

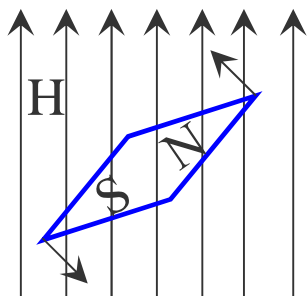
Definizioni

Campo magnetico H è prodotto ogni volta che si ha movimento di cariche elettriche (Oersted 1819)

Magnetizzazione M risposta del materiale al campo magnetico: permanente o indotta (momento magnetico per unità di volume)

Induzione magnetica B Flusso di campo magnetico totale all'interno del materiale

Il campo magnetico è un campo vettoriale che interagisce con un momento di dipolo magnetico provocandone la torsione. L'energia di interazione è definita da



$$E = -\mu_0 \vec{m} \cdot \vec{H}$$

e la torsione come

$$\vec{\tau} = \mu_0 \vec{m} \wedge \vec{H}$$

Nel vuoto

$$\vec{B}_0 = \mu_0 \vec{H}$$

$$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ NA}^{-2} \text{ (T m A}^{-1}\text{)}$$
$$\epsilon_0 \mu_0 = c^{-2}$$

Nel sistema CGS

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

B in gauss

H in oersted

M in emu/cm³ (\equiv Oe)

Nel sistema SI

$$B = \mu_0 (H + M)$$

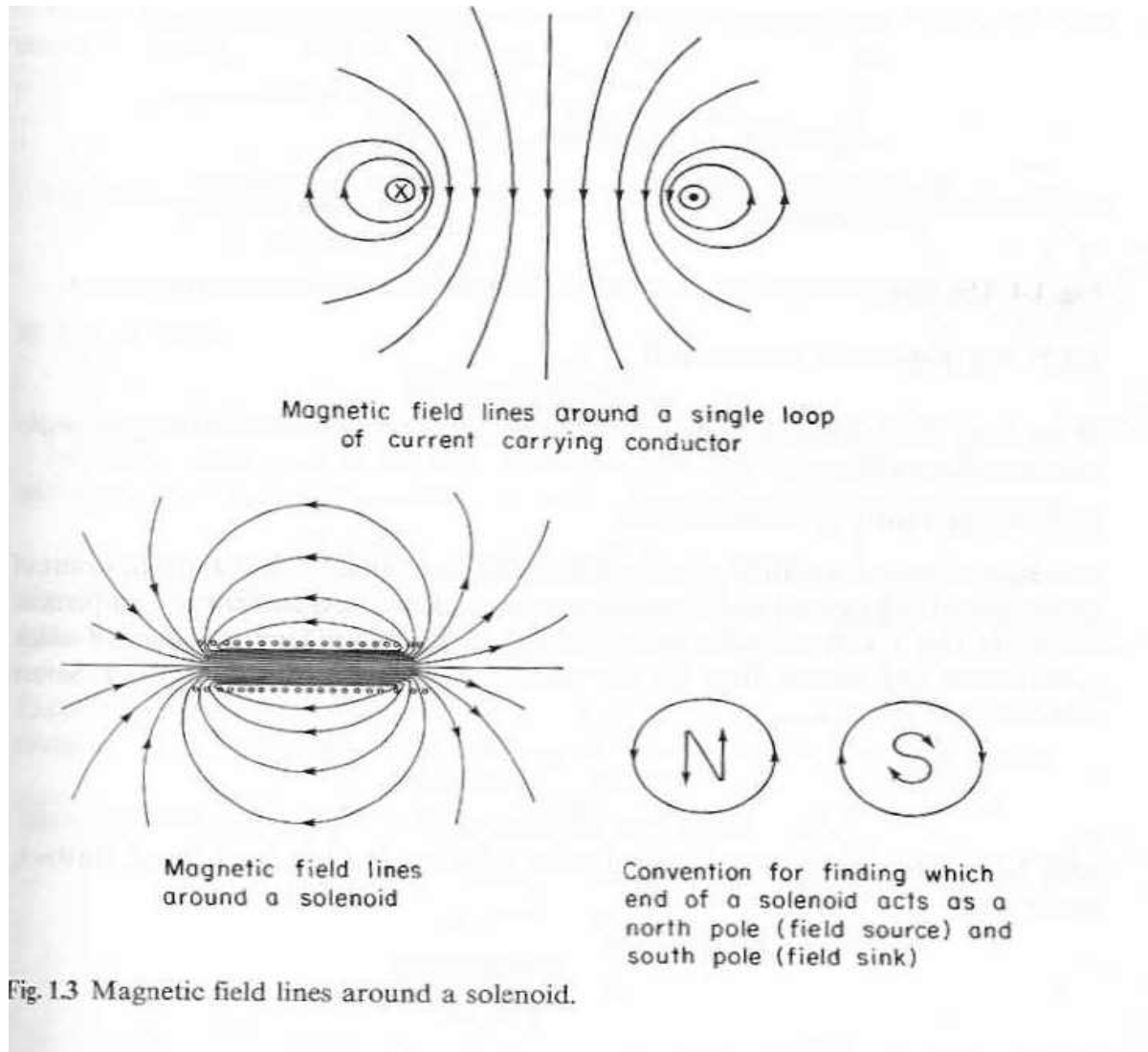
B in Tesla

H in Amp/metro

M in Amp/metro

Sorgente	Induzione magnetica (T)
Cervello	10^{-12}
Galassia	10^{-10}
Cuore	10^{-10}
Magnete permanente	$10^{-1} - 1$
Elettromagnete	1
Magnete superconduttore	1 - 20
Nucleo del Fe metallico	30
Nucleo di Ho metallico a 4.2K	740
Stelle nane bianche	$\leq 10^4$
Stelle a neutroni	10^8

ESEMPI DI CAMPI MAGNETICI



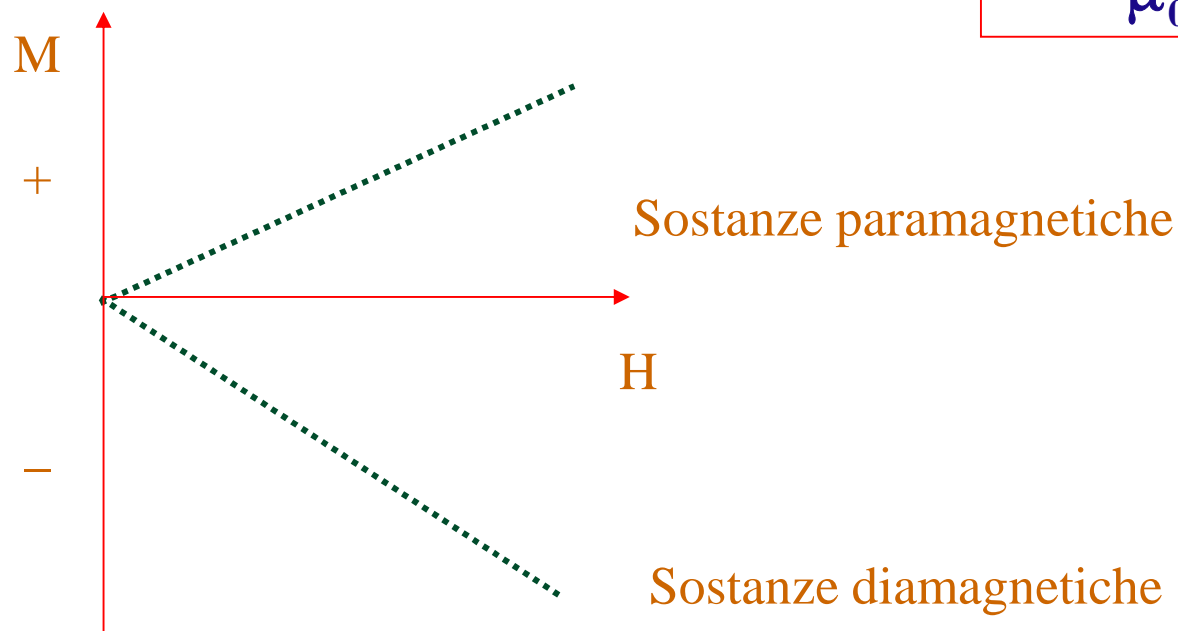
$$\frac{B}{H} = \mu$$

permeabilità



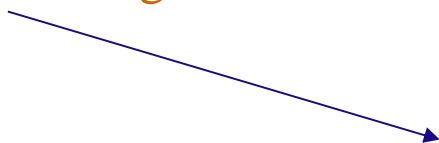
$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0}$$

Permeabilità relativa



$$\chi = \frac{M}{H}$$

Suscettività magnetica: risposta del materiale all'azione del campo magnetico



$$\mu_r = 1 + \chi$$

Esercizio 1

Determinare l'induzione magnetica del ferro.

Dati

$$H = 400 \text{ Amp/m}$$

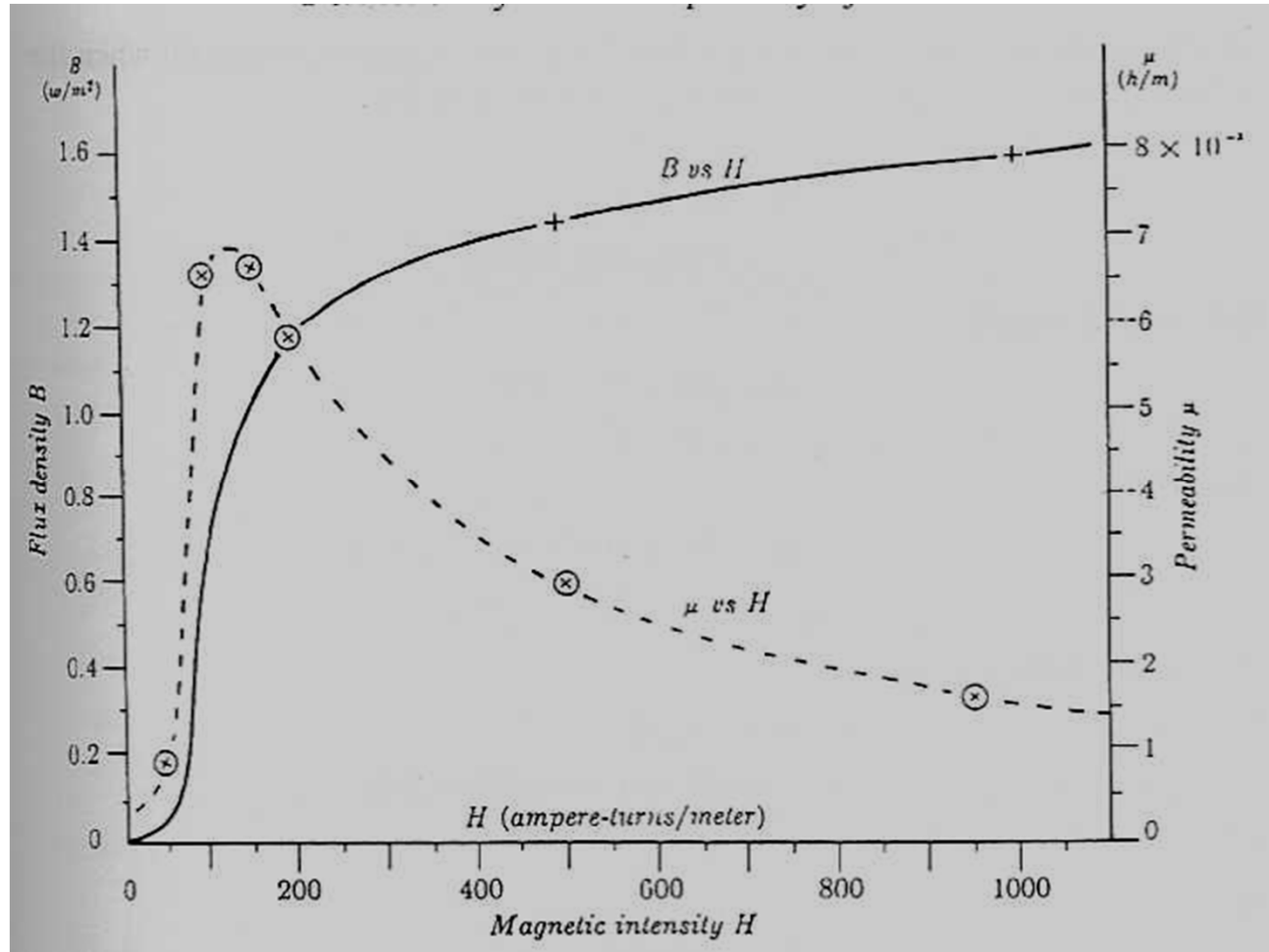
$$\mu_r = 3000$$

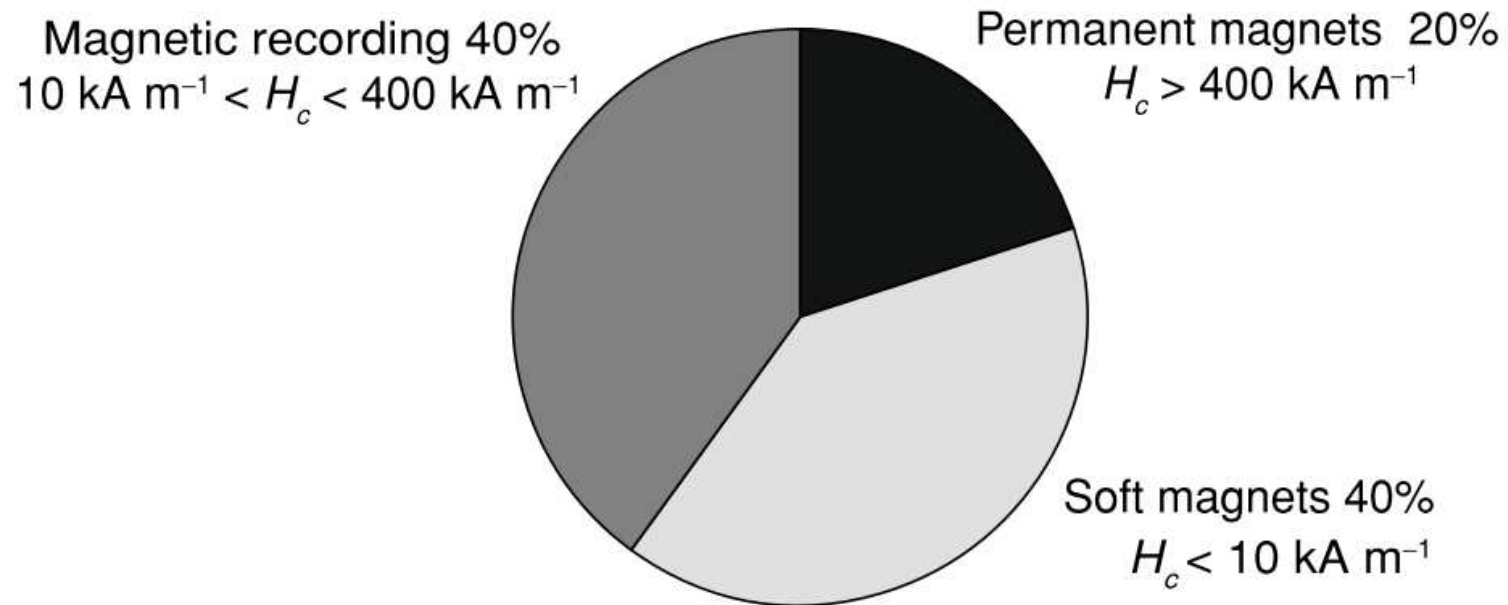
$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) = \mu_0 \mu_r \mathbf{H}$$

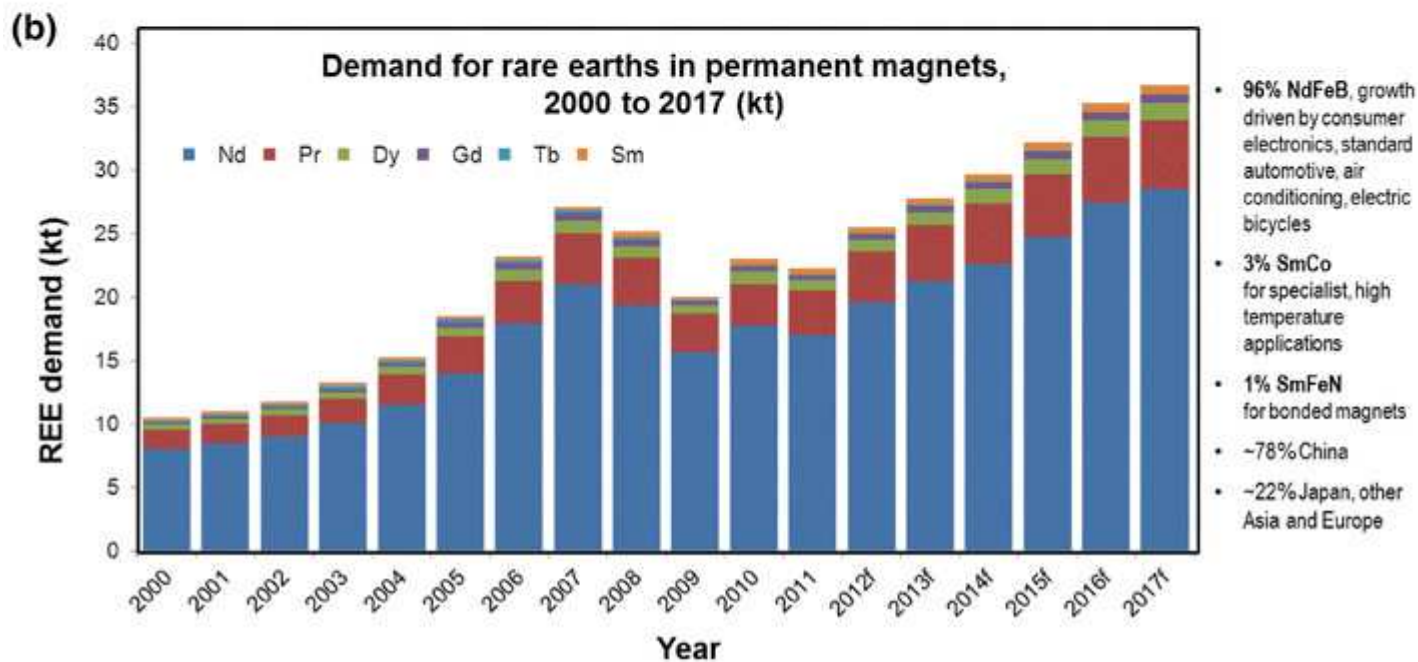
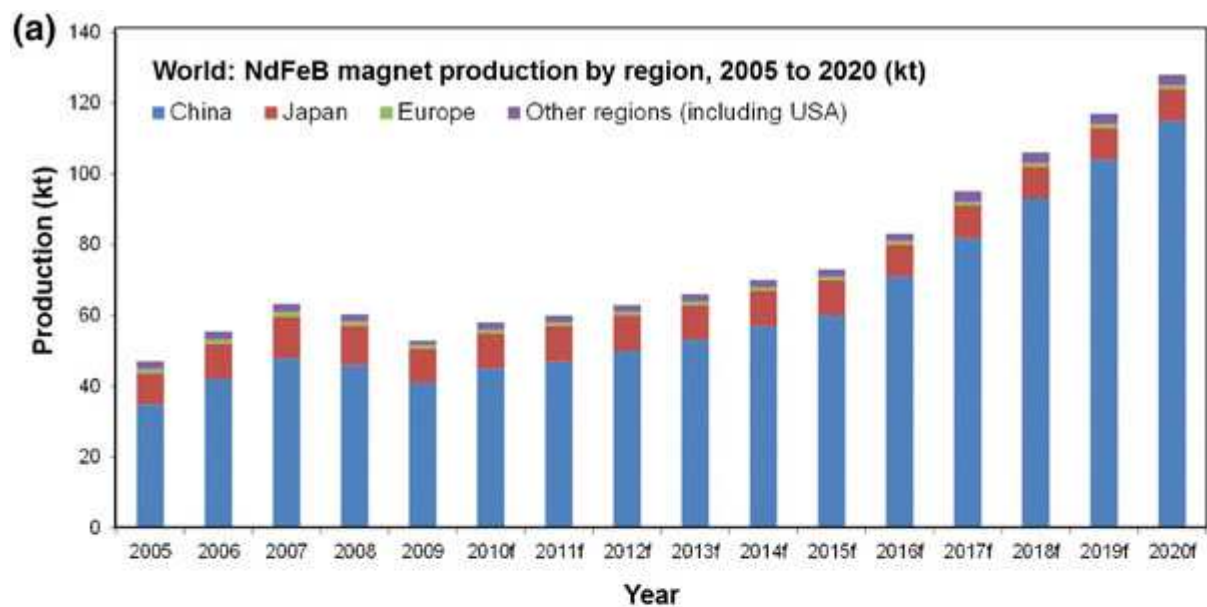
$$\mathbf{B} = (4\pi \cdot 10^{-7}) (3000)(400) = 0.48 \cdot \pi = 1.51 \text{ T}$$

