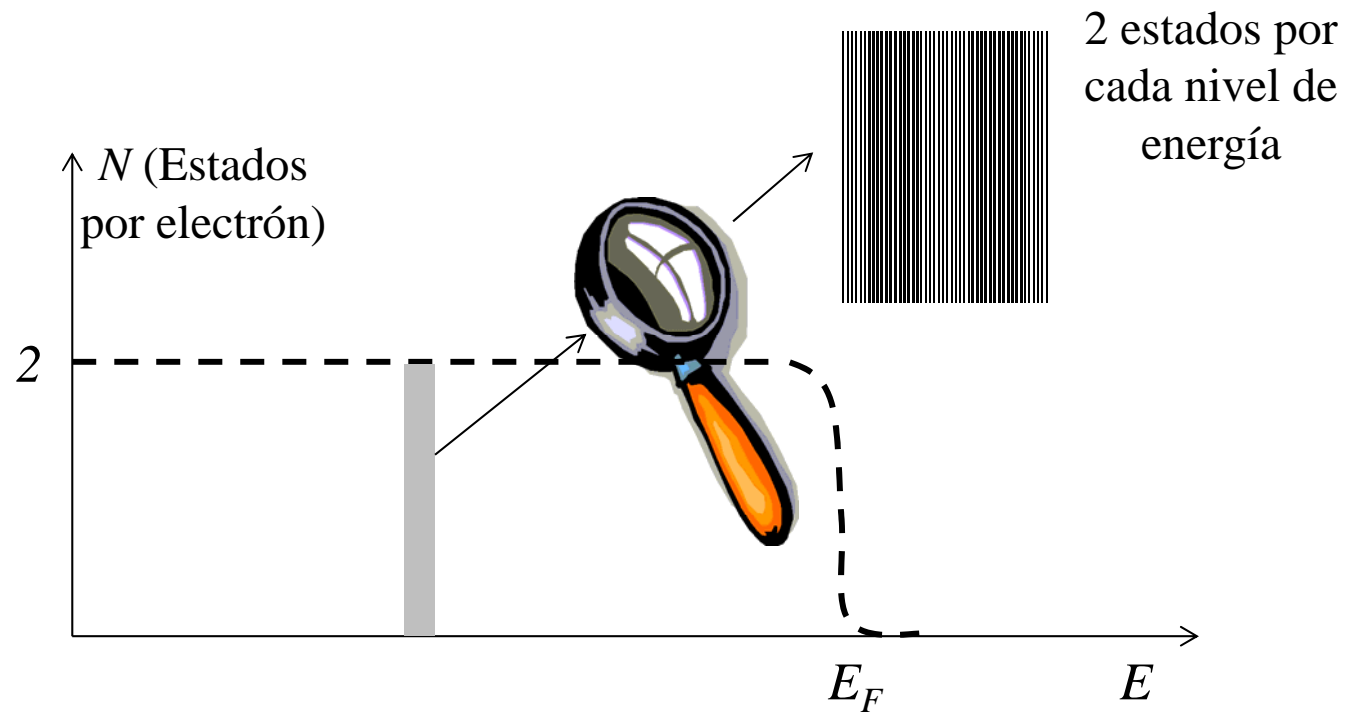


# Paramagnetismo de Pauli

Paramagnetismo de Pauli. Susceptibilidad independiente de la temperatura.



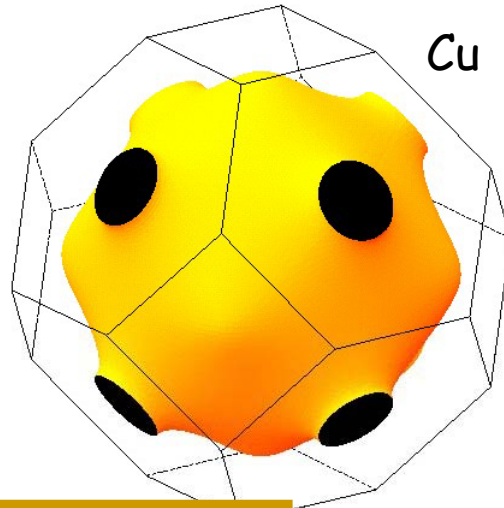
A temperatura finita, sólo los electrones próximos a la superficie de Fermi pueden polarizarse



