

Tema 8: Magnetismo en compuestos de Coordinación

-El *momento magnético efectivo*, μ_{eff} , puede determinarse experimentalmente a partir de la *susceptibilidad paramagnética*, χ_m :

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{3k\chi_m T}{N_A \beta \mu_B^2}}$$

Donde:

k = constante de Boltzmann

N_A = número de Avogadro

β = permeabilidad magnética

μ_B = magnetón de Bohr

-Utilizando las unidades en el SI:

$$\mu_{\text{eff}} = 0.7977 \sqrt{\chi_m T}$$

-En Gauss:

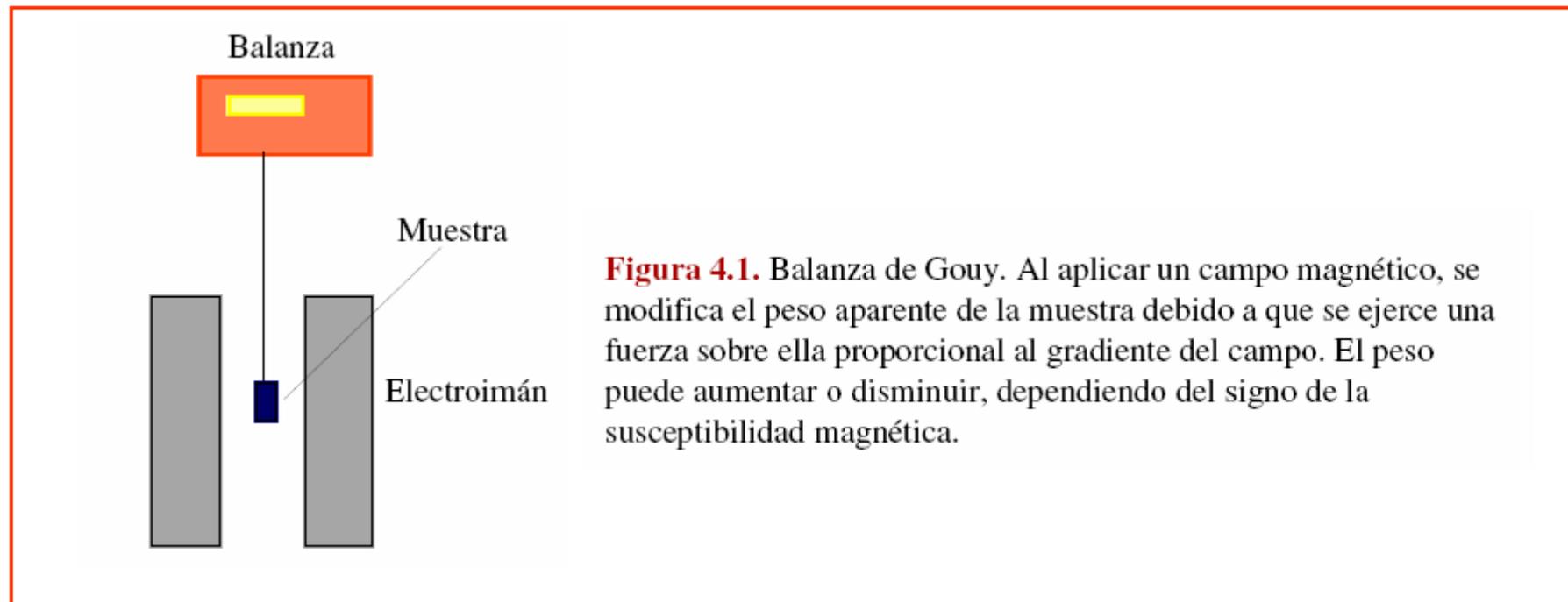
$$\mu_{\text{eff}} = 2.828 \sqrt{\chi_m T}$$

Tema 8: Magnetismo en compuestos de Coordinación

-Para la determinación de la *susceptibilidad paramagnética*, χ_m , se pueden emplear:

- 1) Balanza de Gouy
- 2) Balanza de Faraday
- 3) SQUID: Aplicado a superconductores, y con una elevadísima sensibilidad

-La balanza de Gouy se basa en la interacción de un material con electrones desapareados al interactuar con un campo magnético



Tema 8: Magnetismo en compuestos de Coordinación

-El campo magnético dentro de una molécula se llama *inducción magnética*, B , que es diferente del campo aplicado H_0 . La diferencia se relaciona con la *magnetización*, M .

$$B = H_0 + 4\pi M$$

-La susceptibilidad magnética por unidad de volumen χ_v mide la sensibilidad de una muestra a la magnetización:

$$\chi_v = \frac{M}{H_0}$$

-La susceptibilidad magnética molar χ_M se obtiene (V_M es el volumen molar):

$$\chi_v \times V_m = \chi$$

-La susceptibilidad magnética puede ser positiva, si la magnetización refuerza el campo, o negativa, si se opone.

Tema 8: Magnetismo en compuestos de Coordinación

-Los diferentes tipos de comportamiento magnético se resumen en la tabla que se muestra a continuación:

Tabla 4.1. Algunos tipos de comportamiento magnético

<i>Tipo</i>	<i>Susceptibilidad magnética, χ</i>			<i>Origen</i>
	<i>Signo</i>	<i>Magnitud</i>	<i>Dependencia del campo</i>	
<i>Diamagnetismo</i>	-	10^{-5} uem	<i>Independiente</i>	Campo inducido, circulaciones electrónicas de pares de electrones
<i>Paramagnetismo</i>	+	0 a 10^{-4} uem	<i>Independiente</i>	Momento angular del electrón
<i>Ferromagnetismo</i>	+	10^{-4} a 10^{-2} uem	<i>Dependiente</i>	Alineamiento de los espines por interacción dipolo-dipolo de los momentos de átomos adyacentes
<i>Antiferromagnetismo</i>	+	0 a 10^{-4} uem	<i>Dependiente</i>	Apareamiento de los espines por interacción dipolo-dipolo