		Suscettività (χ)	Permeabilità (μ_r)
diamagneti	Bi	$-1.31 \cdot 10^{-6}$.99983
	Be	$-1.85 \cdot 10^{-6}$.99998
	Ag	$-2.02 \cdot 10^{-6}$.99997
	Cu	$-0.77 \cdot 10^{-6}$.99999
paramagneti	W	$6.18 \cdot 10^{-6}$	1.00008
	Al	$1.65 \cdot 10^{-6}$	1.00002
	Pt	$21.0 \cdot 10^{-6}$	1.00026
	Mn	$66.1 \cdot 10^{-6}$	1.00083
Ferromagneti	Ferrite M33		750
	Fe (99.8%)		3000
	supermalloy		1000000

Nei sistemi magnetici ordinati la suscettività e la permeabilità non hanno valori costanti con il campo applicato.



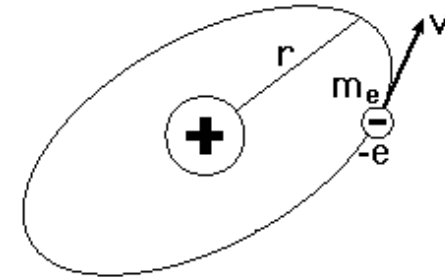




Origine del momento magnetico:

1] momento magnetico orbitale

Il termine orbitale del momento magnetico atomico può essere ottenuto per analogia con una spira percorsa da corrente.



Per una spira

$$\vec{\mu} = I \cdot A$$

Per un elettrone

$$|\vec{\mu}| = I \cdot A = I \cdot \pi r^2 = -\frac{e\omega}{2\pi} \cdot \pi r^2 = \frac{1}{2}|e|\omega r^2$$

Il momento angolare vale

$$l = m_e \omega r^2$$

Relazione tra momento magnetico e momento angolare:

$$\vec{\mu} = -\frac{|e|\hbar}{2m_e} \vec{l}$$

Ma la meccanica quantistica...

$$|\vec{l}| = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi}$$

Modulo del momento angolare orbitale

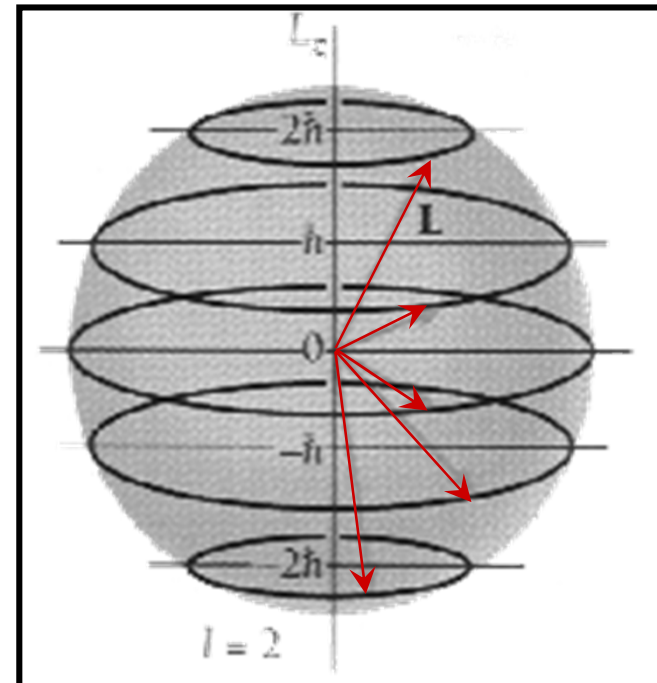
$$|\vec{l}_z| = m_l \frac{h}{2\pi}$$

Componente lungo z del momento angolare orbitale

Principio di Heisenberg

$$m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l$$

Quantizzazione spaziale del momento angolare orbitale



Momento magnetico angolare

$$|\vec{\mu}_l| = \frac{|e|}{2m_e} \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi}$$

La componente lungo z sarà data da

$$|\mu_l^z| = \frac{|e|}{2m_e} m_l \frac{h}{2\pi}$$

Origine del momento magnetico: 2] momento magnetico di spin

L' elettrone possiede un momento angolare intrinseco (spin).

(1922) Stern e Gerlach experiment

(1924) Uhlenbeck e Goudsmit proposal

(1927) Dirac theory

$$|\vec{s}| = \sqrt{s(s+1)} \frac{h}{2\pi} = \sqrt{\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right)} h = \sqrt{3} \frac{h}{4\pi}$$

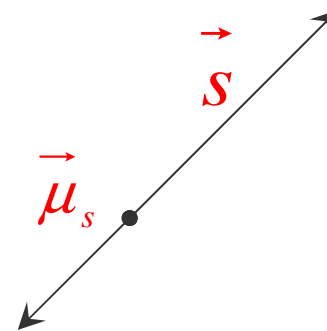
Modulo del momento
angolare di spin

Principio di
Heisenberg

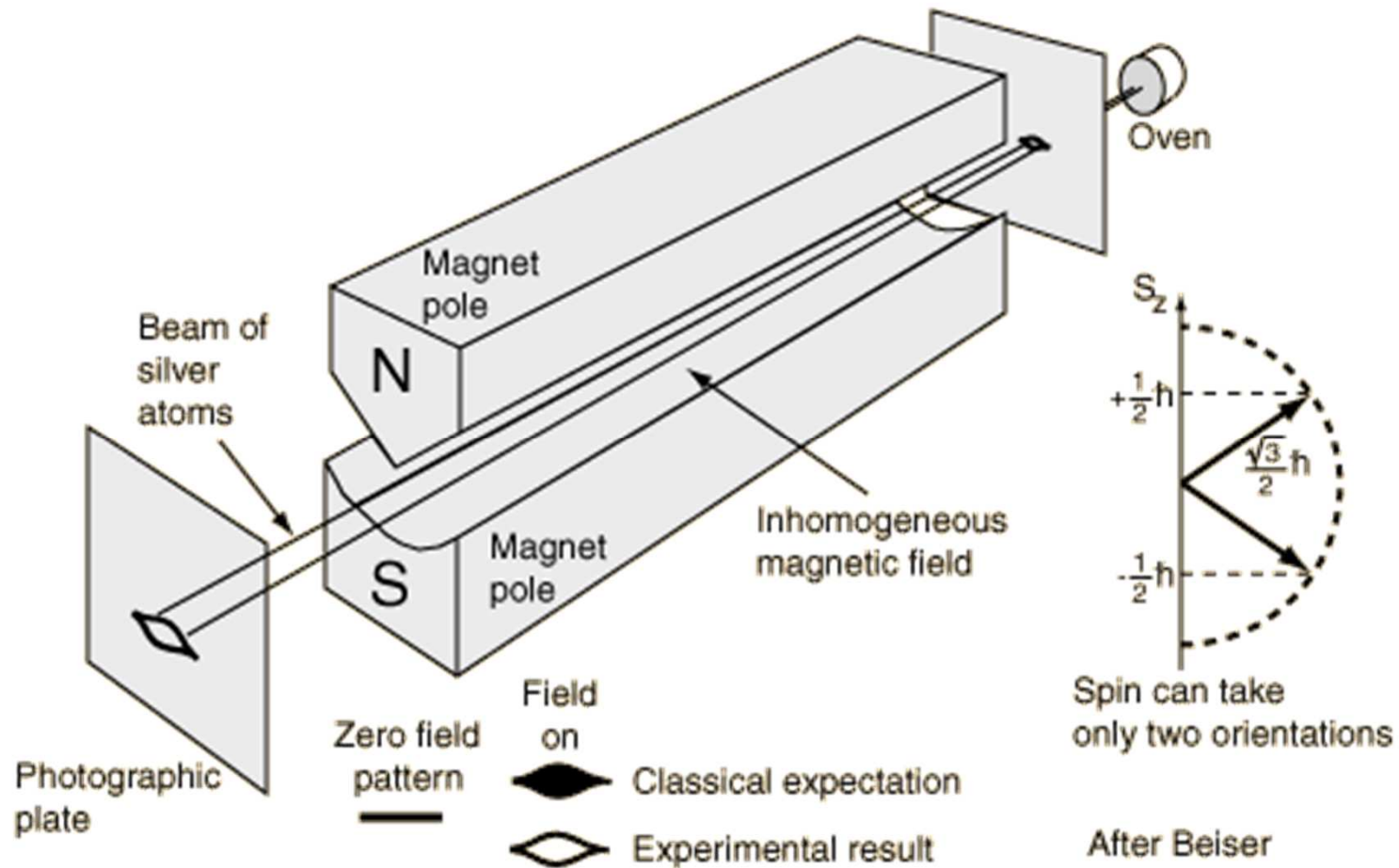
$$|s_z| = m_s \frac{h}{2\pi} = \pm \frac{h}{4\pi} \Rightarrow m_s = \pm \frac{1}{2}$$

Componente lungo z
del momento di spin

$$\vec{\mu}_s = -\frac{e}{m_e} \vec{s}$$



L'esperimento di Stern e Gerlach



Il modulo del momento magnetico lungo z del momento angolare di spin viene preso come unità di misura del momento magnetico

$$\frac{e}{m_e} \frac{h}{4\pi} = \mu_B = 0.927 \cdot 10^{-20} \text{ erg / Oe}$$

$$\mu_B = 9.27 \cdot 10^{-24} \text{ J / T}$$

$$\mu_B = 9.27 \cdot 10^{-24} \text{ Amp} \cdot \text{m}^2$$

Magnetone di Bohr

Valore assoluto del momento magnetico di spin

$$\vec{\mu}_s = -\frac{e}{m_e} \vec{s} \Rightarrow |\mu_s| = \frac{e}{m_e} \sqrt{3} \frac{h}{4\pi} = \sqrt{3} \mu_B$$

Accoppiamento di Russell-Saunders

Sistema monoelettronico: Interazione tra il momento angolare orbitale e di spin dell'elettrone

—————→ INTERAZIONE SPIN-ORBITA

Sistema polielettronico: tre possibili tipi di interazioni

Interazione spin-orbita

$$a_{ij} \vec{l}_i \cdot \vec{s}_j \quad a_{ii} \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$$

Interazione orbita-orbita

$$b_{ij} \vec{l}_i \cdot \vec{l}_j$$

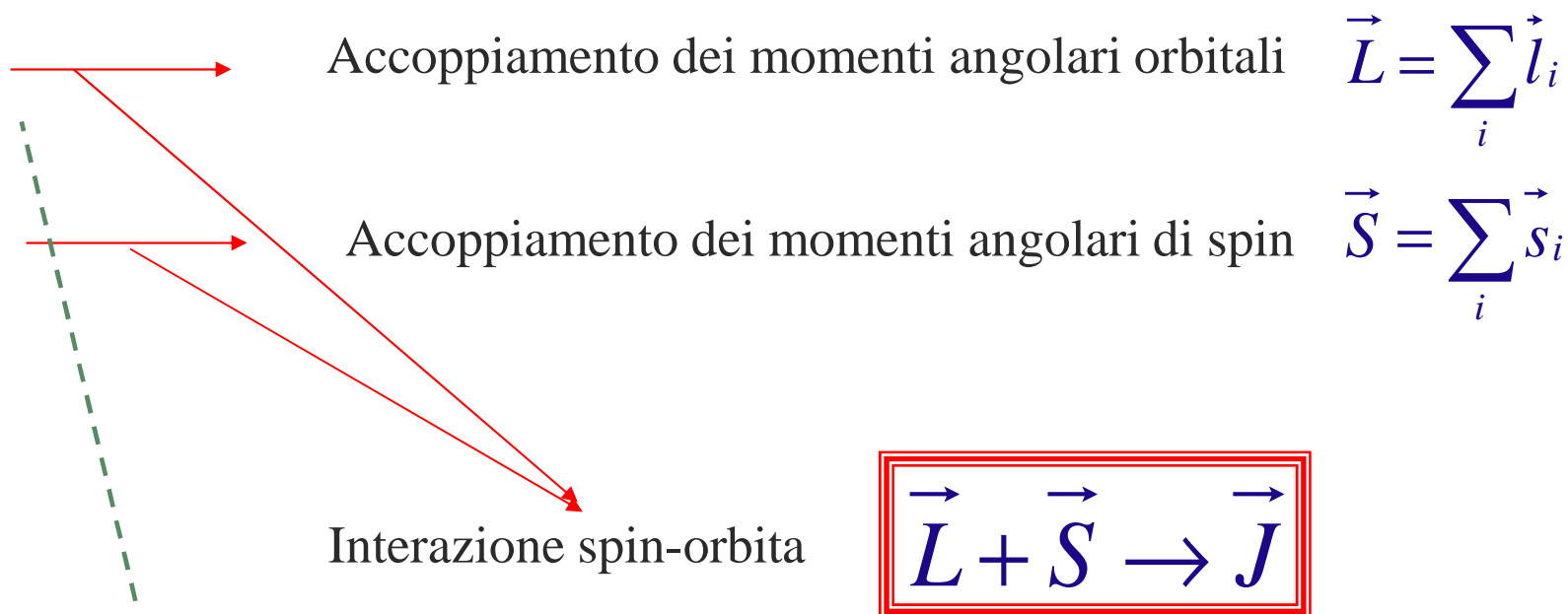
Interazione spin-spin

$$c_{ij} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j$$

Ordine di interazione

$$b_{i,j} \rangle a_{i,i}, a_{i,j}$$

$$c_{i,j} \rangle a_{i,i}, a_{i,j}$$



Negli atomi pesanti (Attinidi) esiste un forte accoppiamento tra il momento angolare di spin e orbitale dello stesso elettrone che dà origine al momento angolare orbitale totale j . Viene chiamato Accoppiamento j-j.

$$|\vec{L}| = \sqrt{L(L+1)} \frac{h}{2\pi}$$

$$|\vec{J}| = \sqrt{J(J+1)} \frac{h}{2\pi}$$

$$|\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)} \frac{h}{2\pi}$$

e le proiezioni lungo una data direzione (z)

$$L_z = M_L \frac{h}{2\pi}$$

$$S_z = M_S \frac{h}{2\pi}$$

$$M_L = \sum_i m_{li}$$

$\left. \begin{array}{l} L \\ -L \end{array} \right\}$

$$M_S = \sum_i m_{si}$$

$\left. \begin{array}{l} S \\ -S \end{array} \right\}$

Esempi di addizione vettoriale

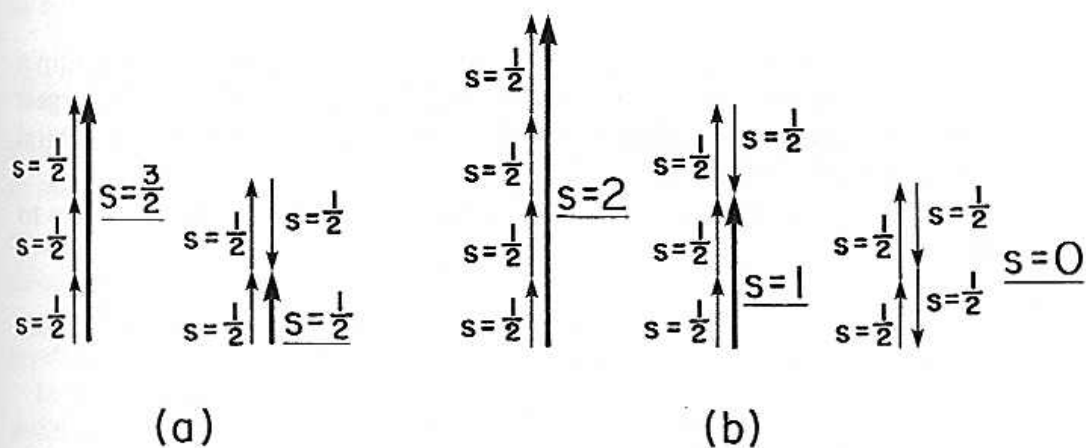
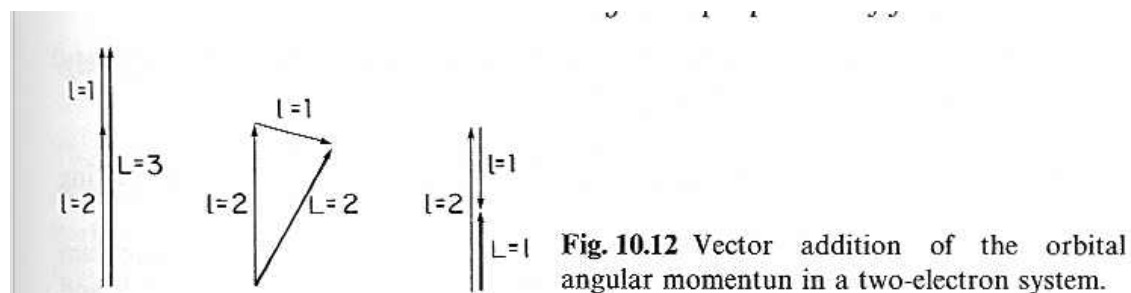


Fig. 10.13 Vector addition of electron spins for: (a) a three-electron system; and (b) a four-electron system.

