

MAGNETISMO (I)

Magnetismo. Introducción

Las medidas magnéticas tienen aplicación en Química Inorgánica principalmente en:

- a) Investigación de la valencia y estereoquímica de los compuestos de los metales de transición.
- b) Naturaleza del enlace coordinado en dichos compuestos
- c) Estudio de los compuestos lantánidos y actínidos
- d) Intercambio magnético en los fenómenos de antiferromagnetismo y ferromagnetismo.

Los efectos magnéticos provienen principalmente de los electrones en la molécula ya que el momento magnético del electrón es 1000 veces superior al del protón

Un campo magnético dentro de una sustancia (H), difiere del campo en el espacio libre (H_0), en una cantidad ΔH :

$$H = H_0 + \Delta H$$

Frecuentemente se expresa el campo en función de la inducción magnética B, equivalente a H en la anterior expresión, y la intensidad de magnetización M que es el momento magnético inducido por unidad de volumen de la sustancia.

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

Dividiendo por H_0

$$B/H_0 = 1 + 4\pi\chi_v$$

χ_v es la intensidad de magnetización dividida por el campo aplicado y es por lo tanto una medida de la facilidad de polarización magnética de la sustancia y se denomina por esto susceptibilidad magnética por unidad de volumen (uem, emu). Es adimensional. Se emplea más la susceptibilidad referida a la masa, χ_g (en cm^3/g , emu/g), relacionada con la anterior mediante la densidad. Multiplicando por la masa molecular tenemos la susceptibilidad molar χ :

$$\chi_g = \chi_v/\rho \quad ; \quad \chi_g \cdot M = \chi \quad (\text{en } \text{cm}^3/\text{mol})$$

Magnetismo macroscópico: definiciones y unidades

Cuando una muestra que tiene electrones desapareados se introduce en un campo magnético, H, dicho campo crea una magnetización en el interior de la muestra, M. El origen de esta magnetización es cuántico. La suma del campo magnético y la magnetización se llama inducción magnética B de acuerdo con la relación ya expresada anteriormente:

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

Las unidades de B, H y M suelen ser gauss, en unidades volumétricas. La magnitud más importante en magnetoquímica es la *magnetización* M. La magnetización es lo que ocurre en la muestra cuando se aplica un campo magnético. Según se exprese la medida de la muestra se puede hablar de tres tipos de magnetización:

- a) Magnetización por unidad de volumen (M_v), en gauss (G)
- b) Magnetización por unidad de masa (M_g), $M_v/\text{densidad}$, $\text{G cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$

c) Magnetización por mol, $M_M, G \cdot cm^3 \cdot g^{-1} \cdot g \cdot mol^{-1} = G \cdot cm^3 \cdot mol^{-1}$

Otro concepto utilizado en magnetoquímica es el llamado *susceptibilidad* χ , definido como dM/dH . En condiciones de campos no muy grandes y temperaturas no muy bajas esta expresión puede hacerse coincidir con $\chi = M/H$. Dado que se han definido tres tipos de magnetización, tendremos asimismo tres expresiones para la susceptibilidad:

a) Susceptibilidad volumétrica, $\chi_v, G/G$, adimensional

b) Susceptibilidad másica, $\chi_g, G \cdot cm^3 \cdot g^{-1} / G = cm^3 \cdot g^{-1}$, adimensional

c) Susceptibilidad másica, $\chi_M, G \cdot cm^3 \cdot mol^{-1} / G = cm^3 \cdot mol^{-1}$

Es esta última la más usada. Tradicionalmente se usa también χ_v expresada como uem/cm^3 , luego la *unidad electromagnética* es un volumen, $uem = cm^3$.

En un compuesto *paramagnético* la magnetización creada en su interior por el campo externo aplicado es positiva. Esto hace que las líneas de fuerza del campo se concentren dentro de la muestra y se refleja en un aumento de peso de la sustancia medido mediante la balanza de *Faraday* o *Gouy*.

Comportamiento magnético de las sustancias

Los compuestos paramagnéticos con electrones desapareados en la capa de valencia tienen asimismo capas de electrones completas que dan origen al *diamagnetismo*, que produce el efecto contrario al paramagnetismo, desvía las líneas de fuerza hacia el exterior y se origina una disminución de peso de la sustancia al aplicar un campo magnético.

En una sustancia paramagnético se dan por lo tanto ambos fenómenos. El paramagnetismo es dos o tres órdenes de magnitud superior al diamagnetismo. En los cálculos habrá que tener en cuenta el diamagnetismo pero no enmascara el fenómeno del paramagnetismo. lo que se mide con cualquier tipo de susceptómetro es la susceptibilidad total, pero el tratamiento de los datos debe hacerse sobre el paramagnetismo que será calculado eliminando la contribución diamagnética (negativa) en oposición a la paramagnética (positiva):