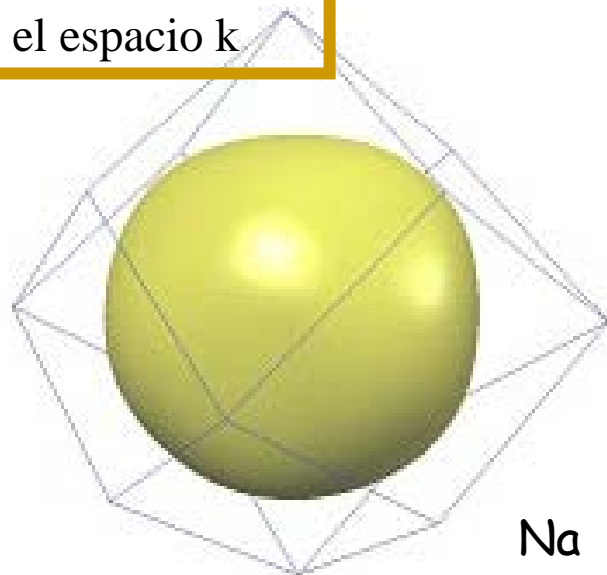
Electrones libres

$$\psi(\vec{r}) = \alpha \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$$

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$



Superficies de Fermi  
en el espacio k



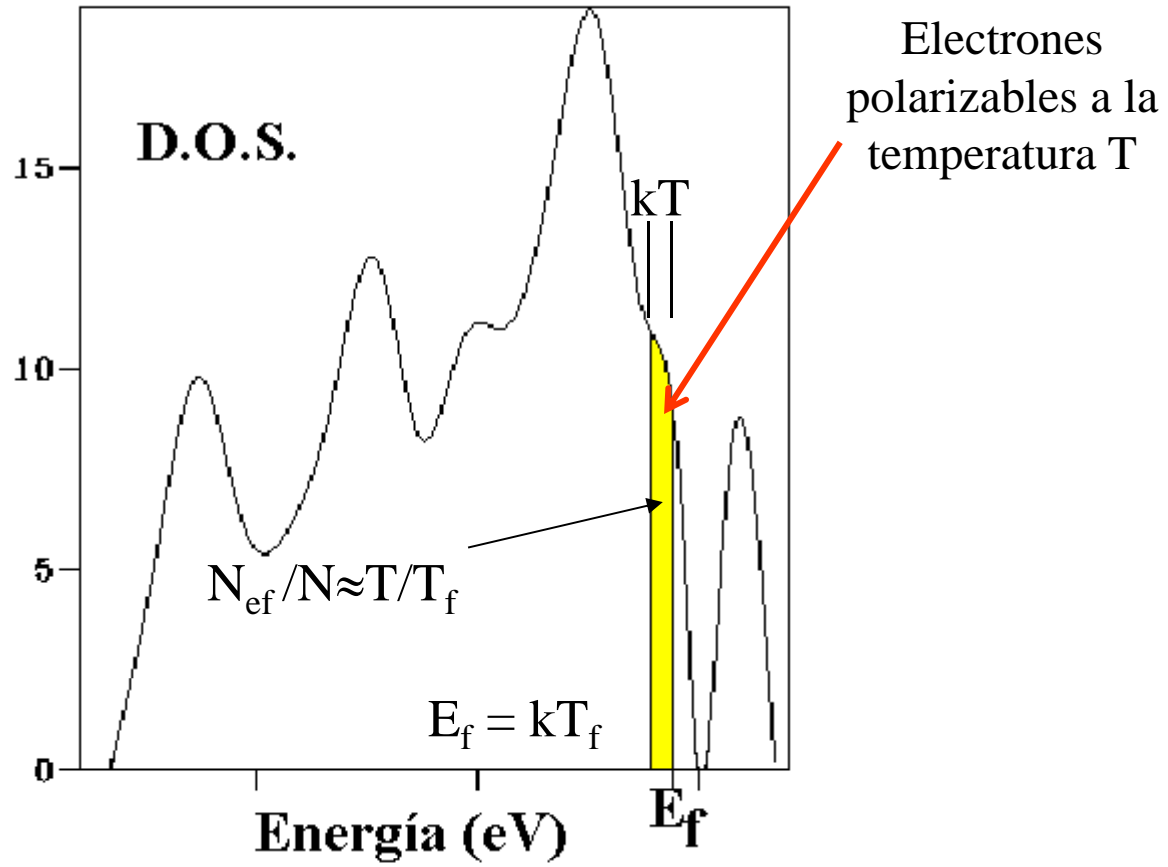
Electrones en cristales

$$\psi(\vec{r}) = \alpha u(\vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$$