Fuente: Ernesto de Jesús. <http://www2.uah.es/edejesus/aula.htm>

Tema 8: Magnetismo en compuestos de Coordinación

-Teniendo en cuenta la anterior tabla, los comportamientos magnéticos se pueden clasificar en:

1) **Diamagnetismo.**

2) **Paramagnetismo.**



Característicos de átomos o moléculas aisladas

3) **Ferromagnetismo.**

4) **Antiferromagnetismo.**



Cooperación intermolecular/interatómica

Tema 8: Magnetismo en compuestos de Coordinación

- 1) **Diamagnetismo.** debido a circulaciones de pares de electrones oponiéndose al campo. La muestra tiende a desplazarse fuera del campo ($\chi_m < 0$).
- 2) **Paramagnetismo.** Debido a los momentos angulares de partículas cargadas. En un electrón la contribución paramagnética la aportan el momento de spín y el momento angular.

El momento del electrón se alinea con el campo magnético



$$\chi_m > 0$$

La magnetización, M , es proporcional al campo H_0 . χ_m es independiente de H_0 .

Tema 8: Magnetismo en compuestos de Coordinación

1) **Diamagnetismo**. debido a circulaciones de pares de electrones oponiéndose al campo. La muestra tiende a desplazarse fuera del campo ($\chi_m < 0$).

2) **Paramagnetismo**. Debido a los momentos angulares de partículas cargadas. En un electrón la contribución paramagnética la aportan el momento de spín y el momento angular.

-Las diferencia de población entre estados disminuye al aumentar la temperatura. Por eso la susceptibilidad disminuye con la temperatura:

$$\chi = \frac{C}{T} \longrightarrow \text{Ley de Curie}$$

-En sistemas reales, la mejor aproximación es:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \longrightarrow \text{Ley de Curie-Weiss}$$

Tema 8: Magnetismo en compuestos de Coordinación

3) **Ferromagnetismo**. Los espines de distintos centros metálicos se acoplan paralelamente, reforzándose entre sí y aumentando el momento magnético.

- La interacción debe ser fuerte para que alineen los espines, pero no tan fuerte como para que se apareen formando un enlace covalente.

-La temperatura tiende a desordenar los espines. Por encima de la Temperatura de Curie, T_c , el efecto cooperativo desaparece.

-La magnetización se mantiene a $H_0 = 0$. $\chi = f(H_0) > 0$.

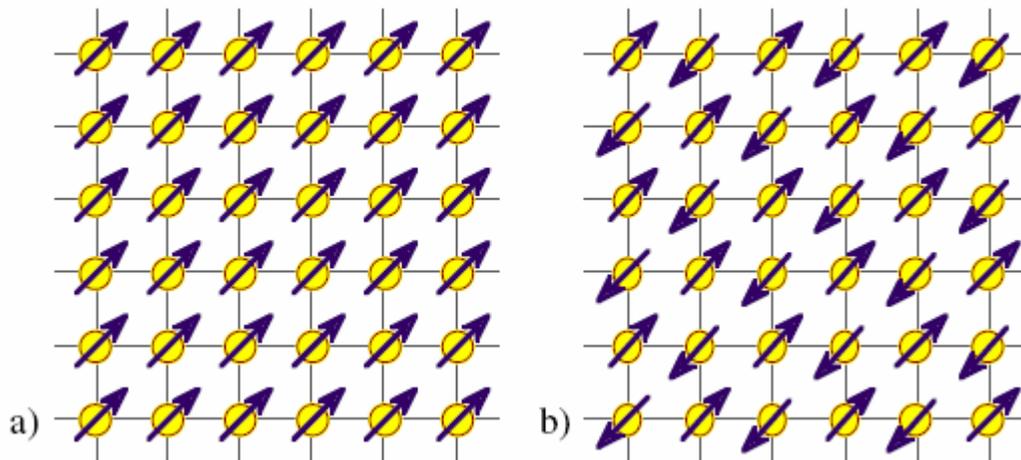


Figura 4.3. a) Alineamiento paralelo de los momentos magnéticos individuales de un material ferromagnético y b) alineamiento antiparalelo de los espines en un material antiferromagnético.

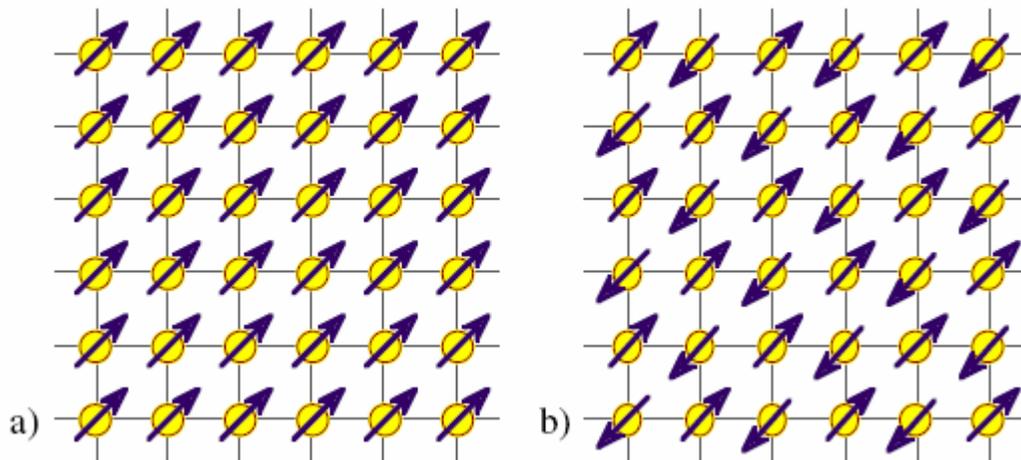
Tema 8: Magnetismo en compuestos de Coordinación

4) **Antiferromagnetismo**. Los espines de distintos centros metálicos se aparean, anulándose entre sí.