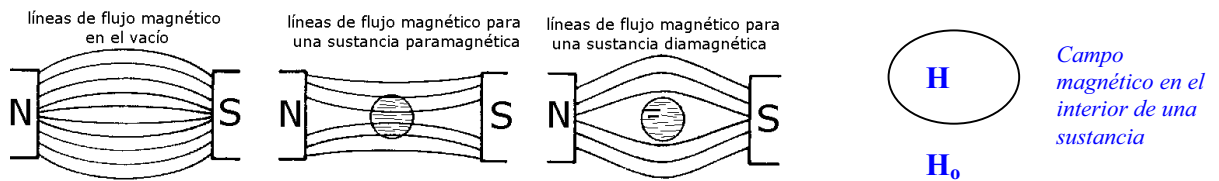
$$\chi_M (\text{medida}) = \chi_M (\text{para}) - \chi_M (\text{dia})$$

$$\chi_M (\text{para}) = \chi_M (\text{medida}) + \chi_M (\text{dia})$$

El valor de χ es negativo en una sustancia diamagnética y positivo es las sustancias paramagnéticas. En un cristal ordenado la susceptibilidad se representa por un tensor con varios componentes. Las propiedades magnéticas de un material pueden desarrollarse desde la suposición de que cada átomo o molécula se comporta como un pequeño dipolo magnético, actúa como una barrita magnética microscópica. En presencia de un campo magnético externo estas barritas se orientan en favor de este campo o contra él. La polarización magnética supone, de esta manera, la alineación de los dipolos con el campo aplicado para lograr la menor energía. Esta tendencia se contrarresta con el efecto de azar de la energía térmica. Esta energía térmica es, excepto a muy baja temperatura, mayor que la energía de alineación magnética, por lo que el grado de alineamiento es pequeño y por esto las susceptibilidades magnéticas son también pequeñas. Sin embargo, la interacción de varios átomos puede provocar un

aumento del alineamiento de los dipolos y esta energía puede ser similar o superior a la energía térmica kT .

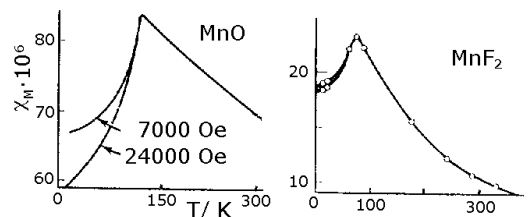
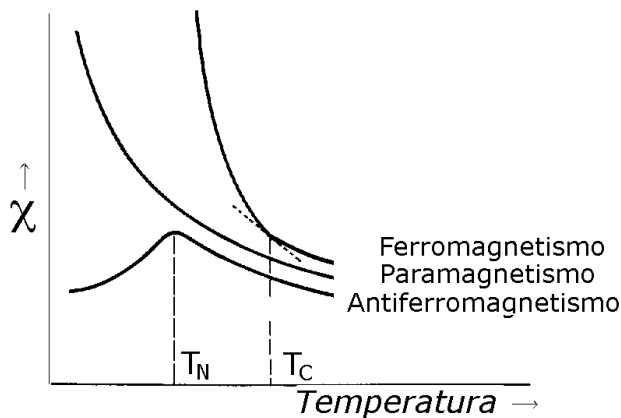
En la Tabla aparecen recogidos los tipos de comportamiento magnético. En la Figura se representa la variación de la susceptibilidad con la temperatura. Las sustancias antiferromagnéticas muestran un máximo a T_N o temperatura de *Neel*. Las ferromagnéticas a la temperatura de *Curie*, T_C , muestran un aumento de pendiente. Muchos compuestos paramagnéticos a temperatura ambiente se tornan ferro- o antiferromagnéticos por debajo del helio líquido (4,2 K).



DIVERSOS TIPOS DE COMPORTAMIENTO MAGNÉTICO

Tipo/Signo	Magnitud	Dependencia de χ con el campo	Origen
Diamagnetismo / -	10^{-6} emu	Independiente	Campo inducido por la circulación de los pares de electrones
Paramagnetismo / +	de 0 a 10^{-4} emu	Independiente	Momento angular del electrón
Ferromagnetismo / +	de 10^{-4} a 10^{-2} emu	Dependiente	Alineamiento de espines por interacción dipolo-dipolo en átomos adyacentes ($\uparrow\uparrow$)
Antiferromagnetismo / +	de 0 a 10^{-4} emu	Dependiente	Apareamiento de espines procedente de interacción dipolo-dipolo ($\uparrow\downarrow$)

Comportamiento paramagnético, ferromagnético y antiferromagnético frente a la temperatura



Comportamiento de dos sustancias antiferromagnéticas en función de la temperatura y de la intensidad de campo magnético, H .

Sistemas magnéticos no diluidos

Cuando los momentos magnéticos de los iones individuales interactúan con el campo magnético externo, pero no entre ellos entonces se habla de sistemas magnéticamente diluidos. Esto suele aparecer en los complejos de la primera serie de transición con ligandos diamagnéticos o en soluciones diluidas o situados en una red diamagnética. El acoplamiento magnético entre estos cationes será pequeño en comparación con la energía térmica kT disponible para romper dicho acoplamiento.