$$E = E(\vec{k}, \vec{r})$$

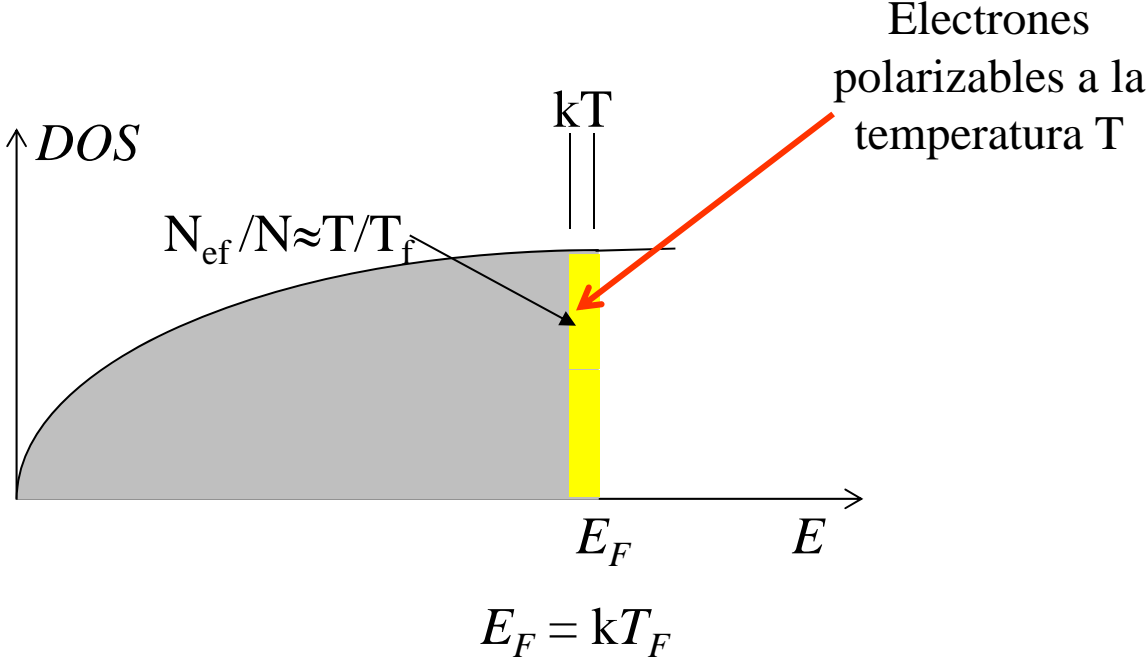
Banda 3d

Densidad de estados ( $dN/dE$ )




Banda 4s

Densidad de estados ( $dN/dE$ )