Diversi sono i possibili valori di L e S a seconda delle possibili interazioni

**Stato fondamentale:
Regole di Hund**

1. Somma spin elettronici per dare il massimo valore di S

2. Somma dei momenti orbitali per dare il massimo valore di L

Es: $\text{Co}^{2+} (3d^7)$

	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	
m_s	$\pm 1/2$	$\pm 1/2$	$+ 1/2$	$+ 1/2$	$+ 1/2$	$S = \frac{3}{2}$
m_l	-2	-1	0	1	2	$L = 3$

Si avrà quindi un'energia di interazione spin-orbita

$$W_J = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$$

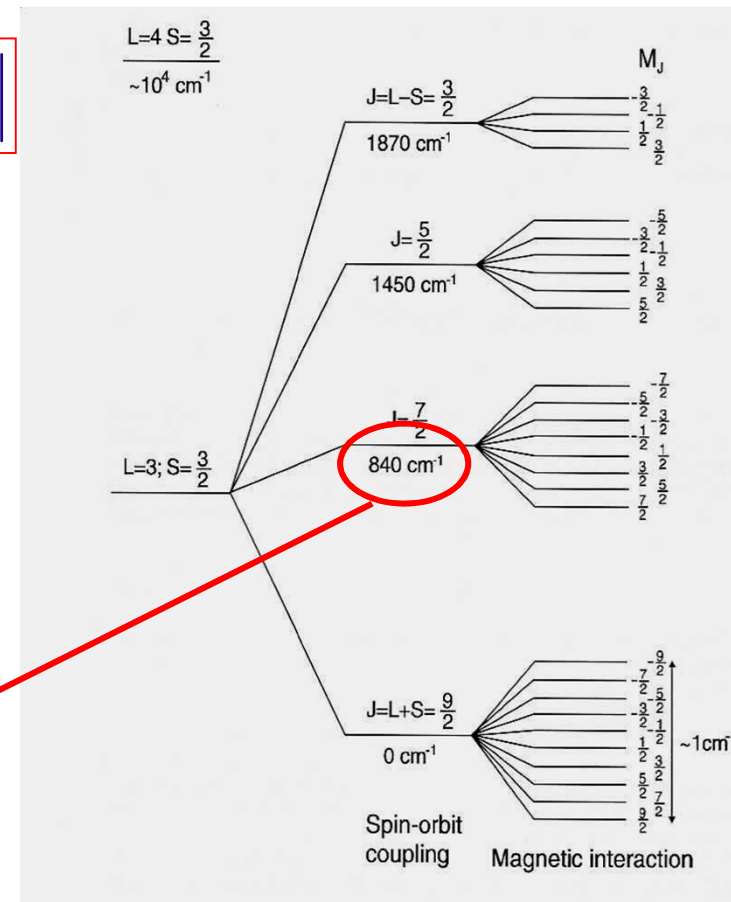
Al vettore \mathbf{J} corrisponderà un numero quantico J dato da:

$$J = |L - S|, |L - S + 1|, \dots, |L + S - 1|, |L + S|$$

Il vettore \mathbf{J} non sarà libero di muoversi liberamente nel campo magnetico ma risulterà quantizzato e la sua quantizzazione sarà legata al numero quantico M_J

$$M_J = J, J - 1, J - 2, \dots, -J + 1, -J$$

Corrisponde a 1200 K



Il valore del numero quantico J corrispondente allo stato fondamentale (stato a più bassa energia) risulterà legato alla costante λ

$\lambda > 0$
 guscio riempito meno di metà
 $J = L - S$

$\lambda < 0$
 guscio riempito più di metà
 $J = L + S$

Es: $\text{Ho}^{3+} (4f^9)$

	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑	
m_s	$\pm 1/2$	$\pm 1/2$	$+ 1/2$	$+ 1/2$	$+ 1/2$	$+ 1/2$	$+ 1/2$	$S = \frac{5}{2}$
m_l	-3	-2	-1	0	1	2	3	$L = 5$

$$J = L + S = \frac{15}{2}$$

I corrispondenti momenti magnetici saranno:

$$\vec{\mu}_S = -\frac{|e|\hbar}{m_e} \vec{S}$$

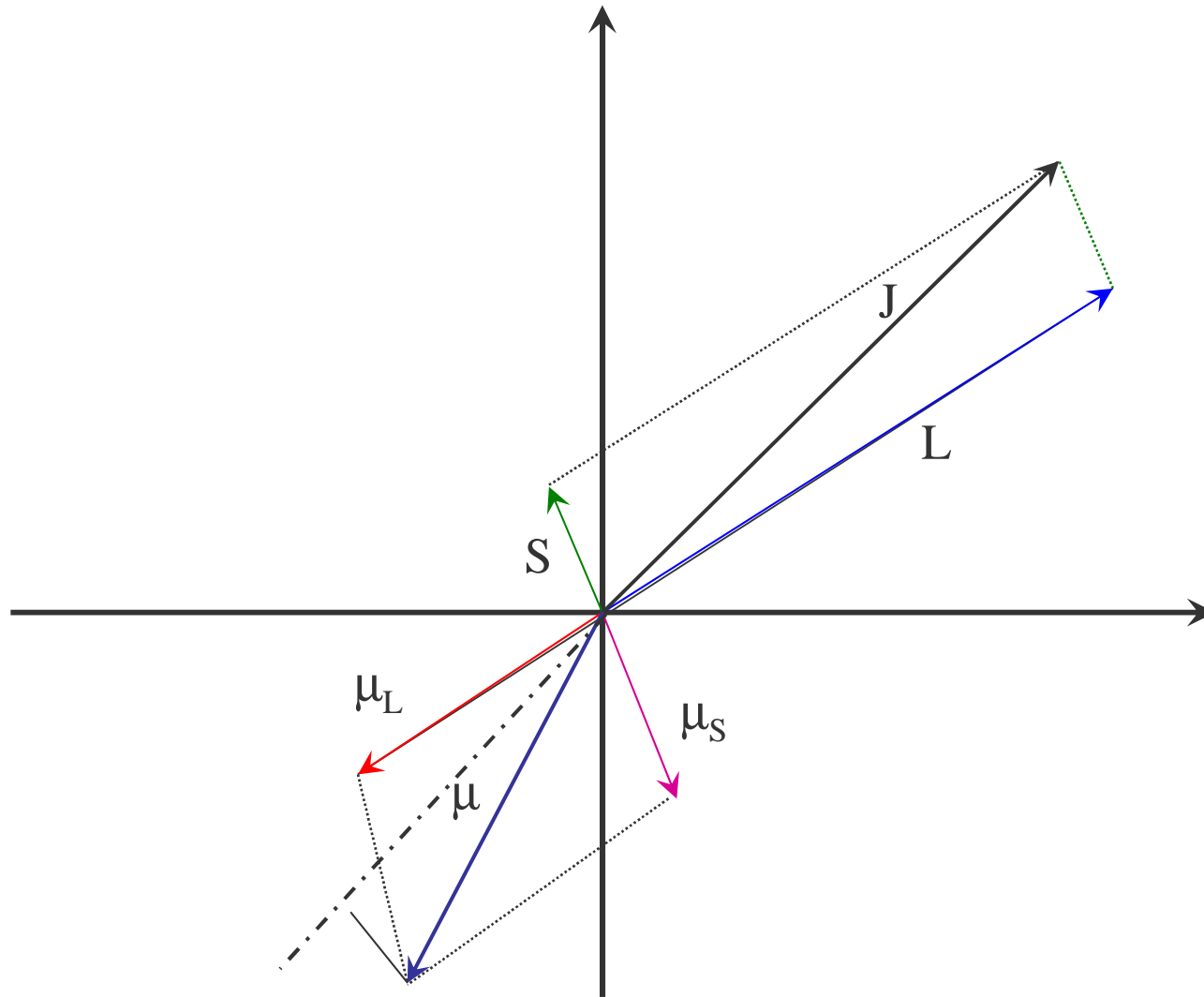
$$\vec{\mu}_L = -\frac{|e|\hbar}{2m_e} \vec{L}$$

E il momento magnetico totale

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S$$



$$\vec{\mu} = -\frac{|e|\hbar}{m_e} \vec{S} - \frac{|e|\hbar}{2m_e} \vec{L} = -\frac{|e|\hbar}{2m_e} (\vec{L} + 2\vec{S})$$



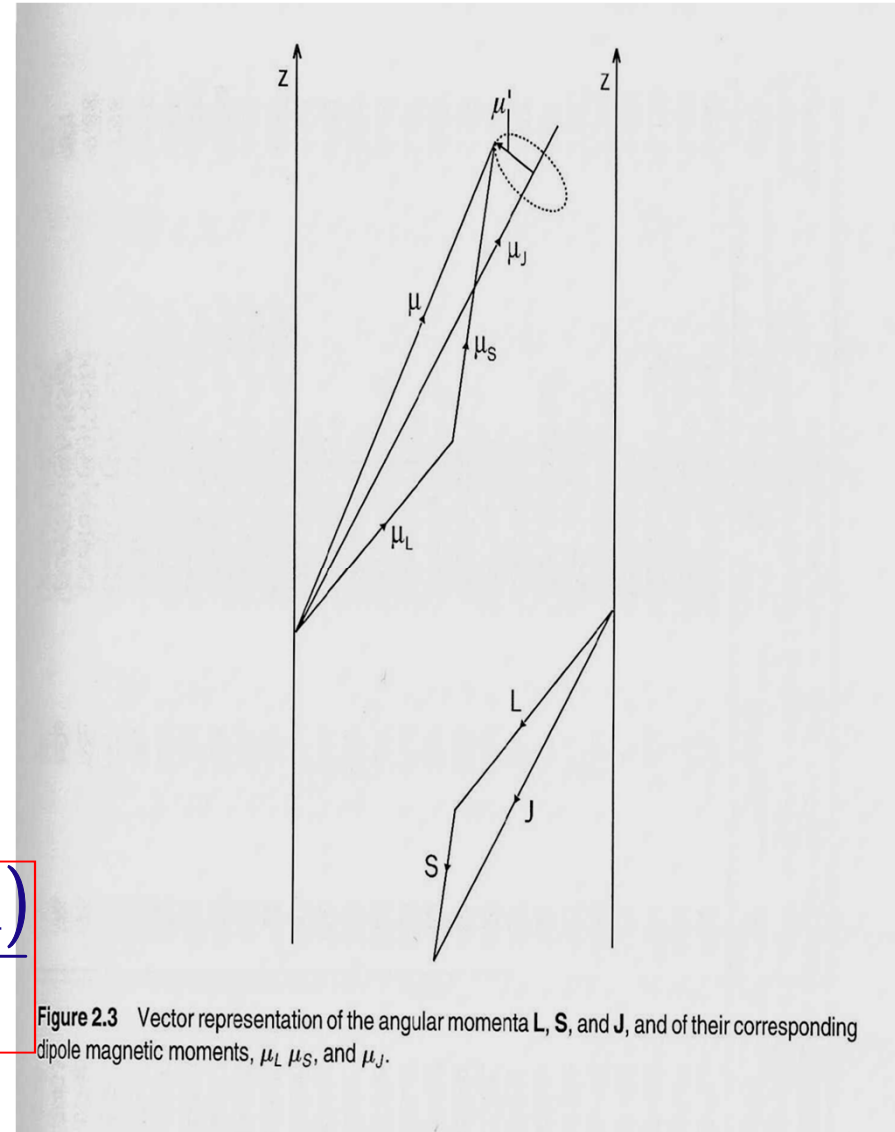
Il momento magnetico totale non giace lungo J ma ha una precessione attorno a J

$$\mu = \mu_J + \mu'$$

Regole di composizione vettoriale

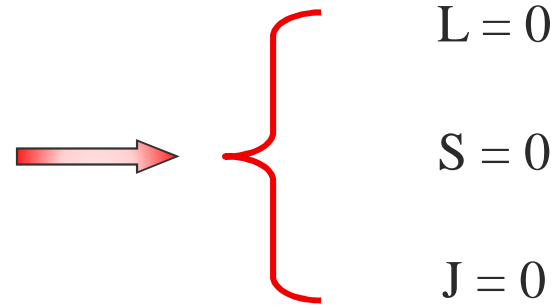
$$|\vec{\mu}_J| = g \sqrt{J(J+1)} \mu_B$$

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



Il valore del momento magnetico dipenderà dal numero di elettroni.

Un guscio elettronico pieno non contribuirà al momento magnetico.



In presenza di campo magnetico gli elettroni saranno perturbati dal campo: Diamagnetismo

Table 2.2.1. Selected ionic properties of the rare-earth elements. The quantity G^* represents the De Gennes factor $G = (g_J - 1)^2 J(J + 1)$, normalized to the value for Gd^{3+}

Ion	$4f^n$ n	Ground term	L	S	J	g	$g\sqrt{J(J+1)}$	gJ	G^*
La^{3+}	0	1S_0	0	0	—	0	0	0	0
Ce^{3+}	1	$^2F_{5/2}$	1/2	3	5/2	6/7	2.54	2.14	0.011
Pr^{3+}	2	3H_4	1	5	4	4/5	3.58	3.20	0.051
Nd^{3+}	3	$^4I_{9/2}$	3/2	6	9/2	8/11	3.62	3.28	0.116
Pm^{3+}	4	5I_4	2	6	4	3/5	2.68	2.40	0.217
Sm^{3+}	5	$^6H_{5/2}$	5/2	5	5/2	2/7	0.84	0.72	0.283
Eu^{3+}	6	7F_0	3	3	0	0	0	0	0
Gd^{3+}	7	$^8S_{7/2}$	7/2	0	7/2	2	7.94	7	1
Tb^{3+}	8	7F_6	3	3	6	3/2	9.72	9	0.667
Dy^{3+}	9	$^6H_{15/2}$	5/2	5	15/2	4/3	10.63	10	0.450
Ho^{3+}	10	5I_8	2	6	8	5/4	10.60	10	0.286
Er^{3+}	11	$^4I_{15/2}$	3/2	6	15/2	6/5	9.59	9	0.162
Tm^{3+}	12	3H_6	1	5	6	7/6	7.57	7	0.074
Yb^{3+}	13	$^2F_{7/2}$	1/2	3	7/2	8/7	4.54	4	0.020
Lu^{3+}	14	1S_0	0	0	0	—	0	0	0

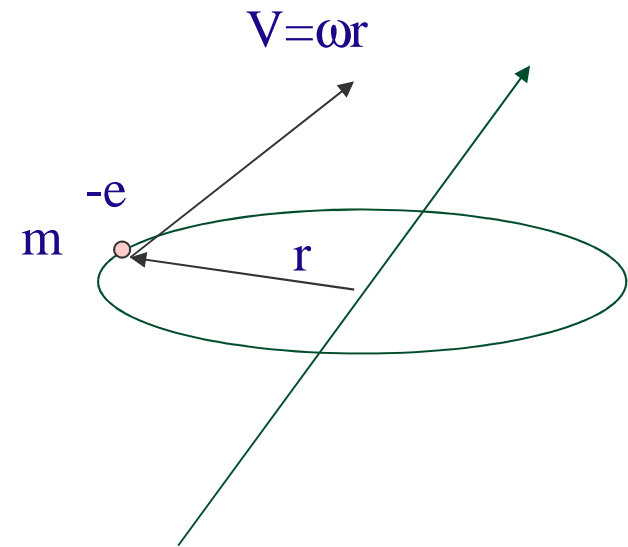
Diamagnetismo

Qualunque guscio elettronico di qualunque tipo fornisce una risposta in presenza di campo magnetico.

1. Origini del diamagnetismo

Forza centrifuga di un elettrone in orbita circolare

$$\left| \vec{F} \right| = m\omega^2 r$$



$$I = v|e| = \frac{\omega|e|}{2\pi} \longrightarrow \mu = IA = \pi r^2 \frac{\omega|e|}{2\pi} = \frac{1}{2}|e|\omega r^2$$

Applicazione di campo magnetico H

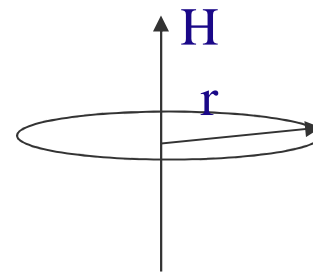
$$\vec{F} = |e| \vec{v} \times \vec{H} \longrightarrow \Delta\omega$$

$$m(\omega + \Delta\omega)^2 r = m\omega^2 r + |e|\omega r H$$

$$\Delta\omega = \frac{|e|H}{2m}$$

$$\vec{\mu} = -\frac{|e|\hbar}{2m_e} \vec{l} = -\frac{|e|\hbar}{2m_e} m_e \omega r^2 = -\frac{|e|\hbar}{2} \omega r^2$$

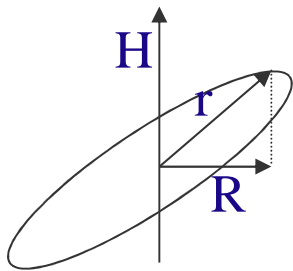
$$\Delta\mu = -\frac{1}{2}|e|\hbar \Delta\omega r^2 = -\frac{e^2 \hbar^2}{4m_e} H$$



$$\Delta\omega = 0$$

Caso generale

$$R = r \sin \theta$$



$$\langle R^2 \rangle = \left(\frac{2}{3}\right) r^2$$

$$\vec{\Delta\mu} = -\frac{e^2 \hbar^2}{6m} \vec{H}$$

Per Z elettroni

$$\Delta \vec{\mu} = -\frac{Ze^2 r^2}{6m} \vec{H}$$

Ponendo infine

$$\Delta \mu = \chi H$$

$$\chi = -\frac{Ze^2 r^2}{6m}$$

La risposta di un qualunque guscio elettronico al campo magnetico è negativa !