Los compuestos binarios o polinucleares con centros paramagnéticos próximos o unidos mediante ligandos simples no suelen cumplir la regla de la dilución magnética; en este caso los centros magnéticos se acoplan. A nivel macroscópico el acoplamiento de un imán suele ser con el polo opuesto del imán próximo, pero a nivel atómico se pueden unir apareando los espines de forma paralela (acoplamiento ferromagnético) o antiparalela (acoplamiento antiferromagnético). La unión antiferromagnética es más común que la ferromagnética.

La energía de acoplamiento de dos sistemas con espines que interactúan es:

$$E = J \cdot S_1 \cdot S_2$$

Donde J es la constante de acoplamiento y S_1 y S_2 los espines de ambos centros. Si J es positiva, se obtiene la energía más baja cuando los espines tienen signos opuestos (acoplamiento antiferromagnético). Si J es negativa, la energía más baja, máxima estabilidad, se obtiene con espines del mismo signo (ferromagnetismo). El ordenamiento de espines sólo es posible si la energía de acoplamiento es mayor que la energía térmica disponible. Si kT sobrepasa la energía de acoplamiento, los espines adquieren orientaciones aleatorias y el sistema se comporta como un sistema paramagnético diluido. Por este motivo, tanto en un sistema ferromagnético como antiferromagnético, existe una temperatura (temperatura de *Curie* o de *Néel*, respectivamente), por encima de la cual desaparece el comportamiento cooperativo dando paso a un sistema diluido que obedece la ley de *Curie*. El MnO es un compuesto con red tipo $NaCl$ y comportamiento antiferromagnético con espines individuales $S = 5/2$. Su temperatura *Néel* es 117 K.

Ferromagnetismo

Tiene más aplicaciones que el antiferromagnetismo. Se presenta en los metales Fe , Co y Ni , y sus aleaciones. Algunos metales lantánidos también son ferromagnéticos. La manifestación más llamativa de estos materiales es la presencia de un dipolo magnético gigante. Este dipolo generalmente no es observable en la muestra no magnetizada porque el ordenamiento de los espines no se extiende de forma uniforme por toda la muestra. En su lugar hay *dominios* macroscópicos o regiones en las que todos los espines se alinean en la misma dirección. En un cristal hay muchos de estos dominios orientados aleatoriamente. Al aplicar una fuerza externa, un campo magnético o una tensión mecánica, pueden orientarse estos dominios de manera que aparezca un momento magnético gigante neto. La facilidad y el grado de ordenamiento de dominios varía de una aleación a otra dando lugar a muy diversos materiales magnéticos según demanda

técnica. Fe_3O_4 y CrO_2 se emplean para registro magnético en cintas y discos, se guarda la información en regiones magnetizadas y no magnetizadas.

La inducción magnética B o densidad de flujo se relaciona con el campo aplicado por la expresión $B = \mu_0 \cdot H$ (en el vacío) y $B = \mu \cdot H$ (en un cuerpo); μ es la permeabilidad. En los materiales ferromagnéticos la inducción se ve fuertemente incrementada al aplicarle el campo H . Inicialmente a $H = 0$, la muestra está desmagnetizada ($B = 0$). La aplicación de un campo conduce a un aumento de la inducción, al principio como un material paramagnético y tras un ligero aumento del campo aumenta mucho hasta alcanzar la inducción de saturación B_s . Este valor indicará la potencia del imán obtenido pero más importante es que se mantenga o disminuya poco al retirar el campo externo (inducción remanente B_r cuando $H = 0$). Esta B_r se puede eliminar al aplicar un campo o fuerza coercitiva ($H = -H_c$). Al continuar aumentando el campo invertido se puede llegar a $-B_s$ y $-B_r$. Todos estos puntos forman la *curva de histéresis*. Los dominios orientados a favor del campo crecen a expensas de otros dominios vecinos por movimiento de las paredes del dominio o paredes de *Bloch*. En la figura se muestra las microestructuras de los dominios durante los ciclos de histéresis. Si el área encerrada por el ciclo es pequeña o grande el material ferromagnético se denomina blando o duro respectivamente. La pequeña área representa una pequeña pérdida de energía en la magnetización lo cual interesa por ejemplo en la fabricación del núcleo de transformadores. Además de área pequeña interesa alta B_s . Los imanes permanentes su potencia viene dada por el área del ciclo que interesa que sea alta como en las aleaciones Sm/Co , PtCo y AlNiCo .

Diamagnetismo

El diamagnetismo proviene del campo inducido por los electrones apareados que circulan en sus órbitas. Estos electrones generan un campo opuesto al aplicado externamente. Por lo tanto, todas las moléculas tienen contribuciones diamagnéticas. La susceptibilidad diamagnética de un átomo es proporcional al número de electrones n y a la suma de los valores al cuadrado del radio medio del orbital, r_i , de cada electrón i :

$$\chi_A = -[\frac{Ne^2}{6mc^2}] \sum r_i^2 = -2,83 \times 10^{10} \sum r_i^2 \quad \text{Sumatorio para todo } n.$$

Átomos grandes con muchos electrones tendrán diamagnetismos mayores (en valor absoluto), que aquellos menores con menos electrones. La susceptibilidad diamagnética molar de una sustancia puede ser obtenida con buena aproximación sumando las contribuciones de los átomos integrantes y de los enlaces de los grupos funcionales

Los valores de χ_A y χ_B aparecen listados y se les conocen como *constantes de Pascal*. Veamos dos cálculos utilizando esas constantes, a modo de ejemplo.

