

**Guía 7: Magnetismo atómico e itinerante****1. Momento magnético atómico.**

Considere una configuración electrónica  $(n\ell)^q$  y su término atómico fundamental  $^{2S+1}L_J$  (en régimen de acoplamiento  $LS$ , con  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ ). Para determinar  $^{2S+1}L_J$ , puede aplicar las tres reglas de Hund (máximo  $S$ , luego máximo  $L$ , y elección de  $J$  según la subcapa esté menos/igual/más que medio llena).

Se busca, para distintos elementos, estudiar el momento magnético atómico efectivo:

$$\mu_{\text{eff}} \equiv \sqrt{\langle \boldsymbol{\mu}^2 \rangle}, \quad \boldsymbol{\mu} = -\mu_B(\mathbf{L} + g_0\mathbf{S}), \quad g_0 \simeq 2.$$

**a) Metales de transición (3d)**

Explique por qué en iones 3d el momento orbital suele estar cuenchado (esquema  $L \simeq 0$ ) y halle la siguiente aproximación para el momento magnético efectivo:

$$\mu_{\text{eff}} \simeq g_0 \mu_B \sqrt{S(S+1)}.$$

**b) Tierras raras (4f)**

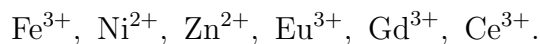
Explique por qué en iones 4f el momento orbital debe considerarse (esquema  $LSJ$ ) y determine el momento magnético efectivo como:

$$\mu_{\text{eff}} \simeq g \mu_B \sqrt{J(J+1)}, \quad g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)},$$

indicando brevemente cómo obtener el factor de Landé  $g$  a partir de la proyección sobre  $\mathbf{J}$ .

**c) Aplicaciones**

Considere los siguientes iones:



Para cada uno de ellos, determine:

- Grupo de elementos.
- Configuración electrónica.
- Espín total  $S$  (y, si corresponde,  $L$  y  $J$ ).
- Momento magnético efectivo  $\mu_{\text{eff}}$ .
- Significado físico de ese resultado.

## 2. (Opcional) Hamiltoniano de Pauli.

Considere el Hamiltoniano de Pauli para un electrón libre

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{(\vec{\sigma} \cdot \mathbf{p})^2}{2m}.$$

Incorpore el acoplamiento mínimo  $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} + e\mathbf{A}/c$ , un campo magnético externo uniforme  $\mathbf{H}$  y use el gauge simétrico  $\mathbf{A} = \frac{1}{2}\mathbf{H} \times \mathbf{r}$ . En estas condiciones:

- a) Calcule la variación de energía  $\Delta E_n$  de un estado atómico  $|n\rangle$  mediante teoría de perturbaciones hasta segundo orden y obtenga

$$\Delta E_n = \mu_B \mathbf{H} \cdot \langle n | \mathbf{L} + g_0 \mathbf{S} | n \rangle + \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle n | \mu_B \mathbf{H} \cdot (\mathbf{L} + g_0 \mathbf{S}) | n' \rangle|^2}{E_n - E_{n'}} + \frac{e^2 H^2}{8mc^2} \langle n | \sum_i (\hat{x}_i^2 + \hat{y}_i^2) | n \rangle.$$

- b) Identifique el origen físico de cada término de  $\Delta E_n$ : paramagnético de primer orden (Zeeman), paramagnético de segundo orden (Van Vleck) y diamagnético de segundo orden (Larmor).  
c) Indique brevemente en qué condiciones cada contribución domina o puede despreciarse.

## 3. Diamagnetismo de Larmor.

Considere un átomo/ión en su estado fundamental  $|0\rangle$  sometido a un campo magnético uniforme y débil  $\mathbf{H} = H \hat{\mathbf{z}}$ . El corrimiento de energía asociado al término diamagnético es

$$\Delta E_0^{(2)} = \frac{e^2 H^2}{8mc^2} \langle 0 | \sum_i (\hat{x}_i^2 + \hat{y}_i^2) | 0 \rangle.$$

- a) Explique por qué, en átomos/iones de capa cerrada (por ejemplo, gases nobles o iones con configuración tipo gas noble), se tiene  $J = L = S = 0$ , no hay momento magnético permanente, y solo el término diamagnético constituye el aporte dominante a campo débil.  
b) Muestre que, para una densidad electrónica esféricamente simétrica (para cada electrón  $i$ ),

$$\langle x_i^2 + y_i^2 \rangle = \frac{2}{3} \langle r_i^2 \rangle, \quad \langle r_i^2 \rangle = \int d^3 r_i |\Psi(\mathbf{r}_i)|^2 r_i^2.$$

*Sugerencia:* puede verificarlo en el ejemplo 1s,

$$\Psi_{1s}(r_i) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r_i/a_0}.$$

- c) Halle la susceptibilidad magnética de Larmor por átomo/ión

$$\chi_{\text{core}} \equiv - \lim_{H \rightarrow 0} \frac{1}{H} \frac{\partial \Delta E_0^{(2)}}{\partial H},$$

Verifique que  $\chi_{\text{core}} < 0$  y, por lo tanto, la contribución es diamagnética.