Poiché R^2 non dipende da T la suscettività diamagnetica è indipendente dalla temperatura

Classificazione delle sostanze diamagnetiche

1. Atomo isolato

elemento	Carica	Raggio atomico	$-\chi_a \cdot 10^6$ (c.g.s.) oss.	$-\chi_a \cdot 10^6$ (c.g.s.) cal.
He	2	1.29	1.9	1.85
Ne	10	1.60	6.7	5.7
Ar	18	1.92	19.0	18.9
Kr	36	1.98	28.0	31.7
Hg (vapore)	80	1.54	77	84

Diversi atomi hanno suscettività magnetiche negative

2. Ioni con struttura gas raro

No elettroni spaiati \longrightarrow Momento risultante nullo \longrightarrow Diamagnetismo

Addittività $\chi_{\text{NaCl}} = \chi_{\text{Na}^+} + \chi_{\text{Cl}^-}$

3. Diamagnetismo di ioni paramagnetici

Anche ioni paramagnetici possiedono componente diamagnetica

Ioni dei metalli di transizione del gruppo del ferro
($\chi \cong -10 \cdot 10^{-6}$)

Ioni dei lantanidi. La suscettività diminuisce all'aumentare del numero atomico
($-20 \cdot 10^{-6}$ La ___ $-10 \cdot 10^{-6}$ Lu)

4. Diamagnetismo di molecole

Diamagnetismo è una legge addittiva che deve tenere conto della struttura della molecola

$$\chi_m = \sum_i n_i \chi_i + \lambda$$

Numero atomi

Suscettività atomica dell'atomo

Parametro che tiene conto delle particolarità della molecola

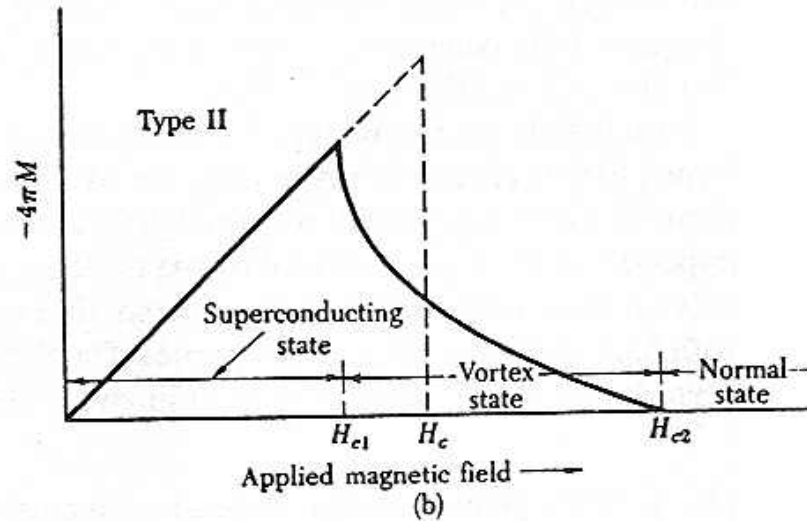
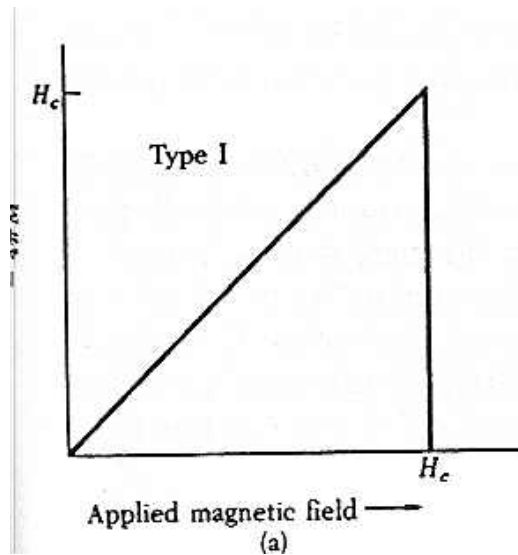
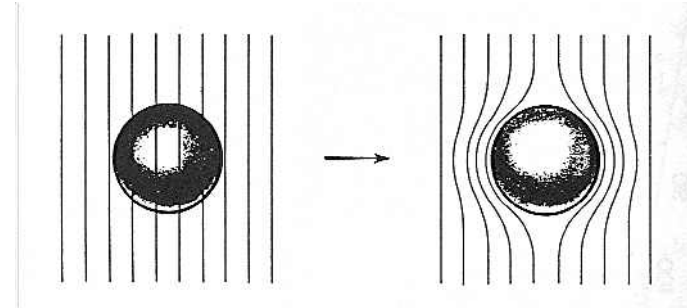
Particolarità	Suscettività 10⁶
C=C	+5.45
C≡C	+0.8
N=N	+1.85
Due legami C=	+10.2
Anello benzenico	-1.4
Anello piridinico	+0.5
Anello esametileno	+3.1
-C≡N	+0.8
-C=C-C=C-	+10.6

Un esempio particolare di diamagnetismo è nella superconduttività

Effetto Meissner-Ochsenfeld

$$B = \mu_0(H + M) = 0$$

$$\Rightarrow M = -H$$



$$\chi = -1$$

$$\Rightarrow \mu = 0$$

Paramagnetismo

Calcoliamo adesso il caso del momento magnetico di un insieme di atomi

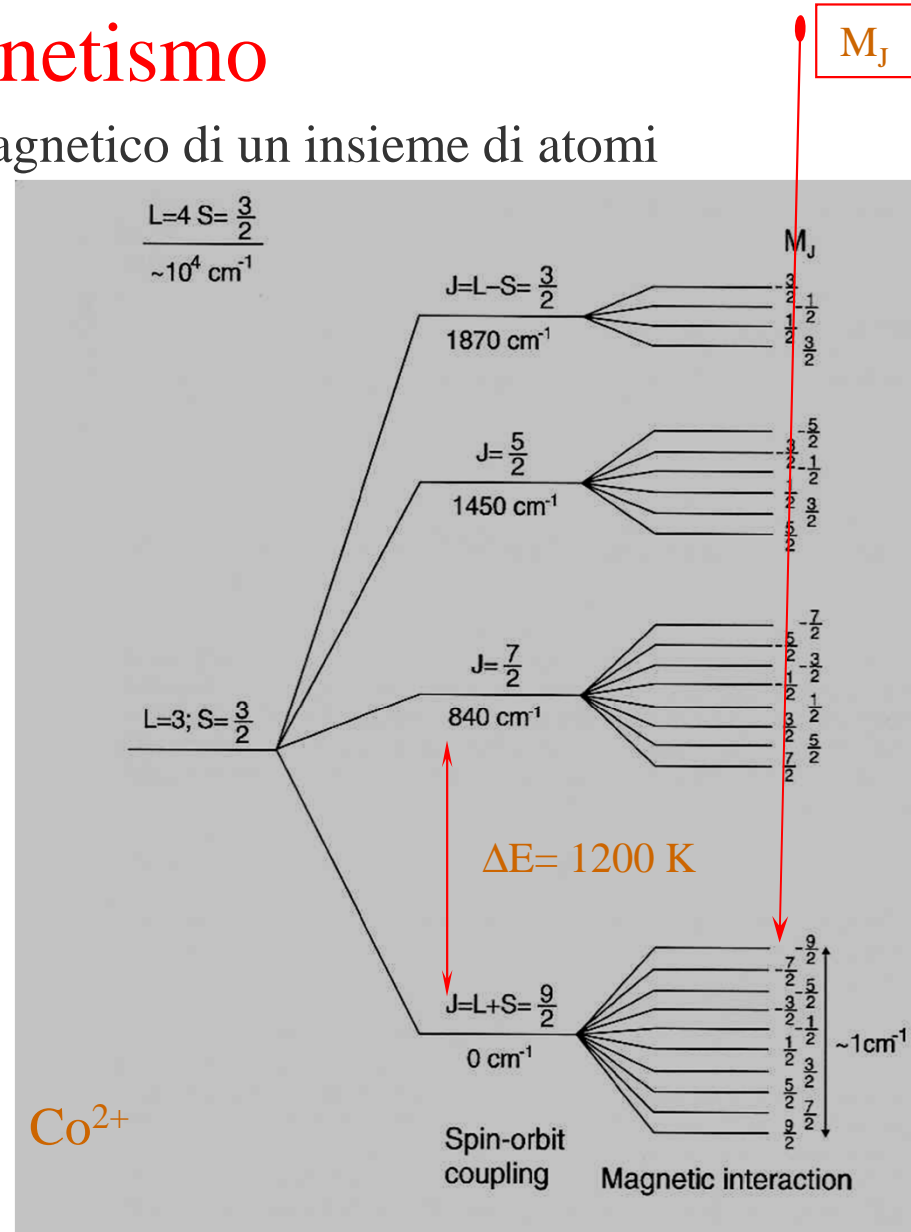
L'energia magnetica di un atomo in presenza di campo magnetico è:

$$E_{M_J} = -\vec{\mu}_J \cdot \vec{H}$$

Ogni livello energetico J viene spittato in 2J+1 sottolivelli definiti dal numero quantico M_J

Per $B = 1 \text{ T}$ questa energia è dell'ordine di 10^{-4} eV , mentre l'energia termica a T ambiente è dell'ordine di 0.025 eV .

Come verranno occupati i sottolivelli?



TEORIA CLASSICA DEL PARAMAGNETISMO

L'energia termica tende a disporre i momenti in maniera casuale. In un sistema paramagnetico si ipotizza che i vari momenti non interagiscano tra loro (Langevin)

L'energia del singolo momento μ sarà data da

$$E_J = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -\mu H \cos \theta$$

con θ variabile continua

Statistica di Boltzmann

$$P(\theta) \propto \exp\left(\frac{\mu H \cos \theta}{kT}\right)$$

In un elemento di angolo solido $d\tau = 2\pi \sin \theta d\theta$ si ha

$$n(\theta)d\theta = 2\pi n_0 \exp\left(\frac{\mu H \cos \theta}{kT}\right) \sin \theta d\theta$$

n_0 è un fattore di proporzionalità

La densità totale N (numero di momenti per unità di volume) dei momenti sarà

$$N = \int_0^{\pi} n(\theta) d\theta = 2\pi n_0 \int_0^{\pi} \exp\left(\frac{\mu H \cos \theta}{kT}\right) \sin \theta d\theta$$

Da cui ricaviamo il fattore di proporzionalità

$$n_0 = \frac{N}{2\pi \int_0^{\pi} \exp\left(\frac{\mu H \cos \theta}{kT}\right) \sin \theta d\theta}$$

La magnetizzazione totale sarà

$$M = \int_0^{\pi} \mu \cos \theta n(\theta) d\theta$$




$$M = 2\pi n_0 \mu \int_0^{\pi} \cos \theta \exp\left(\frac{\mu H \cos \theta}{kT}\right) \sin \theta d\theta$$

Arriveremo quindi a

$$M = \frac{N\mu \int_0^\pi \cos \theta \sin \theta \exp\left(\frac{\mu H \cos \theta}{kT}\right) d\theta}{\int_0^\pi \sin \theta \exp\left(\frac{\mu H \cos \theta}{kT}\right) d\theta}$$

Con un opportuno
cambio di coordinate

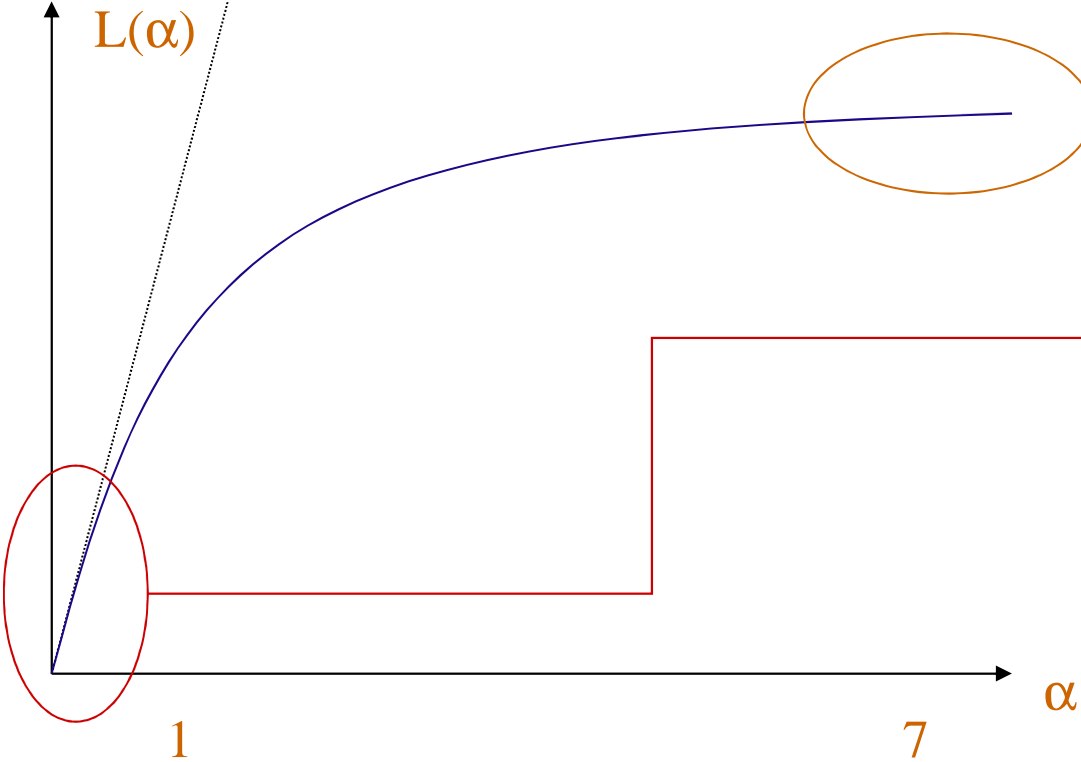
$$\begin{aligned} \frac{\mu H}{kT} &= \alpha \\ \cos \theta &= x \end{aligned}$$

$$M = N\mu \frac{\int_{-1}^{-1} e^{\alpha x} x dx}{\int_{-1}^1 e^{\alpha x} dx}$$

$$M = N\mu \left(\coth \alpha - \frac{1}{\alpha} \right) = N\mu L(\alpha)$$

$$L(\alpha) = \left(\coth \alpha - \frac{1}{\alpha} \right)$$

$L(\alpha)$ è la funzione di Langevin



Per $\alpha \rightarrow \infty$ $L(\alpha) \rightarrow 1$
 $M \rightarrow N\mu$

A temperatura ambiente
 $\alpha = 10^{-3}$
 (siamo vicini all'origine!)

$$L(\alpha) \cong \frac{\alpha}{3} + \dots \Rightarrow$$

$$\Rightarrow M = N \frac{\mu^2 H}{3kT}$$

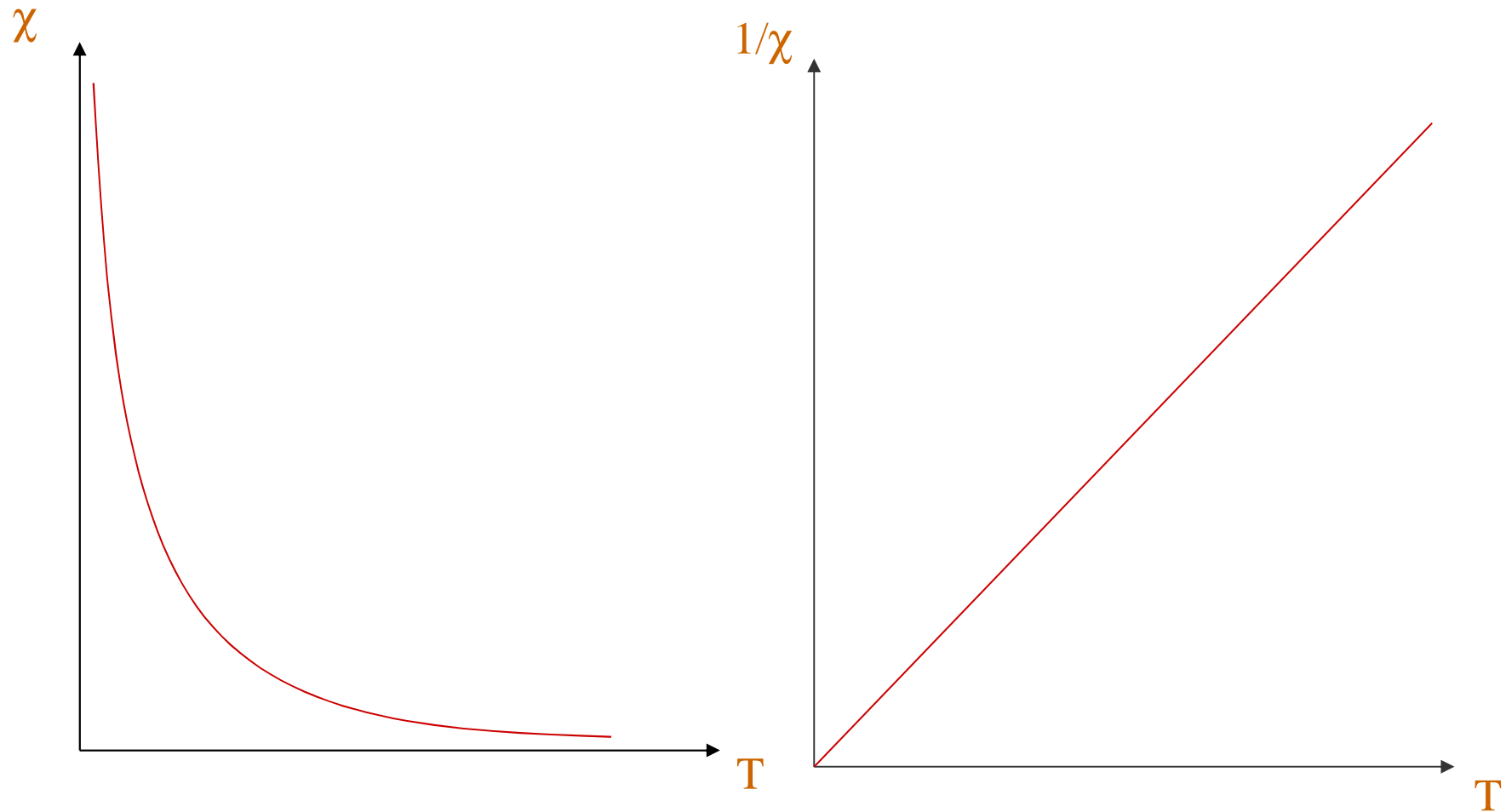
Dalla relazione

$$M = \chi H$$



$$\chi = \frac{N\mu^2}{3kT}$$

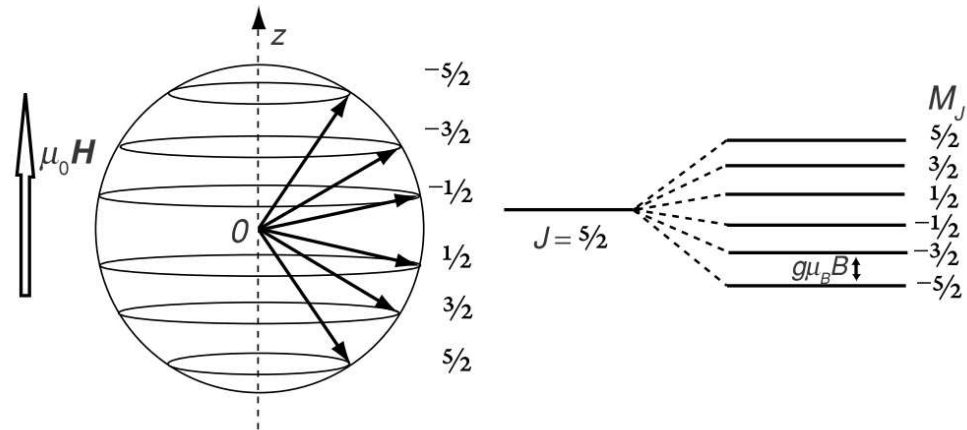
Legge di Curie



TEORIA QUANTISTICA DEL PARAMAGNETISMO

Per un atomo con momento angolare totale J , la proiezione lungo l'asse z di μ_J sarà

$$\mu_J^z = gM_J\mu_B$$



proiezione media sarà

$$\langle \mu_J^z \rangle = g\mu_B \sum_{M_J} M_J P(M_J)$$

$$P(M_J) = \frac{\exp\left(\frac{M_J g\mu_B H}{kT}\right)}{\sum_{M_J=-J}^J \exp\left(\frac{M_J g\mu_B H}{kT}\right)}$$

introducendo l'equazione di Boltzmann

$$\langle \mu_J^z \rangle = g\mu_B \frac{\sum_{M_J=-J}^J M_J \exp\left(\frac{M_J g\mu_B H}{kT}\right)}{\sum_{M_J=-J}^J \exp\left(\frac{M_J g\mu_B H}{kT}\right)} \quad \Rightarrow \quad M = Ng\mu_B \frac{\sum_{M_J} M_J \exp\left(\frac{M_J g\mu_B H}{kT}\right)}{\sum_{M_J} \exp\left(\frac{M_J g\mu_B H}{kT}\right)}$$