1) Para la acetilacetona, $\text{CH}_3\text{COCH}=\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, en forma enólica es:

5 átomos de C	=	$-30,0 \times 10^{-6}$	cgs	
8 átomos de H	=	-23,4	"	
O(-)	=	-4,6	"	
O(=)	=	1,7	"	
C=C	=	5,5	"	Total : $\chi = -50,8 \times 10^{-6}$

2) Para la piridina C_5H_5N : 5 C (anillo) = -31,2; 5H = -14,6 y 1N(anillo) = -4,6. Total, $\chi = -50,4 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$. Los grupos funcionales ya han sido tenidos en cuenta al tomar datos referentes al anillo piridínico.

Para un complejo metálico, se mide únicamente el magnetismo neto χ' que es la suma de las contribuciones paramagnéticas y diamagnéticas, (χ_{para} y χ_{dia}):

$$\chi_{\text{para}} = \chi' - \chi_{\text{dia}}$$

Así, para obtener el paramagnetismo se debe restar a la susceptibilidad neta el diamagnetismo usando los valores de las constantes de *Pascal* o midiendo previamente el diamagnetismo de los ligandos y añadiendo a este valor el correspondiente al metal de la Tabla de *Pascal*. Otra posibilidad es determinar la susceptibilidad de un complejo análogo diamagnético y usar este valor para estimar χ_{dia} .

Constantes de Pascal

Átomo	χ	Átomo	χ	Enlace	χ
H	-2.93	F	-6.3	C=C	+5.5
C	-6.00	Cl	-20.1	C≡C	+0.8
C (aromático)	-6.24	Br	-30.6	C=N	+8.2
N	-5.57	I	-44.6	C≡N	+0.8
N (aromático)	-4.61	Mg ²⁺	-5	N=N	+1.8
N (monoamida)	-1.54	Zn ²⁺	-15	N=O	+1.7
N (diamida,imida)	-2.11	Pb ²⁺	-32.0	C=O	+6.3
O	-4.61	Ca ²⁺	-10.4		
O ₂ (carboxilato)	-7.95	Fe ²⁺	-12.8		
S	-15.0	Cu ²⁺	-12.8		
P	-26.3	Co ²⁺	-12.8		
		Ni ²⁺	-12.8		

χ ($\times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$)

Paramagnetismo en sistemas simples de $S = 1/2$

La contribución paramagnética a la susceptibilidad proviene de la interacción con el campo de los momentos de espín y momento angular de los electrones. Podemos establecer una particular dirección de interacción, por ejemplo la dirección z. Así la componente en esta dirección del momento magnético es

$$\mu_z = L_z + 2S_z$$

donde L_z y S_z representan la suma de los componentes del orbital y del espín para todos los electrones del átomo en la dirección z. Para una capa llena de electrones estas sumas se cancelan, de manera que el momento magnético asociado a estas capas completas es cero. El paramagnetismo aparece sólo cuando existen capas parcialmente ocupadas por electrones. Tiene lugar en los siguientes casos:

- Electrones *s*, metales alcalinos en estado de vapor.
- Electrones *p*, radicales orgánicos libres, NO, NO₂, O₂ etc.
- Electrones *d*, metales del bloque d.
- Electrones *f*, lantánidos y actínidos.

Vamos a considerar en primer lugar un sistema con un sólo electrón en simetría esférica y sin contribución orbital. El momento magnético μ , es un vector cuantitativamente representado por la ecuación:

$$\mu = -g\beta S,$$

donde S es el momento angular de espín, g es el factor giromagnético y β es el magnetón de Bohr ($\beta = 0,93 \times 10^{-20}$ erg gauss $^{-1}$).

La Hamiltoniana que describe la interacción de este momento con el campo aplicado H viene dada por

$$H = -\mu \cdot H = g\beta S \cdot H$$

Esta Hamiltoniana al operar sobre el espín tiene dos valores cuya energía son:

$$E = m_s g \beta H \text{ con } m_s = \pm 1/2 \text{ y la diferencia de energía es } \Delta E = g\beta H$$

Cuando H es 25 kilogauss, esta diferencia para el electrón libre con $g = 2,0023$ es alrededor de $2,3 \text{ cm}^{-1}$, muy pequeña comparada con kT , la energía térmica (205 cm^{-1} a temperatura ambiente). Ambos estados estarán poblados pero con un ligero exceso el estado fundamental.