-Se produce una disminución de la susceptibilidad, por debajo de la Temperatura de Néel.

- $\chi = f(H_0) > 0$.

--El acoplamiento de iones suele producirse por el mecanismo llamado de *supercambio*.



Fuente: Ernesto de Jesús. <http://www2.uah.es/edejesus/aula.htm>

Figura 4.3. a) Alineamiento paralelo de los momentos magnéticos individuales de un material ferromagnético y b) alineamiento antiparalelo de los espines en un material antiferromagnético.

Tema 8: Magnetismo en compuestos de Coordinación

4) **Antiferromagnetismo**. Los espines de distintos centros metálicos se aparean, anulándose entre sí.

-Se produce una disminución de la susceptibilidad, por debajo de la Temperatura de Néel.

- $\chi = f(H_0) > 0$.

--El acoplamiento de iones suele producirse por el mecanismo llamado de *supercambio*.

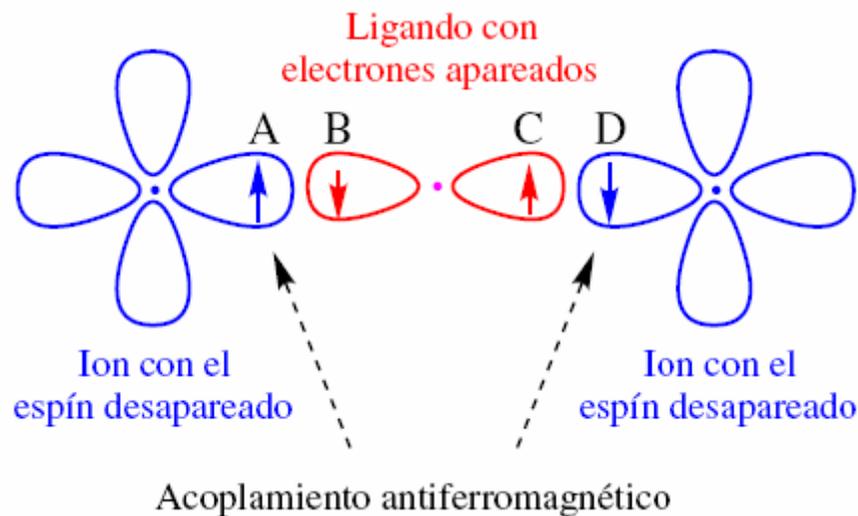


Figura 4.4. Acoplamiento antiferromagnético entre dos centros creado por la polarización del espín de un ligando puente. El espín del electrón desapareado A de un ion metálico polariza hacia sí el electrón con espín contrario B del par electrónico del ligando. De esta forma, el otro electrón del par electrónico del ligando C se polariza hacia el segundo ion y favorece el estado en el que el electrón desapareado D está apareado con A.

Tema 8: Magnetismo en compuestos de Coordinación

Comportamiento magnético con la Temperatura:

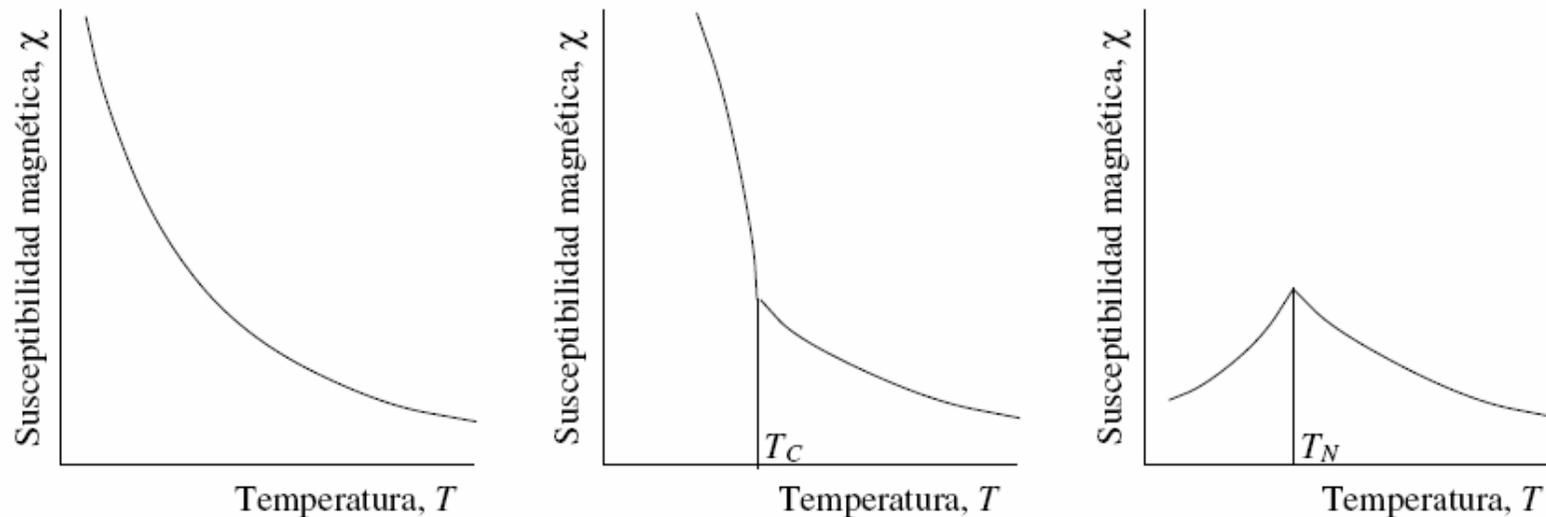


Figura 4.2. Comparación de la dependencia de la temperatura de sustancias paramagnéticas, ferromagnéticas y antiferromagnéticas. a) Una muestra paramagnética siguiendo la ley de Curie. b) En una sustancia ferromagnética, por debajo de la temperatura de Curie T_C , el efecto cooperativo de los iones se traduce en un fuerte aumento de la susceptibilidad. c) En una sustancia antiferromagnética, por debajo de la temperatura de Néel T_N , la interacción de los iones se traduce en una disminución de la susceptibilidad.