Ponendo $\alpha = \frac{g\mu_B JH}{kT}$ e $y = \sum_{M_J} \exp(\alpha M_J/J) \longrightarrow \langle \mu_J^z \rangle = g\mu_B J \frac{dy/d\alpha}{y}$

$$\langle \mu_J^z \rangle = g\mu_B J \frac{\sum_{M_J} \binom{M_J}{J} \exp(\alpha M_J/J)}{\sum_{M_J} \exp(\alpha M_J/J)}$$

$$\langle \mu_J^z \rangle = g\mu_B J \left[\frac{(1 + \frac{1}{2J}) \cosh[(1 + \frac{1}{2J})\alpha]}{\sinh[(1 + \frac{1}{2J})\alpha]} - \frac{(\frac{1}{2J}) \cosh(\alpha/2J)}{\sinh(\alpha/2J)} \right]$$

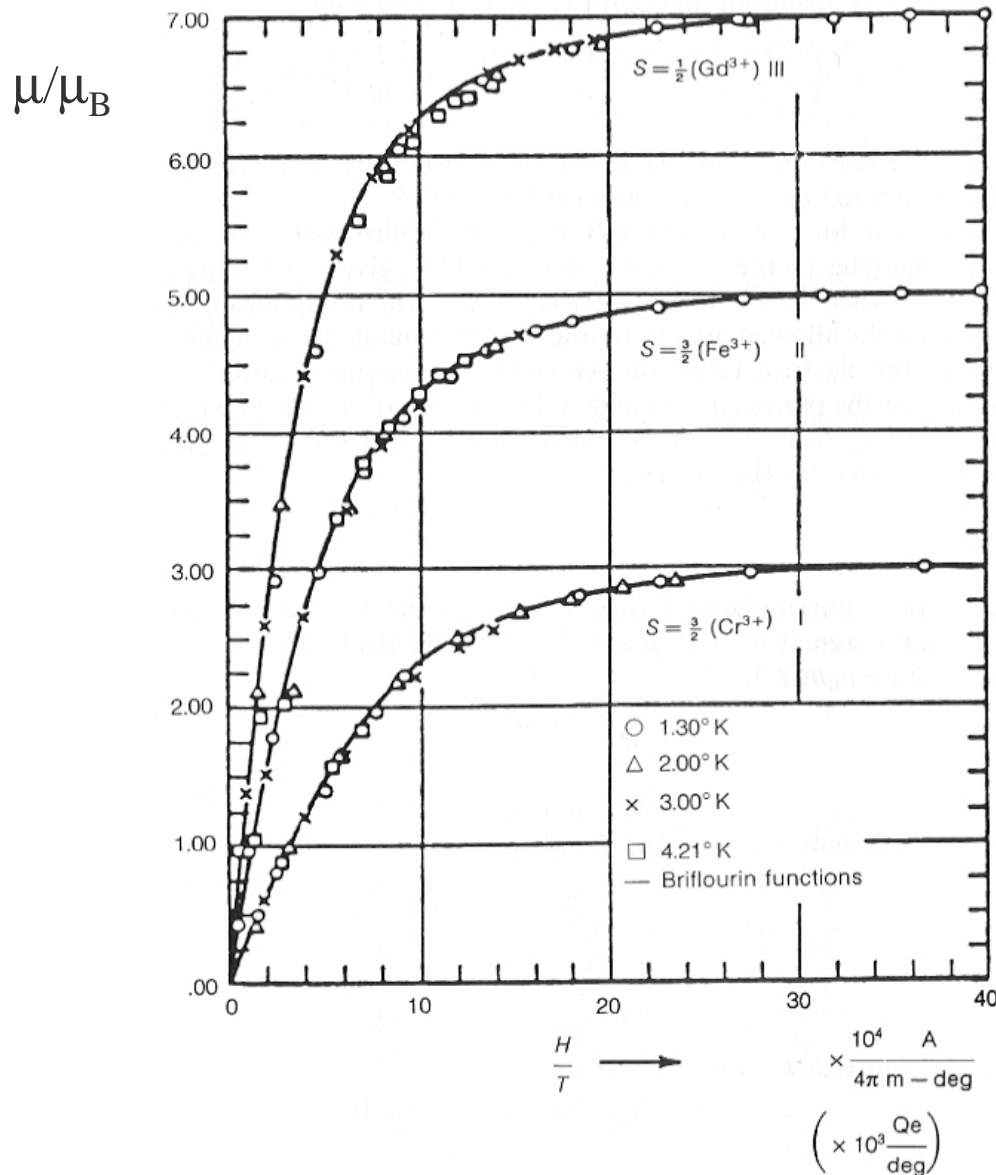
La magnetizzazione totale di un sistema di più atomi sarà quindi:

$$M = NgJ\mu_B \left(\frac{2J+1}{2J} \coth \frac{2J+1}{2J} \alpha - \frac{1}{2J} \coth \frac{\alpha}{2J} \right) = NgJ\mu_B B_J(\alpha)$$

Con $B_J(\alpha)$ = funzione di Brillouin

$$\alpha = \frac{gJ\mu_B H}{kT}$$

La funzione di Brillouin si riduce alla funzione di Langevin nel caso di J molto grandi



$$1. \quad \frac{gJ\mu_B H}{kT} \gg 1 \Rightarrow B_J(\alpha) \rightarrow 1$$

$$M = NgJ\mu_B$$

Saturazione del momento magnetico

$$2. \quad \frac{gJ\mu_B H}{kT} \ll 1$$

$$M = \frac{Ng^2 \mu_B^2 J(J+1)H}{3kT}$$

$$\chi = \frac{Ng^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3kT} =$$

$$= \frac{N\mu_{eff}^2 \mu_B^2}{3kT} = \frac{C}{T}$$

LEGGE DI CURIE-WEISS

Nella maggior parte dei sistemi il momento magnetico locale può interagire con i momenti magnetici vicini: questa interazione può essere simulata da un Campo Molecolare interno proporzionale alla Magnetizzazione

$$H_{\text{appl.}} = H_{\text{ext.}} + \lambda M$$

$$M = NgJ\mu_B \left(\frac{2J+1}{2J} \coth \frac{2J+1}{2J} \alpha - \frac{1}{2J} \coth \frac{\alpha}{2J} \right) = NgJ\mu_B B_J(\alpha)$$

Ma in questo caso

$$\alpha = \frac{gJ\mu_B (H + \lambda M)}{k_B T}$$

Di nuovo

$$\alpha \gg 1 \Rightarrow B_J(\alpha) = 1$$

Saturazione del momento magnetico

Ad alta temperatura

$$\alpha \ll 1$$

$$M = \frac{Ng^2 \mu_B^2 J(J+1)(H + \lambda M)}{3k_B T}$$

Da cui

$$M \left(1 - \frac{\lambda Ng^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3k_B T} \right) = \frac{Ng^2 \mu_B^2 J(J+1)H}{3k_B T}$$

$$\chi = \frac{Ng^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3k_B T - \lambda Ng^2 \mu_B^2 J(J+1)}$$

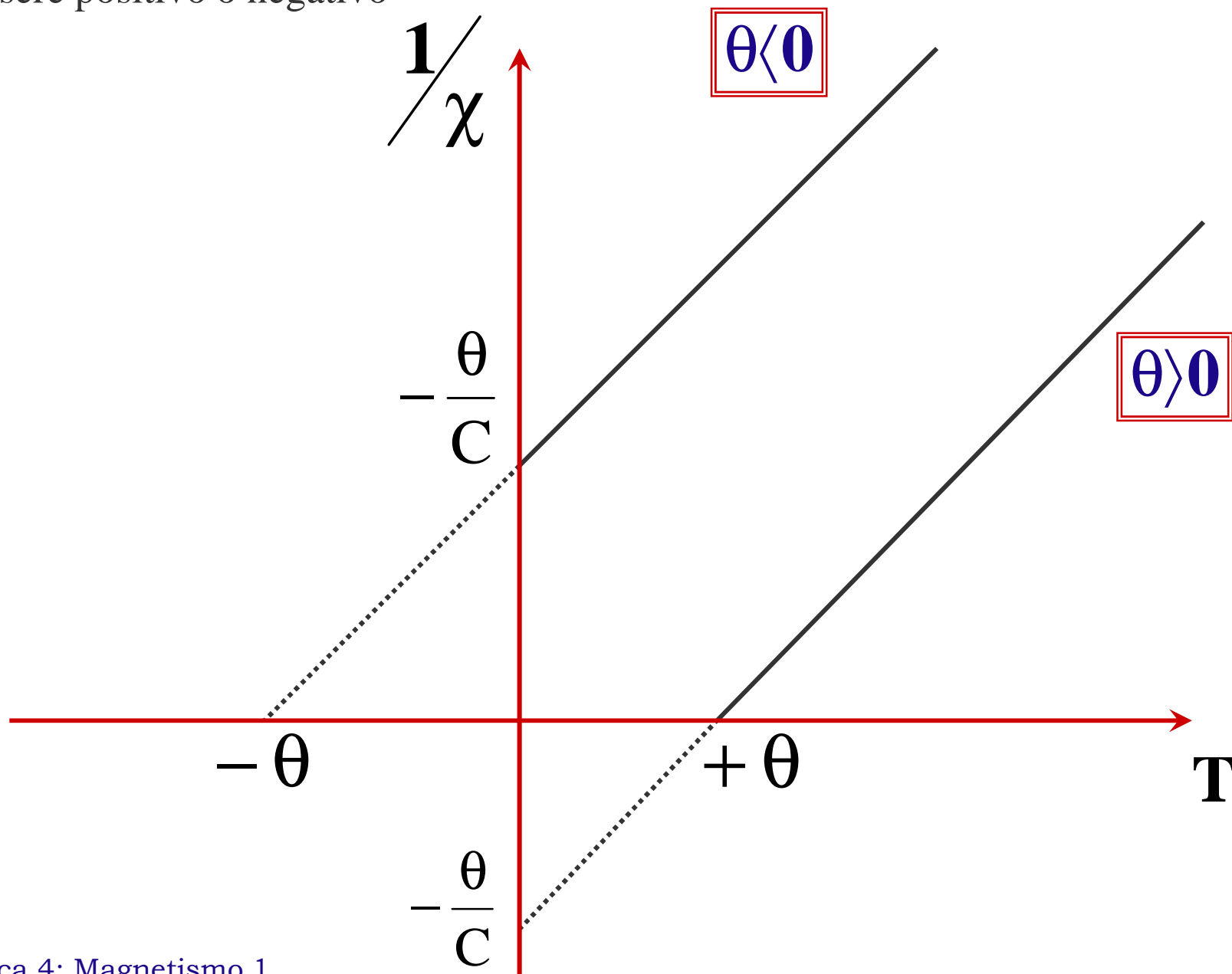
Ma

$$Ng^2 \mu_B^2 J(J+1) = 3k_B C$$

con C costante di Curie

$$\chi = \frac{C}{T - \lambda C} = \frac{C}{T - \theta}$$

θ può essere positivo o negativo



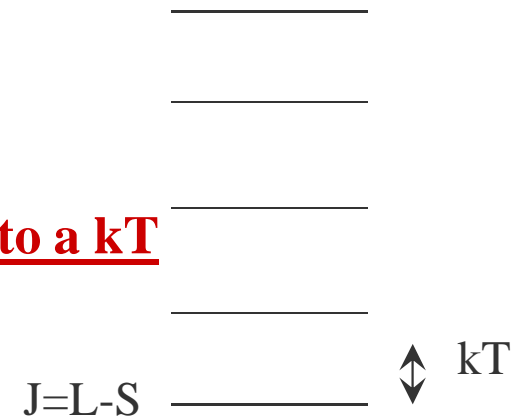
Il problema dell'occupazione dei livelli J

Possibili occupazioni dei livelli J

1.Caso generale: intervallo di multipletto grande rispetto a kT

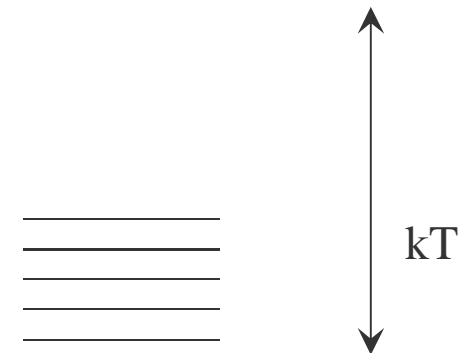
Solo la componente a più bassa energia sarà occupata

$$\chi = \frac{Ng^2\mu_B^2 J(J+1)}{3kT}$$



2.intervallo di multipletto piccolo rispetto a kT

Tutti i livelli J disponibili vengono occupati



$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m_e} (\vec{L} + 2\vec{S})$$

La suscettività sarà data da:

$$\chi = \frac{N\mu^2}{3kT} = \frac{N\mu_B^2}{3kT} \left(\left| \vec{L} \right|^2 + 4 \left| \vec{S} \right|^2 + 4 \left| \vec{L} \cdot \vec{S} \right| \right)$$

(dove nel termine tra parentesi è stata tolta la quantità $h/2\pi$)

Il prodotto $\vec{L} \cdot \vec{S}$ avrà valore **zero** in quanto l'interazione $\vec{L} \cdot \vec{S}$ è molto minore dell'interazione tra i momenti magnetici e il campo applicato

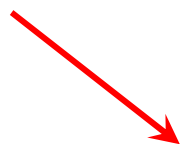
$$\chi = \frac{N\mu_B^2}{3kT} \left(\left| \vec{L} \right|^2 + 4 \left| \vec{S} \right|^2 \right)$$

Questo porterà a scrivere il momento magnetico come

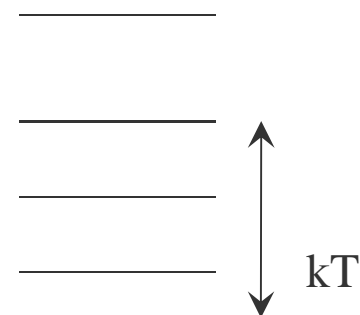
$$\mu = \mu_B \sqrt{L(L+1) + 4S(S+1)}$$

3.intervallo di multipletto confrontabile rispetto a kT

Alcuni dei livelli saranno occupati con gradi di occupazione diversi



somma dei diversi termini J ognuno con il suo peso statistico



$$N_J = C(2J + 1) \exp\left(-\frac{E_J}{kT}\right)$$

numero molecole nel livello J

C = costante (da definire)

suscettività del livello J

$$\chi_{N_J} = \frac{N_J g^2 \mu_B^2 J(J + 1)}{3kT}$$

$$\chi_{Tot.} = C \sum_J (2J + 1) \frac{g^2 \mu_B^2 J(J + 1)}{3kT} \exp\left(-\frac{E_J}{kT}\right)$$

somma su tutti i livelli occupati

C si determina come

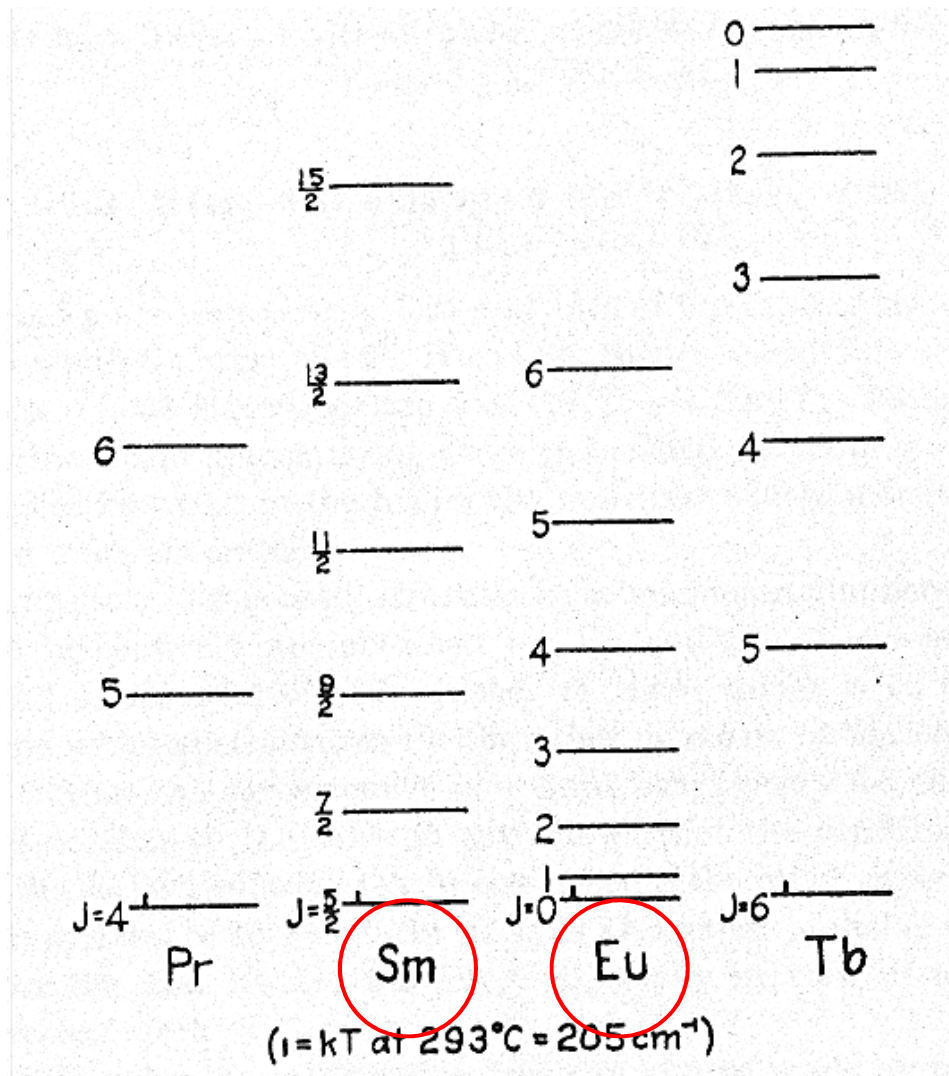
$$N_{Tot.} = \sum_J N_J = \sum_J C(2J+1) \exp\left(-\frac{E_J}{kT}\right)$$