La magnitud de la proyección del momento magnético en la dirección del campo es μ_n para el electrón situado en el número cuántico n , viene dado por la derivada parcial de la energía en este estado E_n , respecto del campo aplicado:

$$\mu_n = -\frac{\partial E_n}{\partial H} = -m_s g \beta$$

Para determinar el momento magnético global de una muestra de un material, debemos considerar la suma de los momentos individuales de todos los estados según sus pesos indicados por las poblaciones de Boltzmann. El factor de Boltzmann para calcular la probabilidad P_n , de estados discretos con energía E_n , en equilibrio térmico viene dada por la expresión:

$$P_n = \frac{N_n}{N} = \frac{\exp\left(\frac{-E_n}{kT}\right)}{\sum_n \exp\left(\frac{-E_n}{kT}\right)}$$

N_n representa la población del estado n , y N la población total de todos los estados existentes. Estas poblaciones contribuyen a la suma de los momentos magnéticos de los estados individuales los cuales conducen al momento magnético macroscópico total M que para una mol vale

$M = N_A \sum \mu_n P_n$; N_A es el número de Avogadro

Sustituyendo el valor de la probabilidad tenemos:

$$M = \frac{N \sum_{m_s = -1/2}^{+1/2} \mu_n \exp\left(\frac{-E_n}{kT}\right)}{\sum_{m_s = -1/2}^{+1/2} \exp\left(\frac{-E_n}{kT}\right)} \quad (\text{a})$$

Sustituyendo para μ_n y E_n y para el sistema $m_s = 1/2$:

$M = (N_A g \beta / 2) [(\exp(g\beta H / 2kT) - \exp(-g\beta H / 2kT)) / (\exp(g\beta H / 2kT) + \exp(-g\beta H / 2kT))]$

$$M = \frac{N g \beta}{2} \left[\frac{\exp\left(\frac{g\beta H}{2kT}\right) - \exp\left(\frac{-g\beta H}{2kT}\right)}{\exp\left(\frac{g\beta H}{2kT}\right) + \exp\left(\frac{-g\beta H}{2kT}\right)} \right]$$

Cuando $g\beta H / kT \ll 1$ ($g\beta H$ es casi 1 cm^{-1} para $g = 2,0$ y campos de 5000 a 10000 gauss, $kT = 205 \text{ cm}^{-1}$ a temperatura ambiente), podemos simplificar

$$\exp\left(\frac{\pm g\beta H}{2kT}\right) \approx \left(1 \pm \frac{g\beta H}{2kT}\right)$$

Y sustituyendo en la ecuación anterior: $[(1+a)-(1-a)] / [(1+a)+(1-a)] = a = g\beta H / 2kT$

$$M = N_A g^2 \beta^2 H / 4kT$$

Y como $\chi = M/H$, tenemos

$$\chi = N_A g^2 \beta^2 / 4kT$$

Esta es la llamada *Ley de Curie* y predice una línea recta que relaciona la susceptibilidad y el recíproco de la temperatura absoluta; cuando $T \rightarrow 0$, $\chi \rightarrow \infty$, ($\chi \rightarrow 0$, $T \rightarrow \infty$).

$$M = \frac{N g^2 \beta^2 H}{4kT} \quad \chi = \frac{M}{H} \quad \chi = \frac{N g^2 \beta^2}{4kT}$$

Se obtienen líneas rectas para muchos sistemas aunque frecuentemente no pasan por el origen y se ajustan mejor a la expresión:

$$\chi = C/(T + \Theta)$$

Los valores de $C = N_A g^2 \beta^2 / 4k$ y de Θ corrigen la temperatura para los sistemas que no pasan por el cero. Esta expresión define el comportamiento *Curie-Weiss*. Es común este valor de Θ en sistemas no magnéticamente diluidos. En estos sistemas las interacciones intermoleculares o interiónicas provoca el alineamiento de momentos magnéticos de los alrededores contribuyendo a este valor de Θ .

Para el caso de moléculas sin contribución del momento angular orbital, se puede escribir

$$\chi = \frac{N g^2 \beta^2}{3kT} S(S + 1)$$

en unidades de Magnetones *Bohr*, BM. Cuando $S = 1/2$ se obtiene la expresión anterior, $S(S+1) = (1/2) \times 3/2 = 3/4$. Se obtiene la ecuación simple cuando sólo hay un electrón desapareado, $S = 1/2$; esta es la expresión general para la contribución sólo de espín para complejos con varios electrones desapareados.

Ambas medidas χ y M son propiedades macroscópicas. Para describir las propiedades magnéticas de un complejo de coordinación es común emplear una propiedad microscópica llamada momento magnético efectivo, μ_{eff} . Se define así:

$$\mu_{\text{eff}} = (3k/N_A \beta^2)^{1/2} (\chi T)^{1/2} = 2,828 (\chi T)^{1/2}, \text{ en BM}$$

La susceptibilidad empleada en esta ecuación es χ_{PARA} . Esta ecuación se obtiene reemplazando $g^2 S(S+1)$ por μ_{eff}^2 y resolviendo para μ_{eff} . Así, cualquier efecto que tienda a convertir a S en un número cuántico poco aceptable viene incorporado en el valor de g .

La siguiente ecuación se puede utilizar para calcular el momento sólo de espín

$$\mu_{\text{eff}} (\text{espín}) = g[S(S+1)]^{1/2}, \text{ en BM}$$

donde $g = 2,0$ para un electrón sin contribución orbital.

En la siguiente tabla aparecen los momentos de espín para diversos números de electrones desapareados

n	1	2	3	4	5	6	7
S	1/2	1	3/2	2	5/2	3	7/2
μ_{eff}	1,73	2,83	3,87	4,90	5,92	6,93	7,94

En muchos complejos los valores obtenidos son próximos a los predichos por la fórmula de sólo espín. Sin embargo, en otros casos hay variaciones con estas predicciones y con la temperatura.