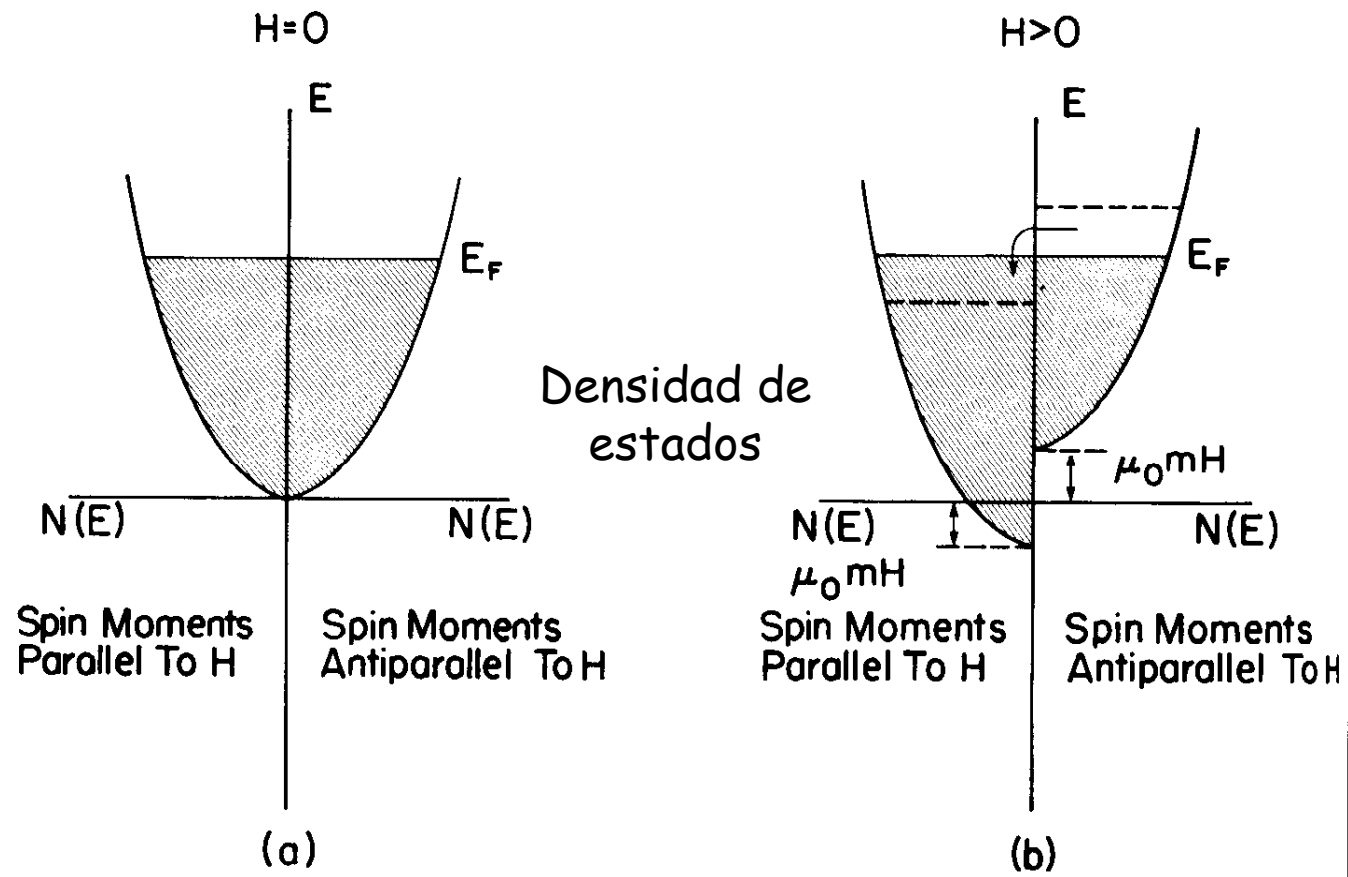
## Modelo simple: gas de electrones libres

Aproximación de orden cero:

$$M = \frac{N_{pol} \mu_0 g^2 \mu_B^2 J(J+1) H}{3kT}$$
$$N_{pol} \approx \frac{T}{T_F} N$$


$$M \approx \frac{N \mu_0 g^2 \mu_B^2 J(J+1) H}{3kT_F}$$

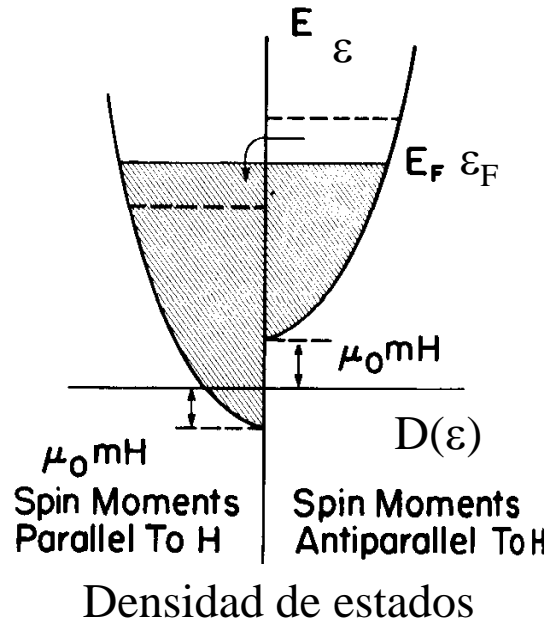
$\chi$   
Independiente de  
la temperatura



$$E_H = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu_0 \vec{\mu} \cdot \vec{H}$$



Aproximación de primer orden:



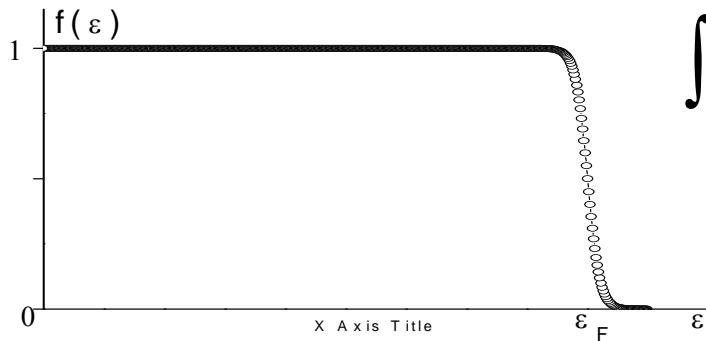
$$N_{\pm} = \frac{1}{2} \int f(\epsilon) D(\epsilon \pm \mu_0 \mu H) d\epsilon$$

$$x = \mu_0 \mu H$$

$$D(\epsilon \pm x) \approx D(\epsilon) \pm x D'(\epsilon)$$

$$2N_{\pm} \approx \int f(\epsilon) D(\epsilon) d\epsilon \pm \int f(\epsilon) D'(\epsilon) d\epsilon$$

$$\int f(\epsilon) D'(\epsilon) d\epsilon = f(\epsilon) D(\epsilon) \Big|_0^{\infty} - \int D(\epsilon) f'(\epsilon) d\epsilon$$



Distribución de Fermi

$$\int f(\varepsilon)D'(\varepsilon)d\varepsilon = -\int D(\varepsilon)f'(\varepsilon)d\varepsilon \approx -\int D(\varepsilon)\delta(\varepsilon - \varepsilon_F)d\varepsilon = D(\varepsilon_F)$$

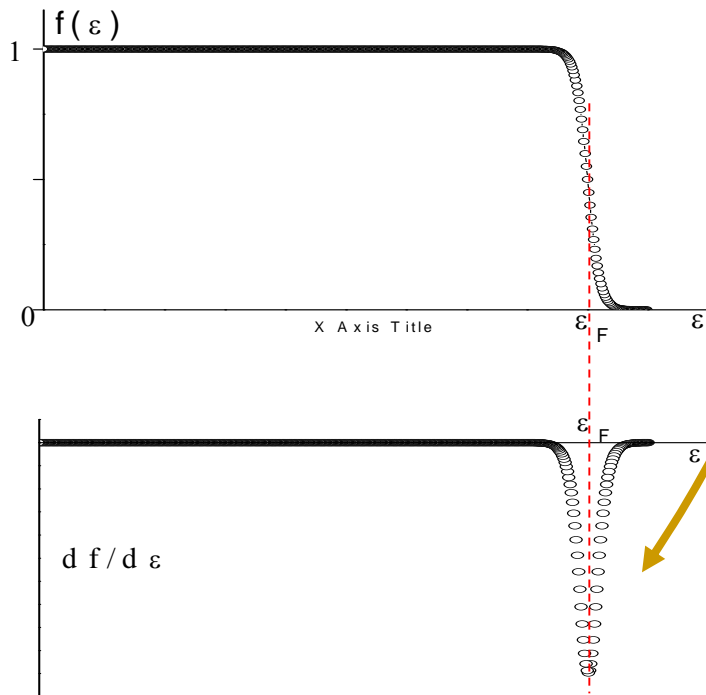
$$N_{\pm} \approx \frac{1}{2} \int f(\varepsilon)D(\varepsilon)d\varepsilon \pm \frac{1}{2} \mu_0 \mu H D(\varepsilon_F)$$

$$M = \mu(N_+ - N_-) = \mu^2 \mu_0 H D(\varepsilon_F)$$

resultado de la mecánica estadística:

$$D(\varepsilon_F) = \frac{3N}{2\varepsilon_F} = \frac{3N}{2kT_F}$$

$$M = \frac{3Nm^2 \mu_0 H}{2kT_F}$$



$$M = \frac{3Nm^2 \mu_0 H}{2kT_F} \longrightarrow \boxed{\chi = \frac{3Nm^2 \mu_0}{2kT_F}}$$

Susceptibilidad de Pauli,  
independiente de T

Ejemplo,  $\chi_{Na}$

Usamos:

$$m = g\mu_B J = \mu_B$$

$$\frac{\rho N_{Av}}{masa_{molar}} = \frac{masa_{molar} N_{Av}}{V_{molar} masa_{molar}} = \frac{N_{Av}}{V_{molar}} = N$$

$$\rho \approx 5 \times 10^3 \text{ kg} / \text{m}^3$$

$$masa_{molar} \approx 20 \times 10^{-3} \text{ kg} / \text{mol}$$

$$T_F \approx 4 \times 10^4 \text{ K}$$

$$\boxed{\chi_{Na} \approx 4 \times 10^{-5}}$$

*Fin módulo*