$N_{Tot.}$ è numero totale particelle (per una mole N_A)

$$N_{Tot.} = \sum_J N_J = \sum_J C(2J+1) \exp\left(-\frac{E_J}{kT}\right) \implies N_J = \frac{N_{Tot.} (2J+1) \exp\left(-\frac{E_J}{kT}\right)}{\sum_J (2J+1) \exp\left(-\frac{E_J}{kT}\right)}$$

$$\chi_{Tot.} = \frac{N_{Tot.} g^2 \mu_B^2}{3kT} \cdot \frac{\sum_J (2J+1) J(J+1) \exp\left(-\frac{E_J}{kT}\right)}{\sum_J (2J+1) \exp\left(-\frac{E_J}{kT}\right)}$$

I casi più noti sono quelli del Sm^{3+} e dell' Eu^{3+}



Gd

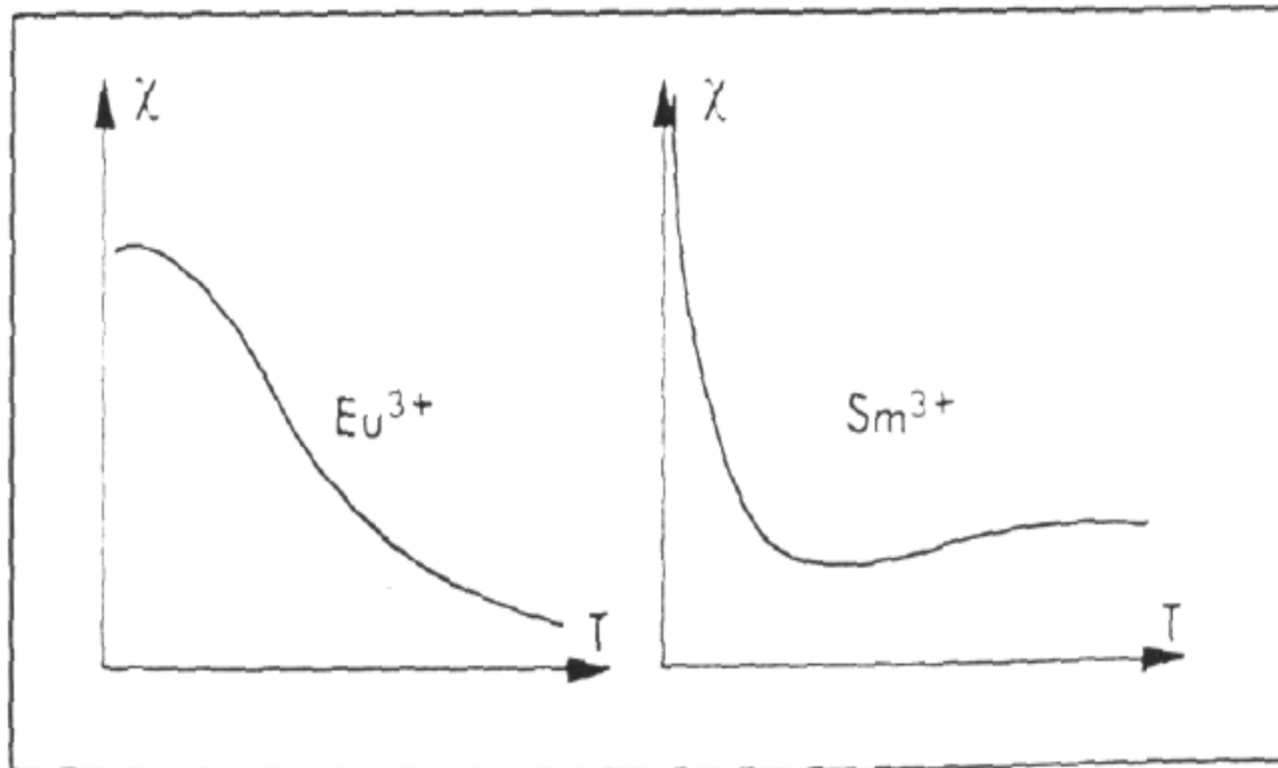
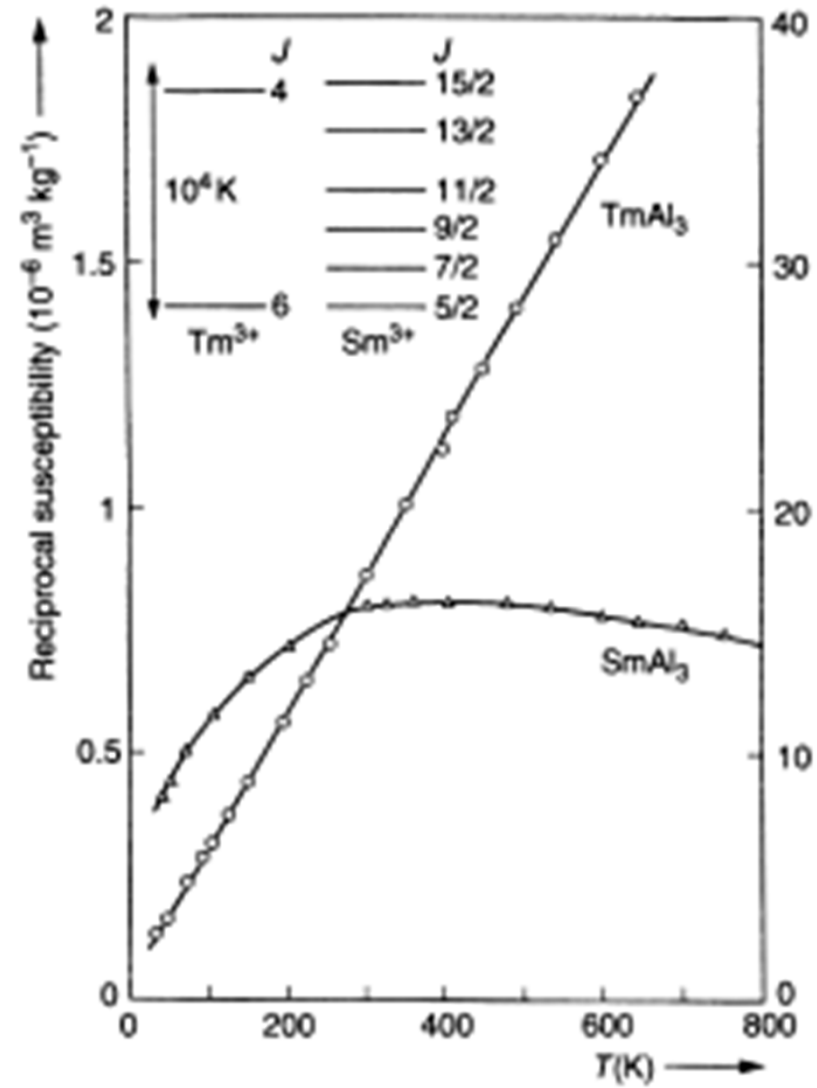
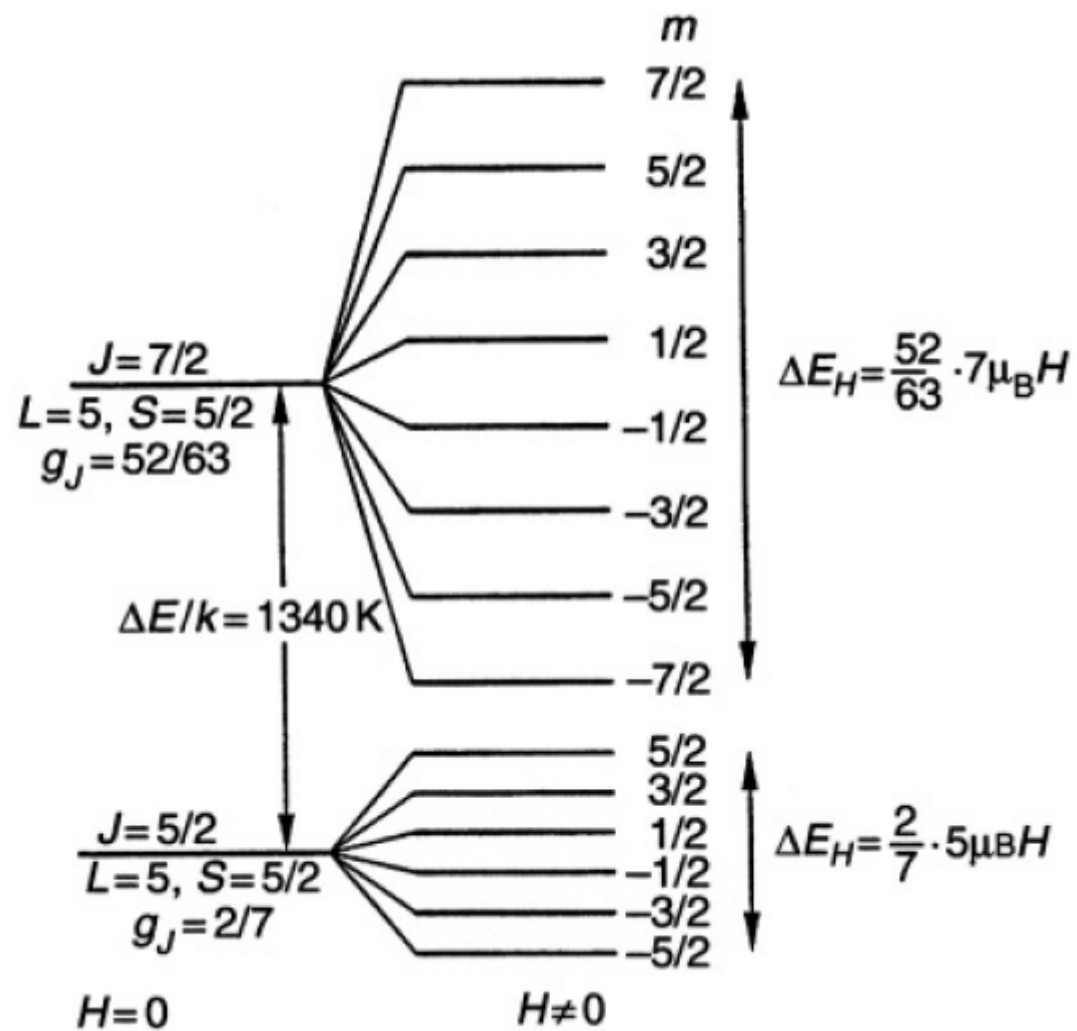


Figure 5. Variation de la susceptibilité pour les ions Europium et Samarium.



$$\chi = \chi_0 + x \cdot \frac{C_1}{T - \theta} + (1 - x) \frac{C_2}{T - \theta} \exp\left(-\frac{\Delta}{T}\right)$$





Using the wave functions thus calculated, also the 7F_J ($J=0-6$) energy level schemes were calculated for both Eu^{3+} in $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ and Tb^{3+} in $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ (Fig. 1). The energy level scheme of Eu^{3+} in $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ is characterized by an exceptionally large energy gap (about 360 cm^{-1} , 7F_1 barycenter at 377 cm^{-1}) between the 7F_0 ground level

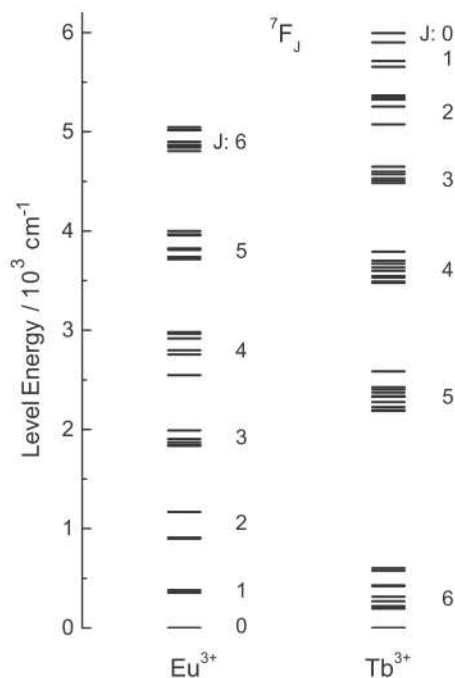


Fig. 1. The 7F_J ($J=0-6$) energy level schemes for Eu^{3+} in $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ and Tb^{3+} in $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ calculated with the wave functions used to simulate the paramagnetic susceptibilities.

3. Results and discussion

3.1. Magnetic properties

The $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ material synthesized with sulfate as the starting material follows the simple Curie–Weiss paramagnetism (Eq. (2)) down to 180 K (Fig. 2). This high temperature behavior can easily be explained by the 7F_J ($J: 0-6$) ground term energy level scheme of Eu^{3+} (Fig. 1) [22,23]; the thermal population of the rather closely spaced higher 7F_J ($J: 1-6$) levels leads to the usual Curie–Weiss paramagnetism. The pure ${}^7F_{00}$ ground level is non-magnetic and should give no contribution to the susceptibility of $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$. However, at low temperatures (below 180 K for $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$), as predicted by the calculations (see Section 2.3), this leads to a very

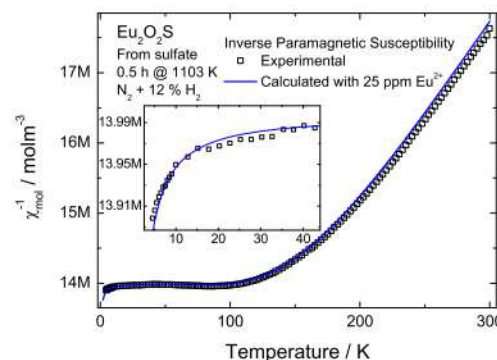


Fig. 2. The inverse of the experimental and calculated molar paramagnetic susceptibilities of the $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ material prepared from sulfate in a slightly reducing ($\text{N}_2 + 12\% \text{H}_2$) gas sphere. Inset: The low temperature behavior of the paramagnetic susceptibility emphasizing the contribution from Eu^{2+} . Please note the y-scale indicating very weak signal for $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ at low temperatures.

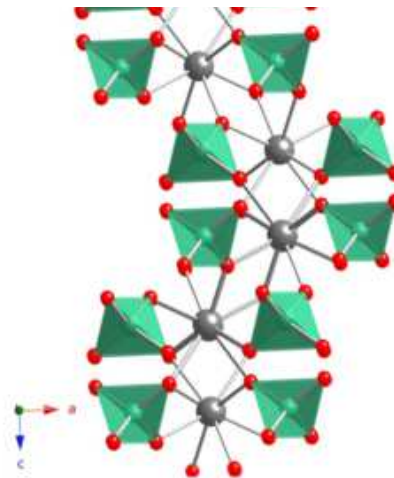


Fig. 3. Eu/Mo connectivity of the overall structure along the *b* axis.

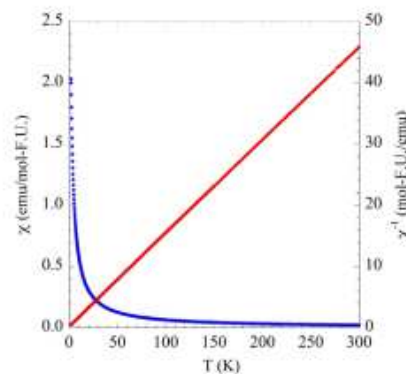


Fig. 4. Temperature dependence of the molar magnetic susceptibility, χ_m , and inverse susceptibility, $1/\chi_m$, of $K_{0.984}Eu_{0.006}MoO_4$ measured in an applied field of 1000 Oe.

[33] whereas Houlihan et al. have reported an indication of magnetic ordering with $\theta = +18$ K, however, few details were provided [35]. Subsequently, Greedan et al. re-investigated the magnetic behavior for both $EuMoO_4$ and $EuWO_4$ compounds, suggesting the presence of a very small antiferromagnetic exchange at low temperatures [32]. In our samples, however, we

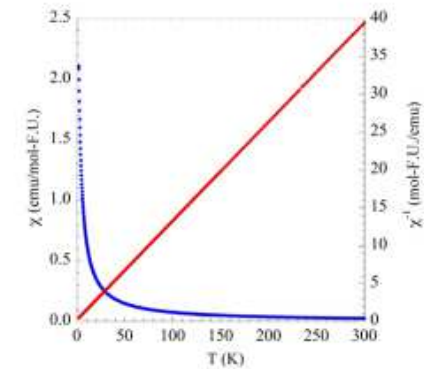


Fig. 5. Temperature dependence of the molar magnetic susceptibility, χ_m , and inverse susceptibility, $1/\chi_m$, of $K_{0.997}Eu_{0.003}WO_4$ measured in an applied field of 1000 Oe.

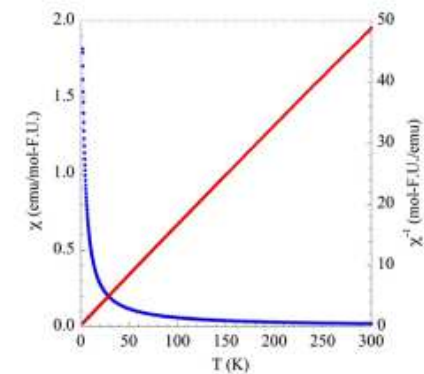
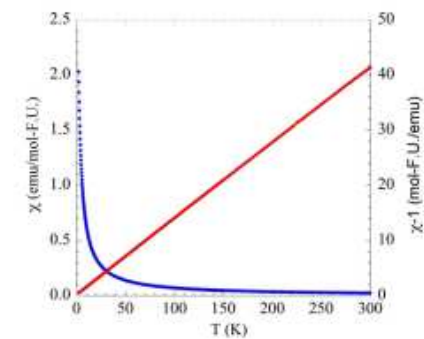


Fig. 6. Temperature dependence of the molar magnetic susceptibility, χ_m , and inverse susceptibility, $1/\chi_m$, of $EuWO_4$ measured in an applied field of 1000 Oe.