Ecuación de van Vleck

Se va a considerar ahora la contribución del orbital así como los efectos de la anisotropía para moléculas de baja simetría. Se define como eje principal al eje z y se escribe la Hamiltoniana, H, que incluye estos efectos como:

$$H = \lambda L \cdot S + \beta(L + g_e S) \cdot H$$

donde L y S son operadores con componentes x, y, z. Aquí g_e es el valor de g para el electrón libre. El primer término refleja el acoplamiento espín-órbita, con su constante de acoplamiento λ y es independiente del campo. El otro término refleja la suma del espín y del orbital al momento del electrón.

La energía de un estado n es la contribución de todos estos efectos para un sistema con $S = 1/2$

$$E_n = E_n^{(0)} + H E_n^{(1)} + H^2 E_n^{(2)}$$

que representan la energía de un estado, la del término $\lambda L \cdot S$, el término del efecto *Zeeman* de primer orden (términos diagonales) y de segundo orden (términos fuera de la diagonal de la matriz).

La proyección del momento magnético en una determinada dirección, la dirección del campo magnético, viene dada por $-dE_n/dH$, según hemos señalado anteriormente. Vemos que el primer término, $E_n^{(0)}$, no da contribución al momento de un determinado estado; el segundo término proporciona una contribución que es independiente del campo aplicado, y el tercero tiene una contribución dependiente del campo. El término $E_n^{(1)}$ es el mismo de la derivación de la ley de *Curie-Weiss* pero ahora se incluye la contribución del orbital. La magnitud de la contribución de segundo orden dependerá de la diferencia $E_i - E_j$. Puede ser muy grande cuando los estados excitados estén muy cercanos en energía al estado fundamental y presenten la simetría adecuada.

Con objeto de determinar la influencia de estos efectos sobre la susceptibilidad volveremos a la anterior derivación de la ley de *Curie-Weiss*, reescribiendo la ecuación (a) al reemplazar $\exp(-E_n/kT)$ por:

$$\exp\left(\frac{-E_n^{(0)} - H E_n^{(1)} - H^2 E_n^{(2)} + \dots}{kT}\right) \approx \left(1 - \frac{H E_n^{(1)}}{kT}\right) \exp\left(\frac{-E_n^{(0)}}{kT}\right)$$

Así tenemos:

$$\mu_n = \frac{-\partial E_n}{\partial H} = -E_n^{(1)} - 2H E_n^{(2)}$$

Haciendo las sustituciones en (a):

$$M = N \frac{\sum_n (-E_n^{(1)} - 2H E_n^{(2)}) \left(1 - \frac{H E_n^{(1)}}{kT}\right) \exp\left(\frac{-E_n^{(0)}}{kT}\right)}{\sum_n \exp\left(\frac{-E_n^{(0)}}{kT}\right) \left(1 - \frac{H E_n^{(1)}}{kT}\right)}$$

Limitando esta expresión para sustancias paramagnéticas, esta ecuación debe satisfacer $M = 0$ cuando $H = 0$; para que esto sea así debe cumplirse:

$$-\sum E_n^{(1)} \cdot \exp[-E_n^{(0)}/kT] = 0, \text{ para todo valor de } n$$

Expandiendo el numerador, despreciando términos superiores a $E_n^{(2)}$ así como el producto $E_n^{(2)} \cdot E_n^{(1)}$, y teniendo en cuenta que $\chi = M/H$; se tiene finalmente la expresión siguiente:

$$\chi = N_A [\sum [(E_n^{(1)})^2/kT - 2E_n^{(2)}] \exp(-E_n^{(0)}/kT)] / (\sum \exp(-E_n^{(0)}/kT))$$

donde $E_n^{(0)}$ tiene las contribuciones de $\lambda L S$.

El término $E_n^{(0)}$ es siempre cero para el nivel fundamental, para niveles más altos en energía, la energía se incrementa en este valor $E_n^{(0)}$. $E_n^{(1)}$, contiene $m_s g \beta H$ y otras contribuciones de primer orden, y $E_n^{(2)}$ tiene las contribuciones de segundo orden del término de Zeeman.

Así la susceptibilidad queda determinada por el promedio de la población de los distintos niveles. Un nivel r -veces degenerado tiene r estados cada uno de los cuales participa en la suma de esta ecuación. En algunas aplicaciones veremos más claramente el uso de esta ecuación de *van Vleck*.

Aplicación de la ecuación de van Vleck

Aplicaremos al estado fundamental de un ion metálico de número cuántico J (acoplamiento de *Russell-Saunders*). La degeneración de este estado viene dada por $2J+1$ y es eliminada por la presencia del campo magnético; la energía entre niveles viene dada por $m_j g \beta H$.