- d) Muestre que, para un átomo/ión con  $Z^*$  electrones ligados (equivalentes) y densidad esférica

amente simétrica, la susceptibilidad de Larmor puede escribirse como

$$\chi_{\text{core}} = -\frac{\alpha^2 a_0}{6} Z^* \langle r^2 \rangle, \quad \langle r^2 \rangle \equiv \frac{1}{Z^*} \sum_{i=1}^{Z^*} \langle 0 | r_i^2 | 0 \rangle,$$

$$a_0 \equiv \frac{\hbar^2}{m e^2} = 0,529 \text{ \AA}, \quad \alpha \equiv \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137}.$$

donde  $\langle r^2 \rangle$  es el radio cuadrático medio,  $a_0$  es el radio de Bohr y  $\alpha$  es la constante de estructura fina.

e) Para el átomo de hidrógeno ( $Z^* = 1$ ), calcule explícitamente

$$\langle r^2 \rangle = \int d^3r |\Psi_{1s}(\mathbf{r})|^2 r^2$$

y muestre que  $\langle r^2 \rangle = 3a_0^2$ . Con ese resultado, obtenga la susceptibilidad molar

$$\chi_{\text{core}}^{(\text{mol})} = N_A \chi_{\text{core}}, \quad N_A = 0,60222 \times 10^{24} \text{ mol}^{-1}.$$

#### 4. Paramagnetismo de Van Vleck.

Considere un átomo/ión en su estado fundamental  $|0\rangle$  sometido a un campo magnético uniforme y débil  $\mathbf{H} = H \hat{\mathbf{z}}$ . El corrimiento de energía de segundo orden debido al término paramagnético es

$$\Delta E_0^{(2)} = -H^2 \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle 0 | \hat{\mu}_z | n \rangle|^2}{E_n - E_0}, \quad \hat{\mu}_z = \mu_B (\hat{L}_z + g_0 \hat{S}_z).$$

a) Explique por qué, si el sistema no posee momento magnético permanente (por ejemplo, un ión con  $J = 0$ ),

$$\langle 0 | \hat{\mu}_z | 0 \rangle = 0,$$

entonces el corrimiento de primer orden se anula y, al despreciar el término diamagnético, solo el aporte de segundo orden paramagnético domina a campo débil.

b) Deduzca una expresión explícita para la susceptibilidad de Van Vleck,

$$\chi_{\text{VV}} \equiv - \lim_{H \rightarrow 0} \frac{1}{H} \frac{\partial \Delta E_0^{(2)}}{\partial H},$$

en términos de  $\langle 0 | \hat{\mu}_z | n \rangle$  y  $E_n - E_0$ . Verifique además que es paramagnética ( $\chi_{\text{VV}} > 0$ ).

c) Discuta bajo qué condición energética (comparando  $k_B T$  con  $\Delta \equiv E_1 - E_0$ ) esta contribución puede considerarse aproximadamente independiente de la temperatura.

#### 5. Paramagnetismo de Curie.

Considere  $N$  átomos/iones paramagnéticos **no interactuantes** en un volumen  $V$ , cada uno en un multiplete bien definido con momento angular total  $J$  y factor de Landé  $g$ , sometidos a un

campo magnético uniforme  $\mathbf{H} = H \hat{\mathbf{z}}$ . El corrimiento de energía de primer orden (Zeeman) es

$$\Delta E_m^{(1)} = \mu_B \mathbf{H} \cdot \langle Jm | \mathbf{L} + g_0 \mathbf{S} | Jm \rangle, \quad m = -J, -J+1, \dots, J,$$

donde, al restringirse al subespacio de  $J$  definido, se usa

$$\hat{\mu}_z = -\mu_B (\hat{L}_z + g_0 \hat{S}_z) = -g\mu_B \hat{J}_z.$$

a) Verifique que los niveles de energía (espectro de Zeeman) por ión son

$$E_m = -g\mu_B H m, \quad m = -J, -J+1, \dots, J.$$

b) Calcule la función de partición por ión:

$$Z_1 = \sum_{m=-J}^J e^{-\beta E_m}, \quad \beta \equiv (k_B T)^{-1}.$$

c) Calcule el momento magnético medio por ión y la magnetización por unidad de volumen:

$$\langle \mu_z \rangle = \frac{1}{Z_1} \sum_{m=-J}^J (g\mu_B m) e^{-\beta E_m}, \quad M(H, T) = \frac{1}{V} \left\langle \sum_{i=1}^N \hat{\mu}_{z,i} \right\rangle = \frac{N}{V} \langle \mu_z \rangle.$$

d) En el límite  $g\mu_B H \ll k_B T$  (campo débil, alta temperatura), muestre que

$$\langle \mu_z \rangle \simeq \frac{(g\mu_B)^2}{3k_B T} J(J+1) H.$$

e) Obtenga la susceptibilidad

$$\chi \equiv \left. \frac{\partial M}{\partial H} \right|_{H \rightarrow 0},$$

y deduzca la ley de Curie

$$\chi = \frac{C}{T}, \quad C = \frac{N}{V} \frac{(g\mu_B)^2}{3k_B} J(J+1).$$

## 6. Paramagnetismo de Curie–Weiss (campo medio).

En el ejercicio de Curie se describen  $N$  iones *no interactuantes* mediante un Hamiltoniano que es suma de términos de un solo ión. Considere ahora que, además del acoplamiento de Zeeman lineal con un campo uniforme  $\mathbf{H} = H \hat{\mathbf{z}}$ , incorporamos **interacciones** entre momentos locales en forma de un intercambio efectivo (tipo Heisenberg) proyectado al subespacio de  $J$ :

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i=1}^N \hat{\mathcal{H}}_0^{(i)} - \sum_{i=1}^N \hat{\mu}_{z,i} H - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \mathcal{J}_{ij} \hat{\mathbf{J}}_i \cdot \hat{\mathbf{J}}_j, \quad \hat{\mu}_{z,i} = g\mu_B \hat{J}_{z,i},$$

donde  $\hat{\mathcal{H}}_0^{(i)}$  denota el Hamiltoniano interno del ión  $i$  en ausencia de campo externo. En el régimen de

campo débil y acoplamiento débil (alta temperatura) se asume una respuesta uniforme y colineal con el campo, es decir

$$\langle \hat{\mathbf{J}}_i \rangle = \langle \hat{J}_z \rangle \hat{\mathbf{z}} \quad (\forall i), \quad |\mathcal{J}_0| \ll k_B T, \quad \mathcal{J}_0 \equiv \sum_{j(\neq i)} \mathcal{J}_{ij}.$$

a) Aplique el desacople estándar de campo medio

$$\hat{\mathbf{J}}_i \cdot \hat{\mathbf{J}}_j \simeq \hat{\mathbf{J}}_i \cdot \langle \hat{\mathbf{J}}_j \rangle + \langle \hat{\mathbf{J}}_i \rangle \cdot \hat{\mathbf{J}}_j - \langle \hat{\mathbf{J}}_i \rangle \cdot \langle \hat{\mathbf{J}}_j \rangle,$$

y muestre que la interacción se traduce en un término lineal en  $\hat{J}_{z,i}$ , equivalente a un Zeeman extra. Es decir, que el Hamiltoniano de un ión puede escribirse como

$$\hat{\mathcal{H}}_i^{\text{MF}} = \hat{\mathcal{H}}_0^{(i)} - \hat{\mu}_{z,i} H_{\text{eff}} + \text{cte}, \quad H_{\text{eff}} = H + \lambda M, \quad M = \frac{1}{V} \left\langle \sum_{i=1}^N \hat{\mu}_{z,i} \right\rangle = \frac{N}{V} \langle \mu_z \rangle.$$

b) Obtenga una ecuación para la magnetización  $M(H, T)$  considerando que, en campo medio, cada ión ve un campo externo efectivo, es decir

$$M = \chi_0 H_{\text{eff}} = \chi_0 (H + \lambda M), \quad \chi_0 = \frac{C}{T},$$

donde  $\chi_0$  es la susceptibilidad de Curie (no interactuante).

c) A partir de la magnetización, determine la susceptibilidad de Curie–Weiss

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta}, \quad \Theta \equiv \lambda C.$$

d) Explique por qué  $\Theta$  indica el carácter ferro ( $\Theta > 0$ ) o antiferromagnético ( $\Theta < 0$ ) de la tendencia (signo del campo medio), pero no determina por sí sola la temperatura crítica ni garantiza el tipo de orden que efectivamente aparece.