Tema 8: Magnetismo en compuestos de Coordinación

-Paramagnetismo

-Las características magnéticas de las sustancias dependen de las características eléctricas de sus partículas subatómicas y de su distribución orbital.

-El paramagnetismo está generado por sustancias que tienen electrones desapareados.

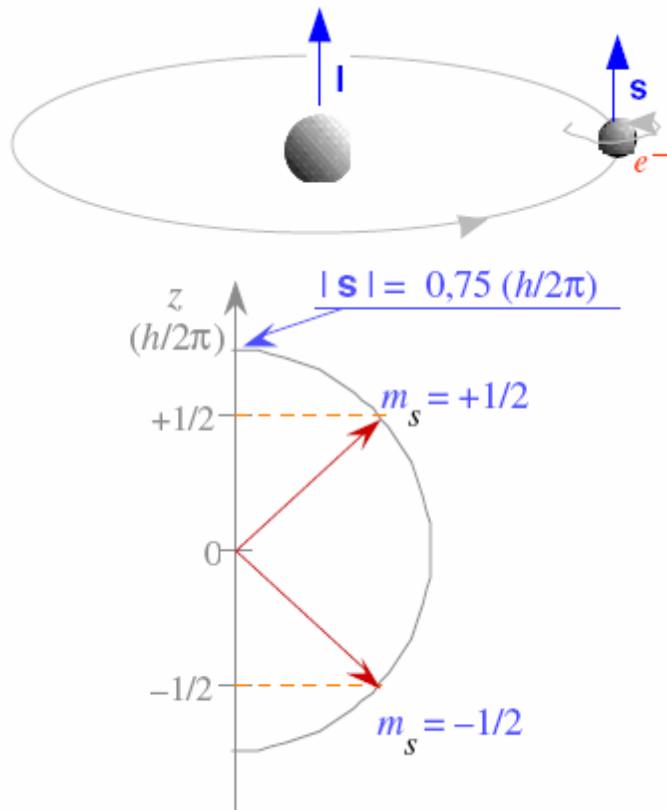


Figura 4.5. Representación de los momentos angulares orbital y de espín de un electrón. Sus módulo y orientaciones están cuantizados de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

s = número cuántico de espín
 \mathbf{s} = momento angular de espín $|\mathbf{s}| = \sqrt{s(s+1)} (h/2\pi)$

m_s = número cuántico magnético de espín
 \mathbf{m}_s = proyección del momento angular de espín en el eje de referencia $|\mathbf{m}_s| = m_s (h/2\pi)$

Las ecuaciones se dan para el momento angular de espín de un electrón (s). Ecuaciones análogas sirven para el momento angular orbital de un electrón (l), de espín total (S), orbital total (L) y angular total (J).

Tema 8: Magnetismo en compuestos de Coordinación

-Paramagnetismo

-Las características magnéticas de las sustancias dependen de las características eléctricas de sus partículas subatómicas y de su distribución orbital.

-El paramagnetismo está generado por sustancias que tienen electrones desapareados.

Momento angular-orbital de un electrón:

$$\mu_l = h/2\pi \sqrt{l(l+1)}$$

Momento angular de spin de un electrón:

$$\mu_s = g \sqrt{s(s+1)}$$

Tema 8: Magnetismo en compuestos de Coordinación

-Paramagnetismo

En un átomo polieletrónico se tiene en cuenta la suma de las contribuciones individuales (en realidad sólo de las capas de valencia, ya que las capas interiores no dan momento angular neto).

Momento angular-orbital de un electrón:

$$\mu_l = h/2\pi \sqrt{l(l+1)}$$

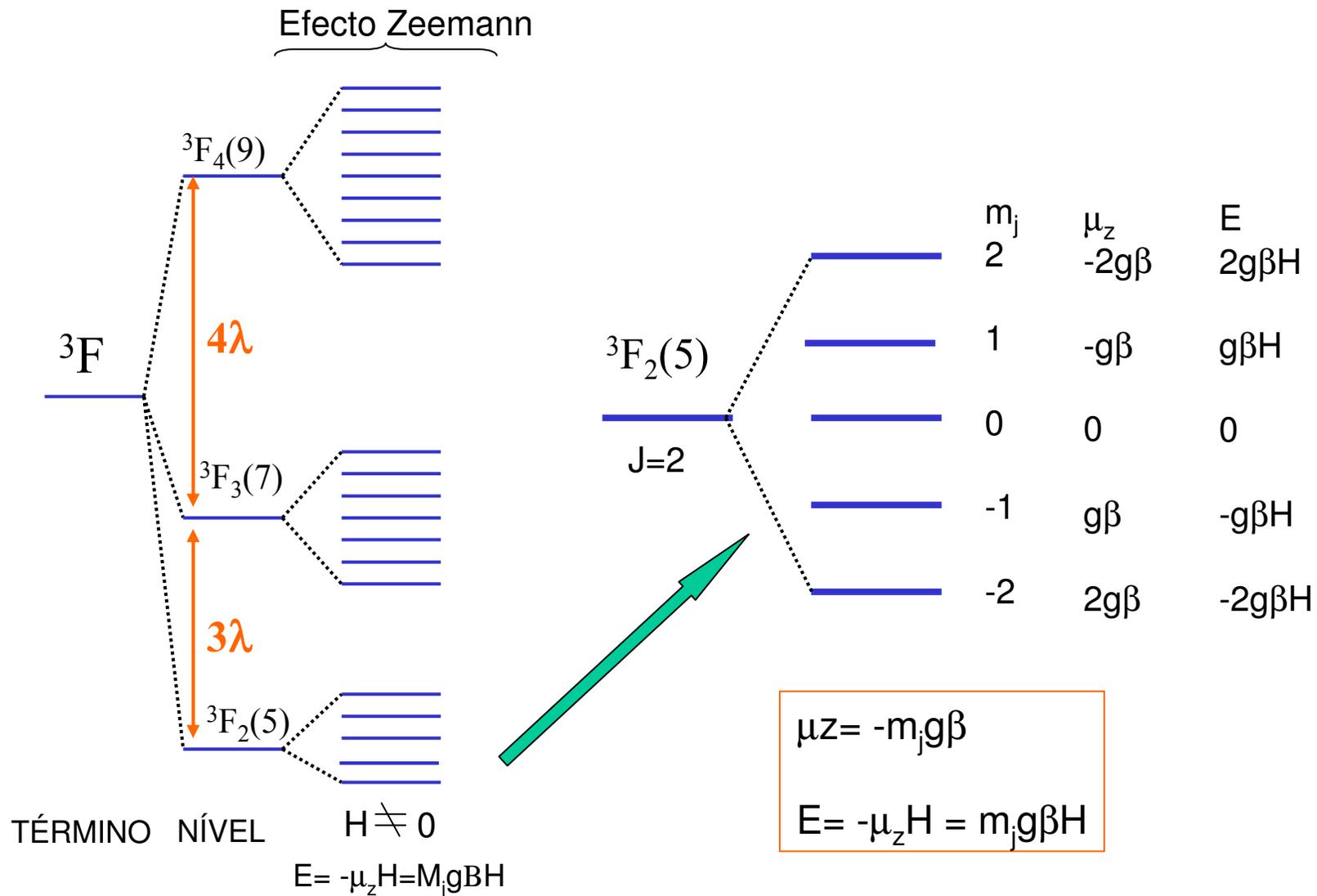
Momento angular de spin de un electrón:

$$\mu_s = g \sqrt{s(s+1)}$$

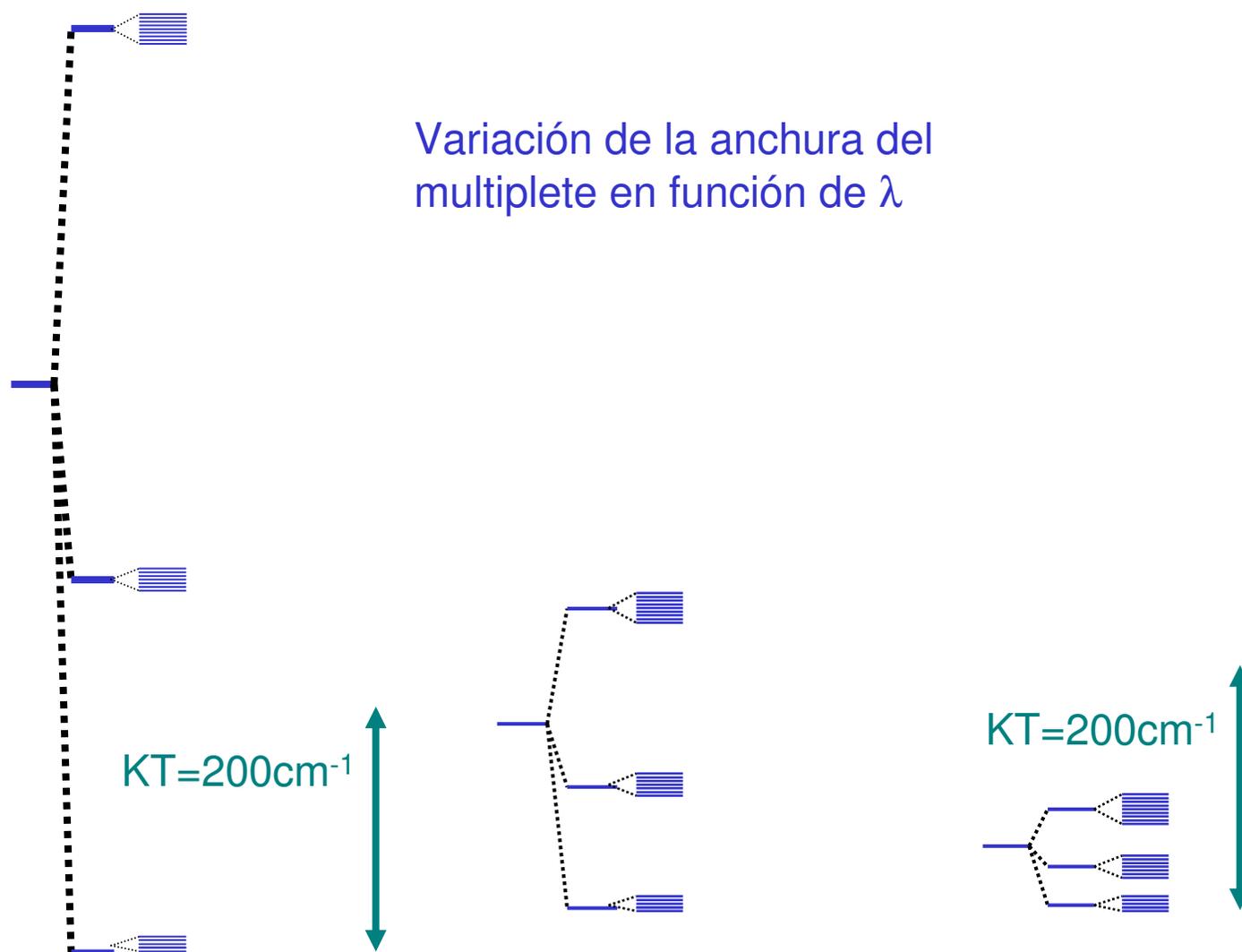
Si $L = 0$  $g = 2$; $\mu_s = \mu_{ss} = \text{spin-solo}$

Tema 8: Magnetismo en compuestos de Coordinación

Diagrama de desdoblamiento de términos/niveles para una configuración d^2 .