Consideramos el término $E_n^{(2)}$ cero y también tomamos como cero el $E_n^{(0)}$. Así la ecuación de $v-V$ queda:

$$\begin{aligned} \chi &= N \sum_{m_j=-J}^{+J} \frac{m_j^2 g^2 \beta^2}{kT(2J+1)} \quad (\text{BM}) \\ &= \frac{Ng^2\beta^2}{kT} \left(\frac{J^2 + (J-1)^2 + \dots + (-J+1)^2 + (-J)^2}{2J+1} \right) \\ &= \frac{Ng^2\beta^2}{kT} \left(\frac{J(J+1)(2J+1)}{3(2J+1)} \right) = \frac{Ng^2\beta^2}{3kT} J(J+1) \end{aligned}$$

Teniendo en cuenta el acoplamiento R-S el valor de g es

$$g = 1 + \{[S(S+1) - L(L+1) + J(J+1)] / 2J(J+1)\}$$

Con esta ecuación vemos como en el ion libre hay contribución del espín y del orbital al momento magnético efectivo. Cuando $L = 0$, entonces $J = S$ y $g = 2,00$; la ecuación queda reducida a la contribución de solo espín.

Momentos magnéticos de los elementos de transición

Todos los diversos movimientos de los electrones no apareados producen el momento de dipolo magnético. Para nuestros propósitos, los movimientos más importantes son el giro del electrón alrededor de su propio eje y el movimiento de los electrones en torno al núcleo. En los casos en que no hay degeneración de los orbitales en el estado basal, los electrones no se pueden mover independientemente unos de otros, y no hay contribución de los orbitales al momento magnético (se dice que la contribución de los orbitales está *apagada*). Tal es el caso de los iones d^5 de espín elevado y el de todas las configuraciones que tienen un estado basal A en un campo de ligandos, tal como d^3 y d^8 en un campo Oh y d^2 y d^7 en un campo T_d . En estos casos se obtiene con precisión el momento magnético por la llamada *ecuación de sólo espín* :

$$\mu_S = 2(S(S + 1))^{1/2}$$

$S = n/2$ donde n es el número de electrones no apareados. Los momentos proporcionados por las ecuaciones anteriores se dan en unidades de magnetones de Bohr (MB). El MB (μ_B), representa el momento magnético de un electrón libre y equivale: $\mu_B = eh/4\pi m_e c = 9,274 \cdot 10^{-21}$ erg/gauss (en unidades cgs) = $9,274 \cdot 10^{-24}$ J/T (en unidades SI)

Si el estado basal de la molécula tiene una degeneración orbital, hay una contribución del orbital al momento total. Son posibles dos casos extremos. El primero se presenta cuando la energía de acoplamiento del espín a la órbita es mucho menor que la energía térmica disponible. En esta situación, todos los posibles estados J están ocupados de la misma manera y el momento esta dado por la ecuación:

$$\mu_{L+S} = [4S(S + 1) + L(L + 1)]^{1/2}$$

En el caso en que la energía de acoplamiento del espín y la órbita sea mayor que la energía térmica, el estado basal será únicamente el que tenga el valor más bajo (menos de la mitad del nivel lleno) o el más alto (mas de la mitad del nivel lleno) de J . En el segundo caso, el momento esta dado por la ecuación:

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

En las ecuaciones el coeficiente g es el *coeficiente giromagnético* y se expresa en la ecuación:

$$g = 1 + [J(J + 1) + S(S + 1) - L(L + 1)]/[2J(J + 1)]$$

Es fácil ver que en el caso de $L = 0$ (caso de sólo espín) $g = 2$ y la ecuación se reduce a la ecuación de sólo espín.

Cuando se aplica la ecuación de μ_J a los elementos $4f$ se obtienen unos resultados concordantes con los valores experimentales como se refleja en la correspondiente tabla. Esta excelente concordancia se obtiene debido a que el campo cristalino de los ligandos no afecta a los orbitales $4f$ y no se congela de un modo efectivo el momento angular orbital de los electrones en estos orbitales internos. Un resultado diferente se obtiene para los complejos de los elementos $3d$ para los cuales la fórmula de solo espín da valores más cercanos a los obtenidos experimentalmente. Para muchos de estos complejos la contribución del orbital se congela (quenching), fuertemente por interacción del campo cristal.

Propiedades magnéticas de los compuestos $3d$

Todas las ecuaciones anteriores de μ permiten calcular el número de electrones no apareados en la molécula porque los diversos números cuánticos de muchos electrones son una función del número de electrones no apareados. Por ejemplo, puesto que $S = n/2$, la ecuación produce los valores de μ_S mostrados en la tabla.

Existe una manera sencilla de prever cuando la contribución del orbital no está completamente congelada. Si un electrón puede ocupar orbitales degenerados que permitan la circulación del electrón en torno a un eje, entonces un momento angular orbital puede aparecer. El eje de rotación debe convertir un orbital degenerado en otro; en el orbital de llegada no debe haber otro electrón con el mismo espín.