220

D. Ramirez et al. / Journal of Solid State Chemistry 231 (2015) 217–222

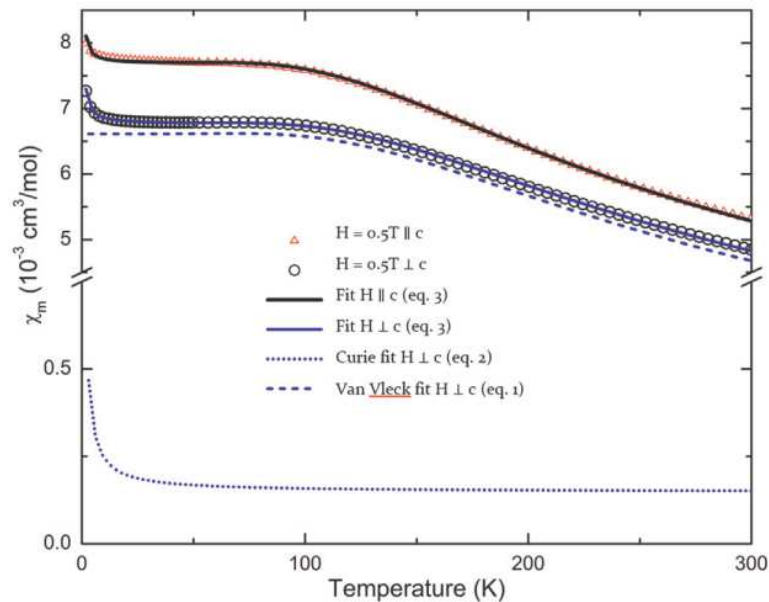


Fig. 2. χ vs T for SmMg_2Bi_2 single crystal at a field of 0.5 T. The solid curves are the total fits using equation (3), the Curie fit equation (2) is represented by the dotted line, and the Van Vleck fit equation (1) is represented by the dashed line. The parameters resulting from the fit are given in Table 4.

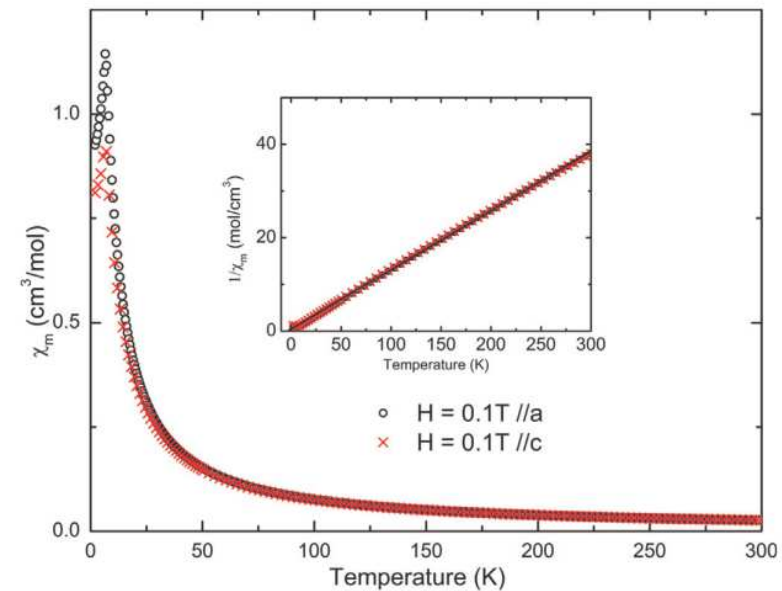


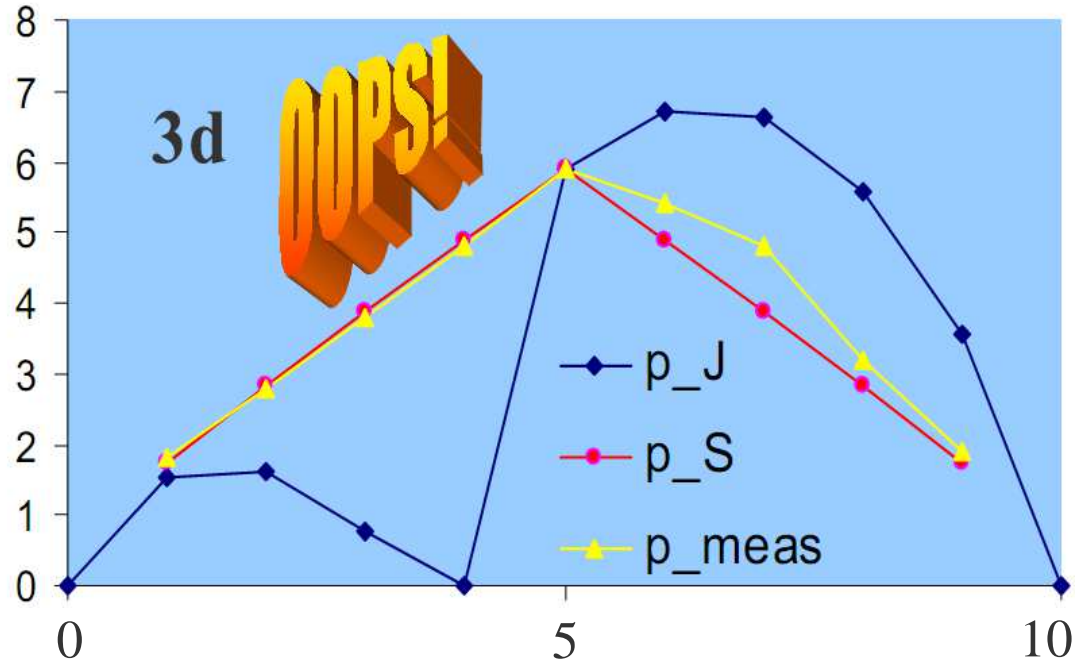
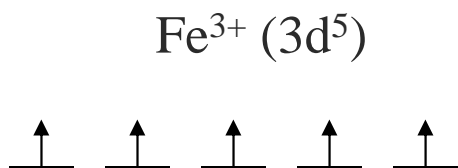
Fig. 3. χ_m vs T for EuMg_2Bi_2 single crystal at a field of 0.1 T. An antiferromagnetic transition is observed at 7 K. The inset is a plot of χ_m^{-1} vs T with a linear fit yielding $\mu_{\text{eff}} = 7.98 \mu_B$ and a Weiss temperature of -3.6 K.

Magnetismo dei complessi dei metalli di transizione

I complessi della maggior parte dei metalli di transizione sono paramagnetici a causa della presenza di elettroni spaiati negli orbitali *d*

In molti casi il momento magnetico sperimentale è profondamente diverso dal quello calcolabile sulla base degli elettroni spaiati.

Es. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ha un momento magnetico molto basso anche se Fe^{3+} presenta 5 elettroni *d* spaiati



1. Teoria del legame di valenza

- Elemento di transizione perde gli elettroni esterni
- Ibridizzazione degli orbitali
- Disposizione dei gruppi di coordinazione con gli orbitali ibridizzati



Possibili tipi di ibridizzazione:

- sp^3 coordinazione tetraedrica;
- dsp^2 coordinazione planare quadrata;
- dsp^3 coordinazione piramide quadrata o bipiramide trigonale;
- d^2sp^3 coordinazione ottaedrica (bipiramide quadrata)

Meccanismo di Stoner

Forze interatomiche che congelano il momento angolare orbitale

⇒ mancanza di interazione spin-orbita

⇒ contributo magnetico dato dal solo contributo di spin

Calcolo del momento magnetico



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

$$S = \frac{n}{2}$$



$$\mu = \sqrt{n(n+2)}\mu_B$$

n = numero elettroni spaiati

Contributo orbitale inesistente
L = 0

2. Teoria del campo cristallino

Formazione di un campo elettrostatico dovuto ai leganti

⇒ Impossibilità di interazione spin orbita

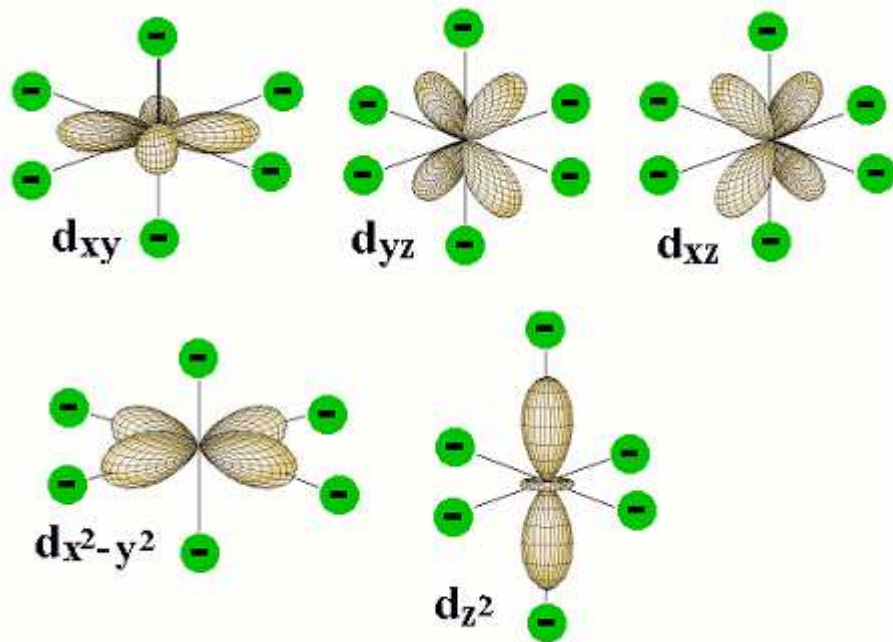
⇒ Effetto sugli elettroni del catione (non schermati) che non si orientano con il campo magnetico

⇒ Rimozione della degenerazione degli orbitali d

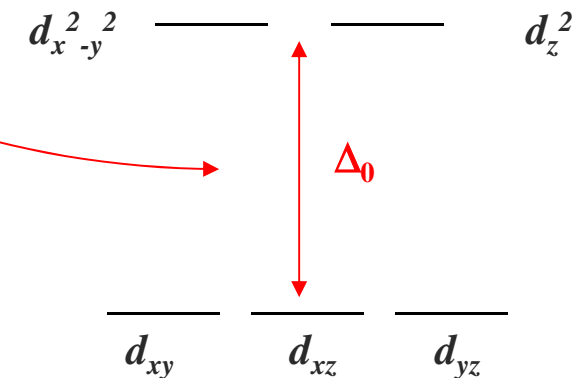
⇒ Ridistribuzione degli elettroni dipendente dal campo cristallino

2.1 Complessi ottaedrici

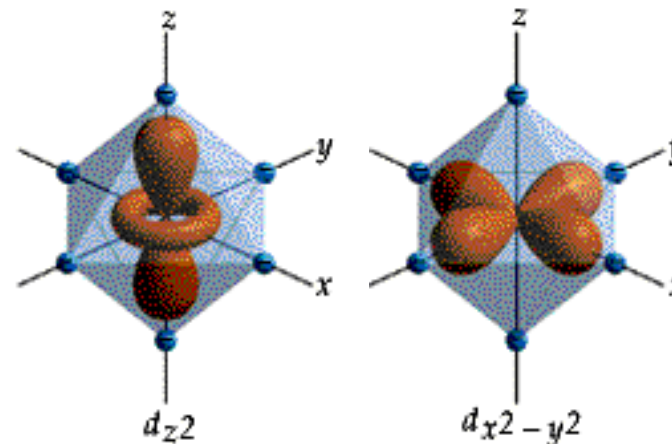
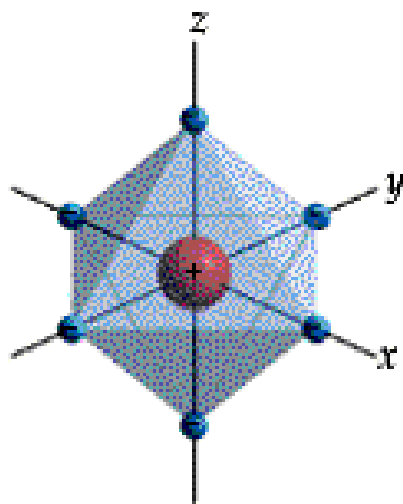
6 complessanti verso il catione centrale diretti lungo x,y,z



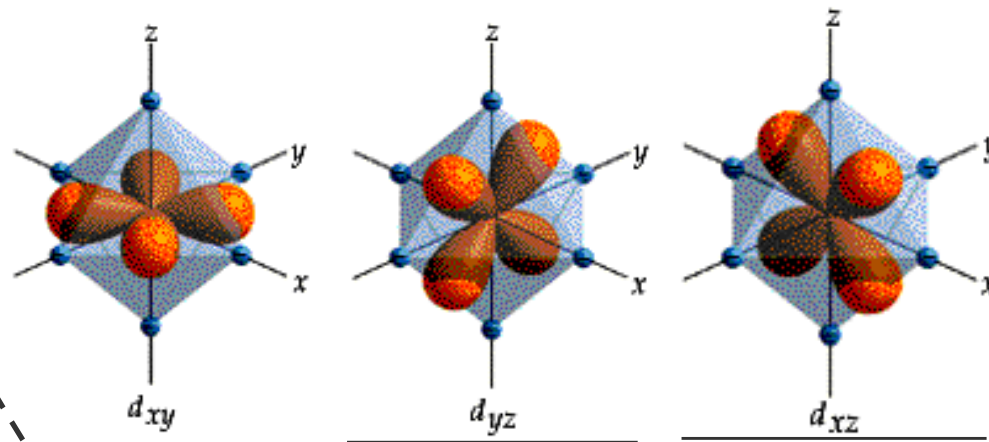
Rimozione della degenerazione:
gli orbitali $d_{x^2-y^2}$ e d_z^2 sono maggiormente destabilizzati (giacciono lungo gli assi x,y,z)



■ Posizione dei leganti rispetto allo ione centrale



Gli orbitali d che puntano direttamente sugli assi sono maggiormente influenzati dall'interazione elettrostatica



Gli orbitali d che non puntano direttamente agli assi sono meno destabilizzati dai leganti

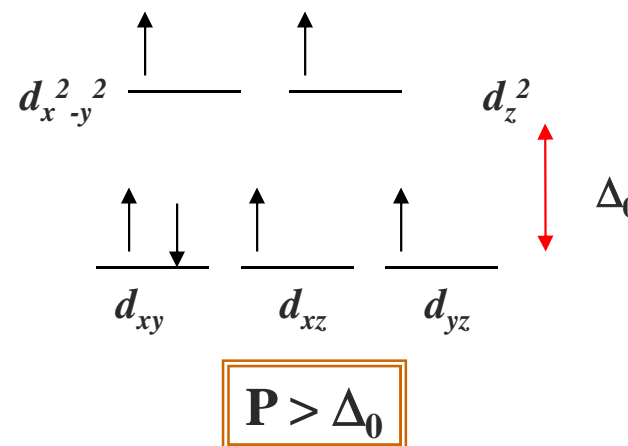
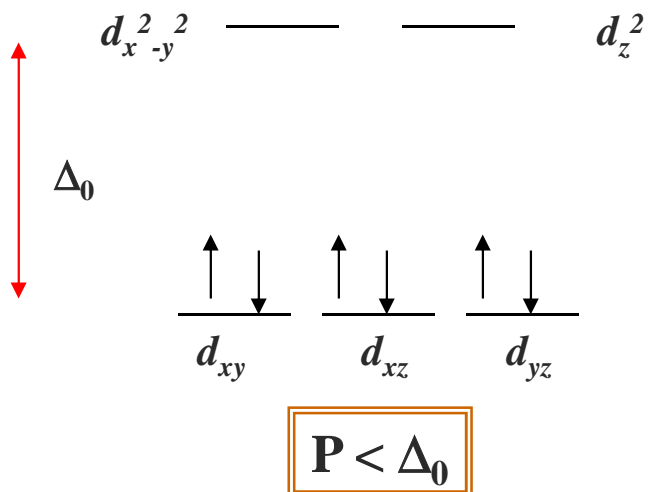
La rimozione è responsabile del congelamento del contributo orbitale

Contributo di solo spin

DUE POSSIBILI CONFIGURAZIONI LEGATE ALL'ESISTENZA DI DUE FORZE CONTRAPPOSTE

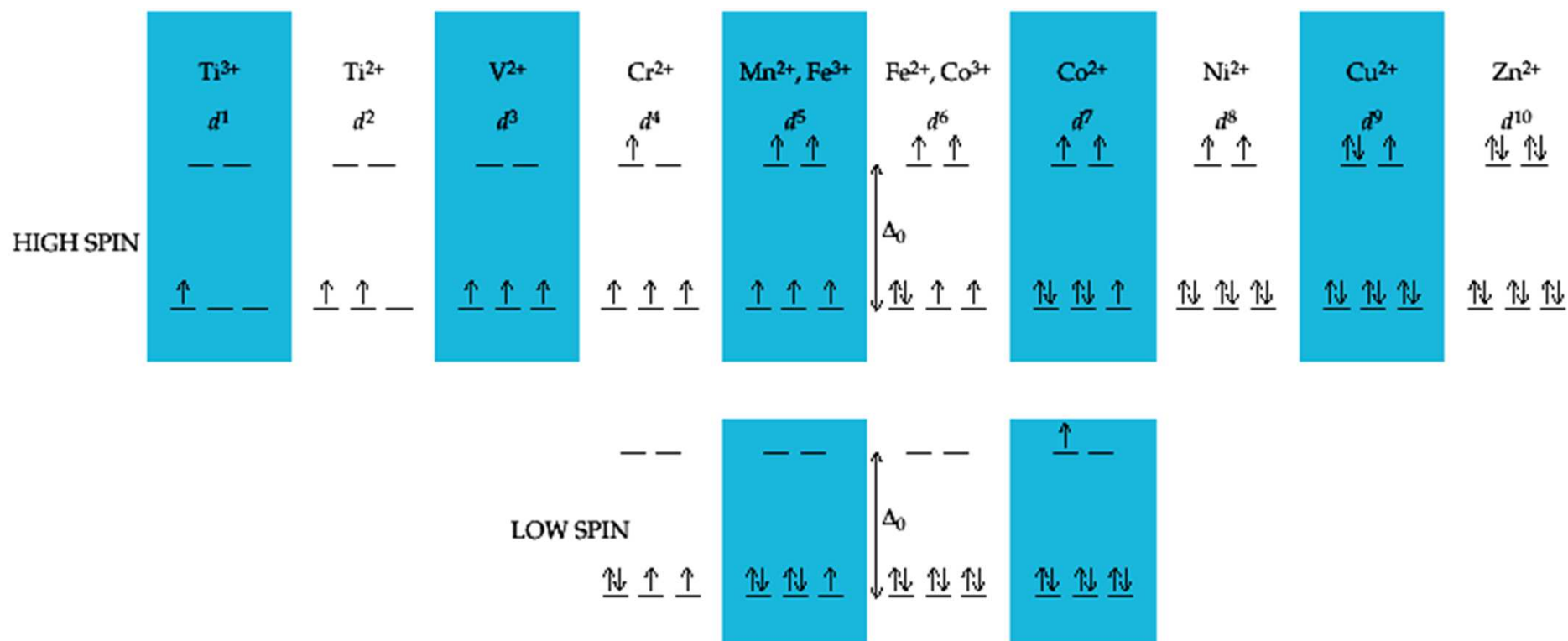
Forza del campo elettrostatico (Δ_0) impedisce l'accesso agli orbitali più alti

Energia di scambio (P) impedisce agli elettroni di accoppiarsi sullo stesso orbitale



Alto spin verso basso spin da d^1 a d^{10}

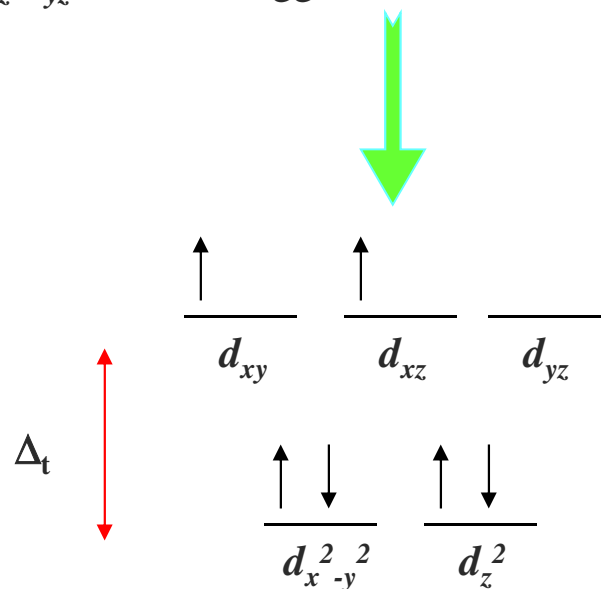
- Configurazione elettronica per i complessi ottaedrici di ioni metallici da d^1 to d^{10} con struttura tipo $[M(H_2O)_6]^{+n}$.
- Solo gli ioni da d^4 a d^7 hanno configurazioni sia ad alto che basso spin.