Tema 8: Magnetismo en compuestos de Coordinación

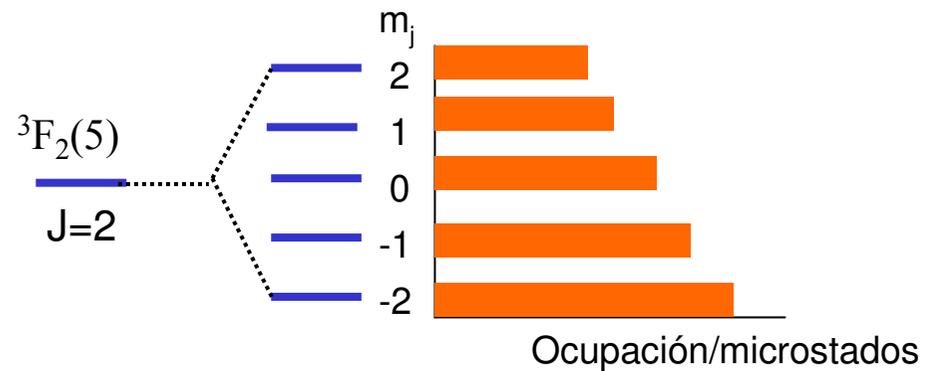
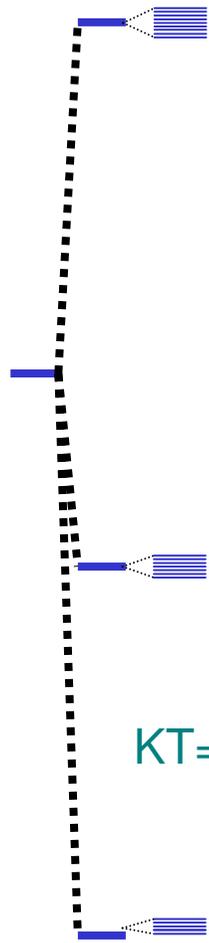


Tema 8: Magnetismo en compuestos de Coordinación

Sistemas con simetría esférica

1^{er} caso: Anchura del multiplete $\gg kT$

Las propiedades magnéticas las marca el **nivel**



$$\mu = g_j \sqrt{J(J+1)}$$

$$g_j = \left(1 + \frac{S(S+1) - L(L+1) + J(J+1)}{2J(J+1)} \right) = \text{factor de Landé}$$

Tema 8: Magnetismo en compuestos de Coordinación

Sistemas con simetría esférica

1^{er} caso: Anchura del multiplete $\gg kT$ Típico ejemplo: **Lantánidos**

-En los lantánidos y actínidos los orbitales f **no** están afectados por la presencia de ligandos, ya que estos orbitales son profundos (lantánidos $4f^n6s^2$; actínidos $5f^n7s^2$)

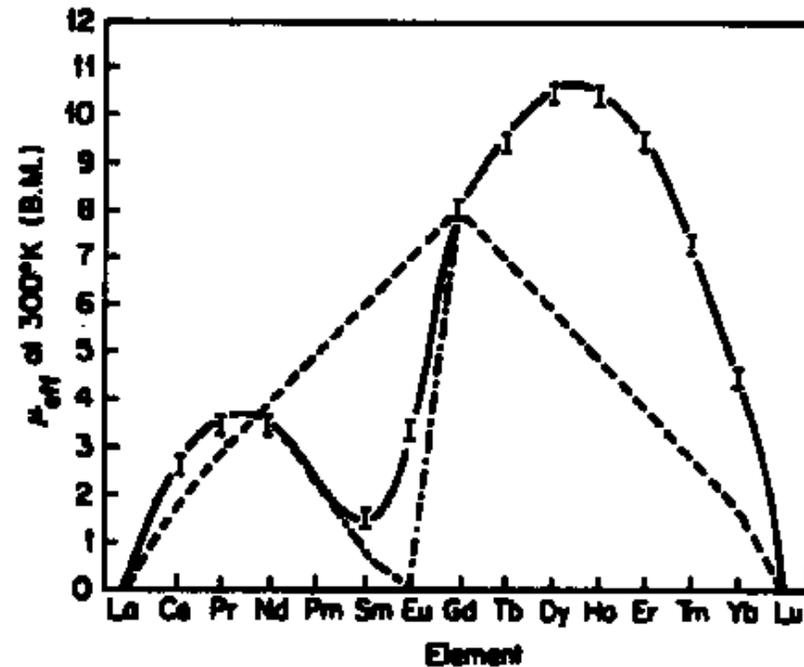


Los electrones f^n se comportan como si el ion estuviera en simetría esférica (ausencia de ligandos)