## 7. Paramagnetismo de Pauli y diamagnetismo de Landau (magnetismo itinerante).

Considere un gas de electrones no interactuantes en un metal, a  $T \simeq 0$ , con densidad de estados por unidad de volumen  $g(\varepsilon)$  y nivel de Fermi  $\varepsilon_F$ . En un campo uniforme  $\mathbf{H} = H \hat{\mathbf{z}}$ , el término de Zeeman desplaza las energías de espín  $\uparrow / \downarrow$  en  $\mp \mu_B H$ .

a) Muestre que, a orden lineal en  $H$ , el desbalance de poblaciones  $N_\uparrow - N_\downarrow$  proviene sólo de estados dentro de una ventana de ancho  $\sim \mu_B H$  alrededor de  $\varepsilon_F$ , y obtenga

$$N_\uparrow - N_\downarrow = 2 \mu_B H g(\varepsilon_F) V.$$

b) Usando  $M = \mu_B (N_\uparrow - N_\downarrow) / V$ , deduzca la susceptibilidad de Pauli

$$\chi_P \equiv \left. \frac{\partial M}{\partial H} \right|_{H \rightarrow 0} = 2 \mu_B^2 g(\varepsilon_F).$$

c) La cuantización orbital en campo uniforme conduce a una contribución diamagnética (Lan-

dau) que, para electrones libres en 3D, satisface

$$\chi_L = -\frac{1}{3}\chi_P, \quad \Rightarrow \quad \chi_{it} \equiv \chi_P + \chi_L = \frac{2}{3}\chi_P.$$

Aceptando este resultado, discuta por qué en un metal típico la susceptibilidad total puede modelarse como

$$\chi_{tot}(T) \simeq \chi_{core} + \chi_{VV} + \chi_{it},$$

y por qué  $\chi_{it}$  suele depender débilmente de  $T$  cuando  $k_B T \ll \varepsilon_F$ .

## 8. Interpretación de susceptibilidades magnéticas.

Se miden dos curvas  $\chi(T)$  en campo débil. Una corresponde a un metal simple (sin momentos locales) y la otra a un aislante con momentos locales (descrita por Curie–Weiss más fondo).

- Explique cómo identificaría, a partir de la forma de  $\chi(T)$ , cuál es el metal y cuál el aislante.
- Indique qué sugiere que el valor de alta  $T$  (fondo  $\chi_0$ ) sea negativo o positivo.
- Describa un procedimiento gráfico simple para estimar  $C$  y  $\Theta$  en la curva tipo Curie–Weiss sin conocer  $\chi_0$  a priori.

*Lectura (muy) recomendada:* S. Mugiraneza y A. M. Hallas, “Tutorial: A beginner’s guide to interpreting magnetic susceptibility data with the Curie–Weiss law”, *Communications Physics* **5**, 95 (2022), doi: 10.1038/s42005-022-00853-y.

## 9. Ejemplo de interpretación de la susceptibilidad magnética: $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2$ .

La Fig. 1 muestra la susceptibilidad magnética  $\chi(T)$  medida en campo débil para el compuesto  $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2$ . Se asume que el único ion que puede aportar un momento magnético es el Cr (el resto de los iones aporta, a lo sumo, un término de fondo aproximadamente constante).

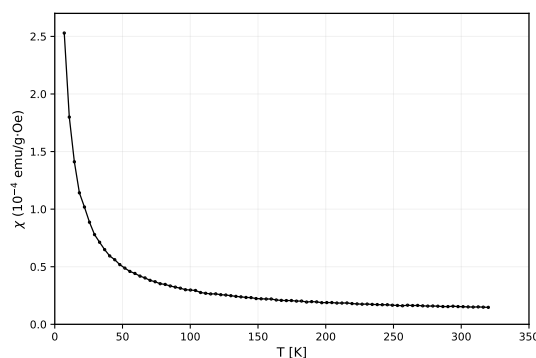


Figura 1: Susceptibilidad  $\chi(T)$  de  $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2$  en campo débil.

- A partir de la forma de  $\chi(T)$ , indique si el comportamiento es compatible con: un metal simple, un paramagneto (tipo Curie/Curie–Weiss) o un material con orden magnético (ferro o antiferromagnético).
- Con base en su respuesta anterior, decida si la contribución dominante es más consistente con momentos localizados en el ion Cr o con una respuesta itinerante (tipo Pauli).
- Indique si sería posible obtener  $g^2 S(S+1)$  a partir del gráfico.