2.2. Complessi tetraedrici

In questo caso la situazione è rovesciata rispetto al caso ottaedrico.

In questo caso sono gli orbitali non assiali d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} a essere maggiormente destabilizzati



- Gli orbitali a più alta energia non puntano contro i complessanti
- Minor numero di complessanti

→

$$\Delta_t = \frac{4}{9} \Delta_0$$

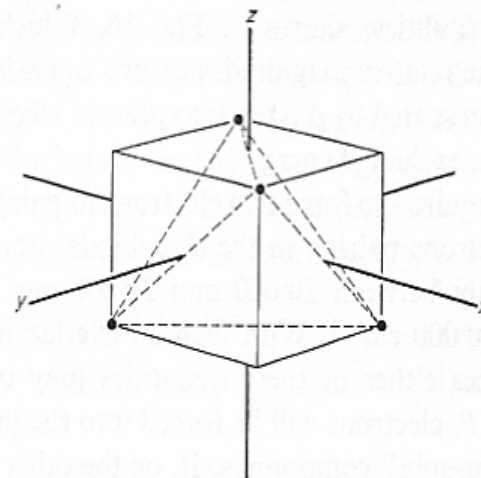


FIG. 17. In a tetrahedral complex the four ligands are non-axial.

2.3. Altre stereochimiche

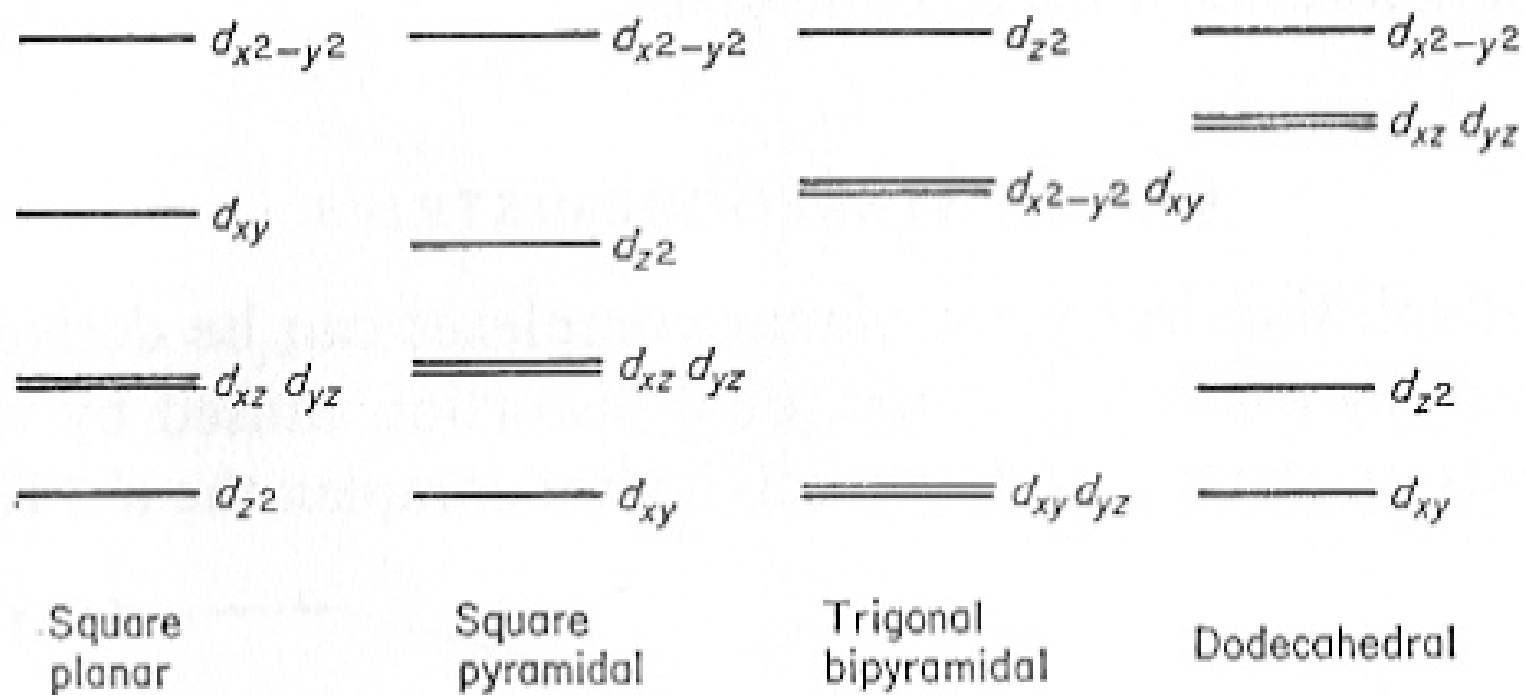


FIG. 20. The splitting of d orbitals by some non-cubic fields.

Tab. 4: Ions with $3d^N$ high-spin configuration: term symbols (ground state), one-electron spin-orbit coupling parameter ζ_{3d} [cm^{-1}] [4], S , $2[S(S+1)]^{1/2}$ and μ_{eff}^{exp} (295 K).

Ion	$3d^N$	$^{2S+1}L_J$	ζ_{3d}	S	$2[S(S+1)]^{1/2}$	μ_{eff}^{exp}
Ti ³⁺	$3d^1$	$^2D_{3/2}$	154	1/2	1.73	1.65 – 1.79
V ³⁺	$3d^2$	3F_2	209	1	2,83	2.75 – 2.85
V ²⁺	$3d^3$	$^4F_{3/2}$	167	3/2	3.87	3.80 – 3.90
Cr ³⁺	$3d^3$	$^4F_{3/2}$	273	3/2	3.87	3.70 – 3.90
Cr ²⁺	$3d^4$	5D_0	230	2	4.90	4.75 – 4.90
Mn ³⁺	$3d^4$	5D_0	352	2	4.90	4.90 – 5.00
Mn ²⁺	$3d^5$	$^6S_{5/2}$	347	5/2	5.92	5.65 – 6.10
Fe ³⁺	$3d^5$	$^6S_{5/2}$	(460)	5/2	5.92	5.70 – 6.00
Fe ²⁺	$3d^6$	5D_4	410	2	4.90	5.10 – 5.70
Co ³⁺	$3d^6$	5D_4	(580)	2	4.90	5.30
Co ²⁺	$3d^7$	$^4F_{9/2}$	533	3/2	3.87	4.30 – 5.20
Ni ³⁺	$3d^7$	$^4F_{9/2}$	(715)	3/2	3.87	
Ni ²⁺	$3d^8$	3F_4	649	1	2.83	2.80 – 3.50
Cu ²⁺	$3d^9$	$^2D_{5/2}$	829	1/2	1.73	1.70 – 2.20

Tab. 5: Ions with $3d^N$ low-spin configuration: no. of unpaired electrons N' , S , $2[S(S+1)]^{1/2}$ and μ_{eff}^{exp} (295 K).

Ion	$3d^N$	structure	N'	S	$2[S(S+1)]^{1/2}$	μ_{eff}^{exp}
Cr ²⁺	$3d^4$	oct.(dist.) ^{a)}	2	1	2.83	3.20 – 3.30
Mn ³⁺		oct.(dist.)				3.18
Mn ²⁺	$3d^5$	oct.(dist.)	1	1/2	1.73	1.80 – 2.10
Fe ³⁺		oct.(dist.)				2.0 – 2.5
Fe ²⁺	$3d^6$	oct.	0	0	0	0
Co ³⁺		oct.				TIP ^{b)}
Co ²⁺	$3d^7$	oct.(dist.)	1	1/2	1.73	1.8
Ni ²⁺	$3d^8$	square planar	0	0	0	0

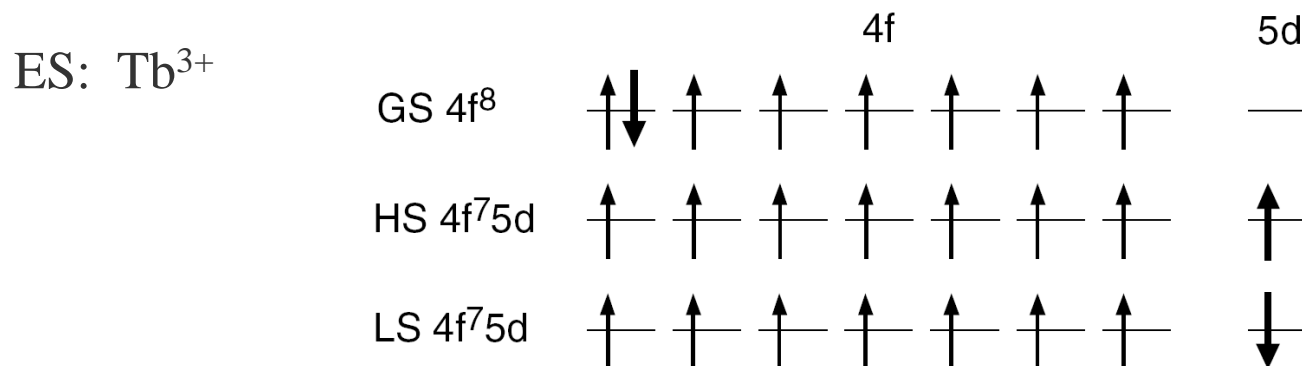
E gli elementi con il guscio magnetico f?

Splitting del campo cristallino per la configurazione elettronica 4f

A causa dell'effetto schermante degli elettroni esterni 5s e 5p, l'interazione del campo cristallino con gli elettroni 4f è debole e le energie dei corrispondenti livelli della configurazione 4fⁿ sono solo debolmente influenzati al tipo di intorno.

Splitting del campo cristallino con la configurazione elettronica 4fⁿ⁻¹5d

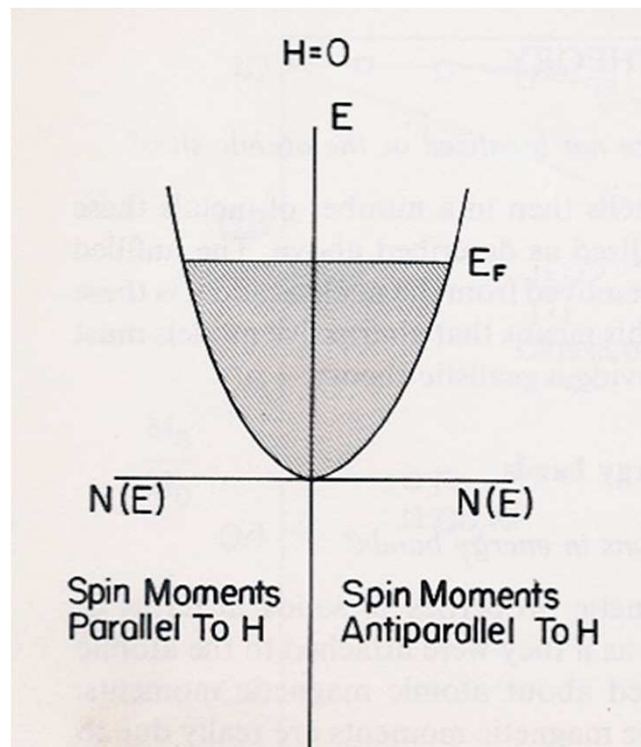
Gli eventuali elettroni 5d non sono schermati dagli elettroni esterni e l'influenza del campo cristallino sui livelli energetici della configurazione 4fⁿ⁻¹5d è forte. Lo splitting del campo cristallino è largo e le energie dei livelli della configurazione 4fⁿ⁻¹5d possono essere molto diverse a seconda dell'intorno cristallino.



Paramagnetismo degli elettroni di conduzione

La suscettività paramagnetica di molti metalli è piccola, positiva e indipendente da T

Statistica di Fermi-Dirac



Gli elettroni di conduzione non sono tutti liberi di ruotare

Formazione di banda

Distribuzione parabolica della densità degli stati

Principio di Esclusione di Pauli

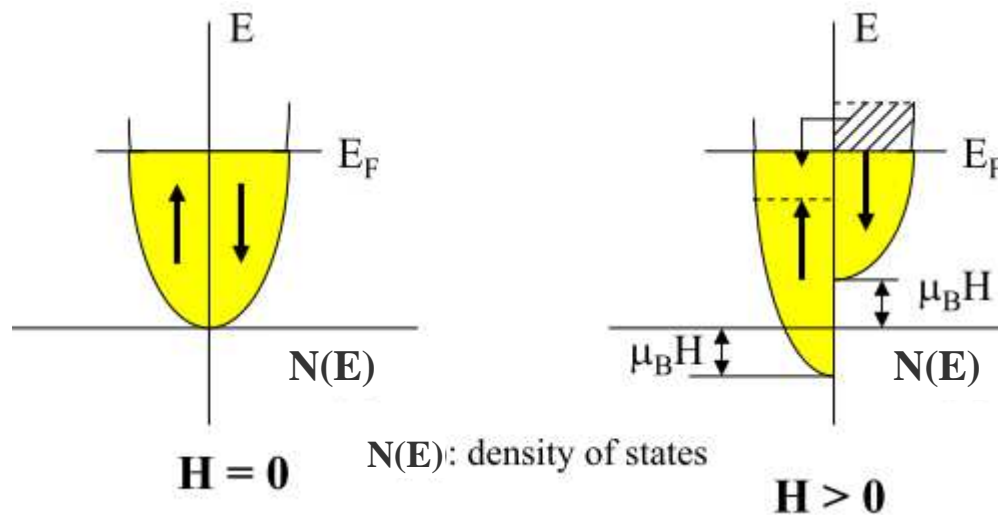
A 0 K tutti gli e⁻ di conduzione saranno sotto il livello di Fermi (E_F) e tutti gli stati sopra E_F saranno vuoti.

$$N(E) = 4\pi V \left(\frac{2m_e}{h^2} \right)^{3/2} E^{1/2}$$

A 0K numero totale di e⁻

$$N = \int_0^{E_F} N(E) dE = 4\pi V \left(\frac{2m_e}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^{E_F} E^{1/2} dE$$

$$N(E) = \frac{3}{4} \left(\frac{N}{E_F^{3/2}} \right) E^{1/2}$$



N_+ numero e⁻ paralleli al campo

$$N_+ = \frac{1}{2} \int_{-\mu_B H}^{E_F} N(E - \mu_B H) dE \approx \frac{1}{2} \left[\int_0^{E_F} N(E) dE + \mu_B H N(E_F) \right]$$

Per $H \neq 0$

N_- numero e⁻ antiparalleli al campo

$$N_- = \frac{1}{2} \int_{\mu_B H}^{E_F} N(E + \mu_B H) dE \approx \frac{1}{2} \left[\int_0^{E_F} N(E) dE - \mu_B H N(E_F) \right]$$

La magnetizzazione sarà data quindi da

$$M = \mu_B (N_+ - N_-) = \frac{1}{2} \mu_B \int_{E_F - \mu_B H}^{E_F + \mu_B H} N(E) dE \quad \longrightarrow \quad M = \mu_B^2 H N(E_F)$$

Ma la densità degli stati a E_F è data da

$$N(E_F) = \frac{3}{4} \left(\frac{N}{E_F^{3/2}} \right) E_F^{1/2} = \frac{3}{4} \frac{N}{E_F}$$

da cui

$$M = \frac{3N\mu_B^2 H}{4k_B T_F}$$

e

$$\chi_P = \frac{3N\mu_B^2}{4k_B T_F}$$

A $T > 0K$

$f(E)$ funzione di distribuzione di Fermi-Dirac

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left[\frac{(E - E_F)}{kT}\right] + 1}$$

$$N_+ = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} N(E) f(E + \mu_B H) dE$$

$$N_- = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} N(E) f(E - \mu_B H) dE$$



$$M = \mu_B (N_+ - N_-)$$

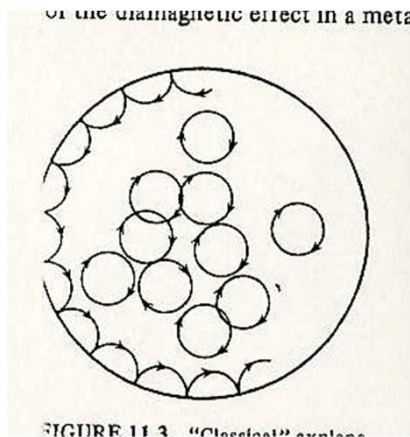


$$\chi_P = \mu_B^2 N(E_F) \left[1 - \left(\frac{\pi^2}{12} \right) \left(\frac{kT}{E_F} \right)^2 + \dots \right]$$

Indipendenza da T data dal contributo di due opposti fattori:

1. aumento del numero di e⁻ con spin paralleli ad H per promozione;
2. aumento del disordine termico di quelli con spin allineati all'aumentare di T

LANDAU
Diamagnetism



$$\chi_{Landau} = - \frac{4m_e \mu_B^2}{h^2} \left(\frac{\pi}{3} \right)^{1/3} N(E_F)$$