Tema 8: Magnetismo en compuestos de Coordinación

Sistemas con simetría esférica

1^{er} caso: Anchura del multiplete $\gg kT$ Típico ejemplo: **Lantánidos**

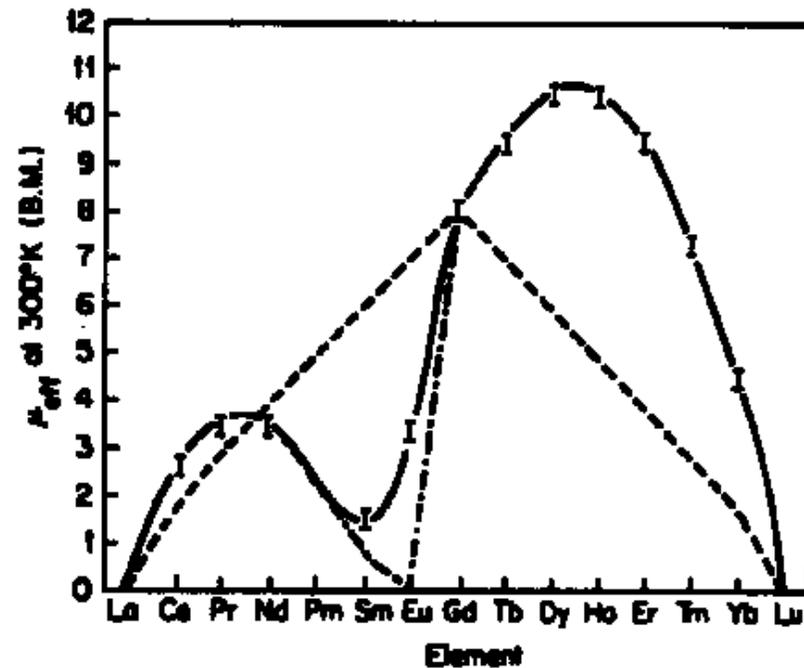


$$\mu = g_j \sqrt{J(J+1)} \quad g_j = \left(1 + \frac{S(S+1) - L(L+1) + J(J+1)}{2J(J+1)} \right) = \text{factor de Landé}$$

Tema 8: Magnetismo en compuestos de Coordinación

Sistemas con simetría esférica

1^{er} caso: Anchura del multiplete $\gg kT$ Típico ejemplo: **Lantánidos**

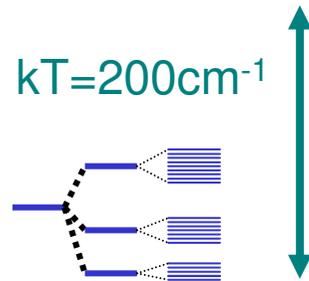


Cuestión: Justifica las diferencias de los valores de μ_{eff} del Gd^{3+} y Tb^{3+} , con respecto al valor que da la fórmula de μ_{SS} .

Tema 8: Magnetismo en compuestos de Coordinación

Sistemas con simetría esférica

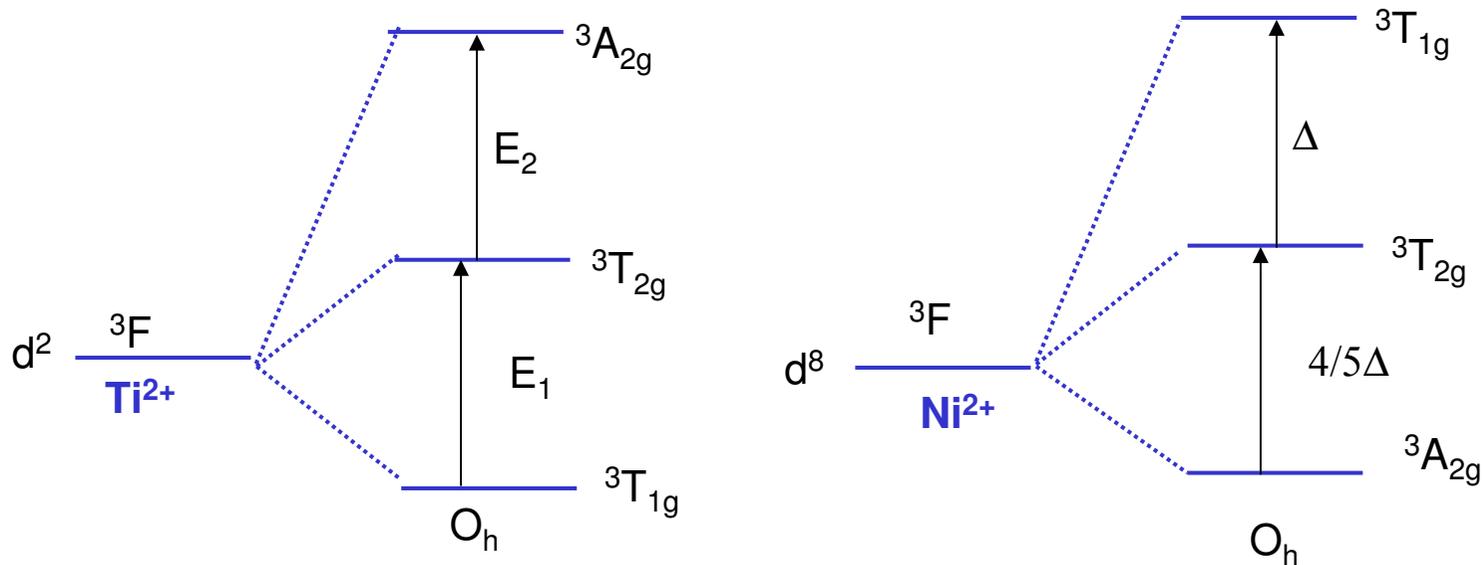
2º caso: Anchura del multiplete $\ll kT$ \longrightarrow Las propiedades magnéticas las marca el **término**



$$\mu = \sqrt{L(L+1) + 4S(S+1)}$$

Tema 8: Magnetismo en compuestos de Coordinación

En un compuesto en simetría no esférica, las prop. magnéticas vienen determinadas por el término fundamental resultante de su entorno geométrico



Términos A y E: $L=0$ \longrightarrow $\mu_{ss} = 2\sqrt{S(S+1)}$

Términos T: $L \neq 0$ \longrightarrow μ tiene contribución orbital

Tema 8: Magnetismo en compuestos de Coordinación

En los términos A_2 y E hay contribución orbital (pequeña), debido al acoplamiento S-O de 2^a orden:

Términos A_1

$$\lambda = 0$$

$$\mu_{ss} = 2 \sqrt{S(S+1)}$$

Términos A_2 y E

$$\lambda \neq 0 \text{ (2º Orden)}$$

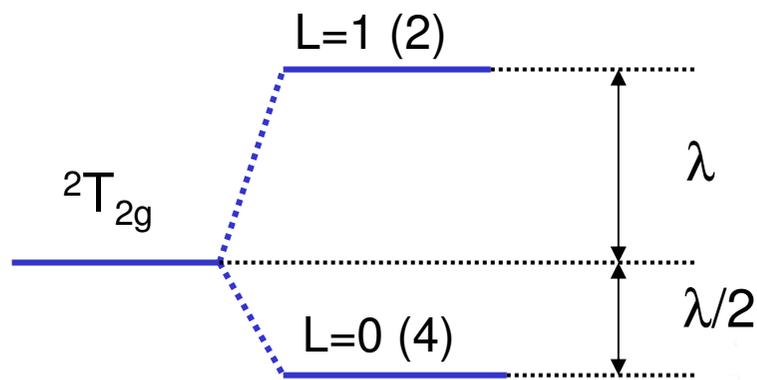
$$\mu_{\text{eff}} = \mu_{ss} [1 - \alpha(\lambda/\Delta)]$$

$$\begin{aligned} \alpha &= 2 \text{ (término E)} \\ &= 4 \text{ (Término } A_2) \end{aligned}$$

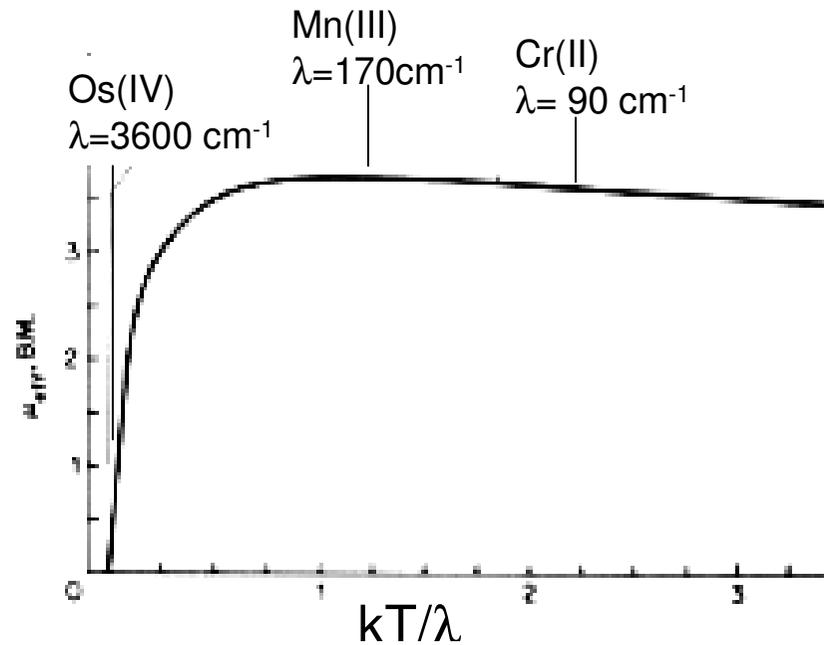
Tema 8: Magnetismo en compuestos de Coordinación

-En los términos T el momento magnético depende de la temperatura, tal como se muestra en el diagrama de Kotani:

Términos T



$$\mu_{\text{eff}} = f(T)$$



Curva $\mu_{\text{eff}} = f(\lambda, T)$ para una serie de iones d⁴

Diagrama Kotani

Tema 8: Magnetismo en compuestos de Coordinación

-En los términos T el momento magnético depende de la temperatura, tal como se muestra en el diagrama de Kotani:

Tabla 4.3. Momentos calculados y observados para iones 3d (alto espín)

Ion	Ion libre			Complejo			$\mu_{eff}(exp)$
	Configuración	Término	$g_J[J(J+1)]^{1/2}$	Configuración	Término	$2[S(S+1)]^{1/2}$	
Ti ³⁺ , V ⁴⁺	3d ¹	² D _{3/2}	1,55	t _{2g} ¹	² T _{2g} (S=1/2)	1,73	1,7 – 1,8
V ³⁺	3d ²	³ F ₂	1,63	t _{2g} ²	³ T _{1g} (S=1)	2,83	2,6 - 2,8
Cr ³⁺ , V ²⁺	3d ³	⁴ F _{3/2}	0,77	t _{2g} ³	⁴ A _{2g} (S=3/2)	3,87	~ 3,8
Mn ³⁺ , Cr ²⁺	3d ⁴	⁵ D ₀	0	t _{2g} ³ e _g ¹	⁵ E _g (S=2)	4,90	~ 4,9
Fe ³⁺ , Mn ²⁺	3d ⁵	⁶ S _{5/2}	5,92	t _{2g} ³ e _g ²	⁶ A _{1g} (S=5/2)	5,92	~ 5,9
Fe ²⁺	3d ⁶	⁵ D ₄	6,70	t _{2g} ⁴ e _g ²	⁵ T _{2g} (S=2)	4,90	5,1 - 5,5
Co ²⁺	3d ⁷	⁴ F _{9/2}	6,63	t _{2g} ⁵ e _g ²	⁴ T _{1g} (S=3/2)	3,87	4,1 - 5,2
Ni ²⁺	3d ⁸	³ F ₄	5,59	t _{2g} ⁶ e _g ²	³ A _{2g} (S=1)	2,83	2,8 - 4,0
Cu ²⁺	3d ⁹	² D _{5/2}	3,55	t _{2g} ⁶ e _g ³	² E _g (S=1/2)	1,73	1,7 - 2,2

Tema 8: Magnetismo en compuestos de Coordinación

Cuestión:

El valor del momento magnético efectivo del complejo CoCl_4^{2-} ,

- ¿Estará más próximo al que cabe esperar para el ión metálico libre o al calculado suponiendo un quenching total de la función orbital? ¿Por qué?
- ¿Será mayor o menor que el valor de spin-solo?
- ¿Será mayor o menor que el momento magnético de CoBr_4^{2-} ?