En un complejo octaédrico d^1 , el electrón puede ocupar el orbital d_{xz} o el d_{yz} al girar en torno al eje z ; el complejo tendrá por tanto una contribución del orbital. En un campo octaédrico de alto espín d^3 , existen electrones con el mismo espín en d_{xz} y d_{yz} no existirá contribución de orbital, en este caso. Usando esta regla podemos predecir contribución del orbital congelada en los complejos octaédricos de alto espín o bajo espín siguientes:

$$\begin{aligned} \text{Espín alto: } & t_{2g}^3, t_{2g}^3 e_g^1, t_{2g}^3 e_g^2, t_{2g}^6 e_g^2, t_{2g}^6 e_g^3 \\ \text{Espín bajo: } & t_{2g}^6, t_{2g}^6 e_g^1 \end{aligned}$$

Un solo electrón en e_g puede ocupar d_{z^2} o $d_{x^2-y^2}$ que no pueden intercambiarse por rotación. Si un estado E tiene un electrón en d_{xy} o en $d_{x^2-y^2}$ se puede esperar una contribución del orbital.

Para los complejos tetraédricos de alto espín la contribución del orbital está impedida en $e^1, e^2, e^2t_2^3, e^3t_2^3, \text{ y } e^4t_2^3$.

Muchos complejos con estados fundamentales A_{2g} y E_g tienen momentos que difieren de el valor de sólo espín. Esta variación surge de dos vías: mezcla de estados excitados que tienen alguna contribución a la mezcla de espín-órbita y el efecto *Zeeman* de segundo orden (paramagnetismo independiente de la temperatura, TIP, último sumando)

$$\begin{aligned} \mu_{\text{eff}} (A_{2g}) &= \mu_S [1 - (4\lambda/10Dq)] + 8N_A\beta^2/10Dq \\ \mu_{\text{eff}} (E_g) &= \mu_S [1 - (2\lambda/10Dq)] + 4N_A\beta^2/10Dq \end{aligned}$$

El último término es del correspondiente al TIP y es inducido por el campo. El valor de $N_A\beta^2$ es $0,263 \text{ cm}^{-1}$, por lo que esta contribución al momento es poco importante (alrededor del 5%). El término $4\lambda/10Dq$ procede de la mezcla de un estado excitado mediante el acoplamiento espín-órbita. En simetrías más bajas los estados se desdoblan y son posibles más mezclas. Para un estado fundamental E_g la fórmula es similar. Las fórmulas son aplicables a complejos tetraédricos con estados basales A_2 y E.

Puesto que el signo de λ es positivo para niveles llenos con electrones a menos de la mitad y negativo en niveles llenos a más de la mitad, la contribución del estado excitado cancela la contribución del orbital en estado basal para niveles llenos a menos de la mitad y la aumenta para niveles llenos a más de la mitad. Es evidente también a partir de la ecuación anterior que el término de corrección del estado excitado se vuelve menos importante para valores grandes de Dq . Esto explica por qué la desviación positiva de μ_S de capas llenas a más de la mitad es mayor en complejos T_d que en O_h . Por lo que hemos visto los momentos magnéticos de los complejos de los metales de transición dependen del estado fundamental. Veremos algunas aplicaciones para el Ni(II) y Co(II).

En un campo octaédrico el Ni(II) tiene un estado fundamental no degenerado 3A_2 ($t_{2g}^6 e_g^2$), y no se espera una contribución del acoplamiento espín-órbita. Las medidas experimentales están en el rango 2,8 - 3,3 BM, muy cercano al valor previsto para sólo espín (2,83). Valores para complejos octaédricos ligeramente por encima de este valor provienen de un ligero mezcla con un estado multiplete excitado en el cual existe un apreciable acoplamiento espín-órbita. Los complejos tetraédricos de Ni(II) tienen un término fundamental 3T_1 con una configuración $e^4 t_2^4$, y cabe esperar una gran contribución del orbital al momento magnético. Tanto los complejos tetraédricos como octaédricos de Ni(II) tienen dos electrones desapareados, pero sus momentos magnéticos están en torno a 4 BM para los primeros y 3,3 o menos para los segundos. Para NiCl_4^{2-} el valor experimental es de 4 BM. La distorsión disminuye este valor; el complejo $[\text{NiX}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ tiene una importante distorsión y su momento magnético es de 3 BM.

Los complejos octaédricos de Co(II) tienen un estado fundamental ${}^4T_{2g}$ y se espera una gran contribución del orbital. La mezcla de un estado excitado rebaja el valor del momento magnético pero pueden esperarse valores de alrededor de 5BM (el valor de sólo espín es de 3,87). Para los complejos tetraédricos el estado fundamental es 4A_2 y se esperan valores próximos al de sólo espín. Pero existe un estado excitado en estos complejos que puede mezclarse con el estado fundamental dando valores, para estos complejos, en el rango 4 a 5 BM. Existe una relación inversa entre el momento y el valor de $10Dq$ para los complejos tetraédricos de cobalto (II), según la ecuación anteriormente expresada.

Las propiedades magnéticas de los complejos pueden ser muy útiles para establecer detalles de estructura electrónica y estereoquímica. Esta utilidad puede ilustrarse si se toman en cuenta las propiedades magnéticas de algunos de los complejos del níquel. Considérese, por ejemplo, el complejo $[\text{Ni}(\text{Pi})_4][\text{ClO}_4]_2$. En condiciones de preparación ligeramente diferentes es posible aislar dos complejos con esta composición. Uno es

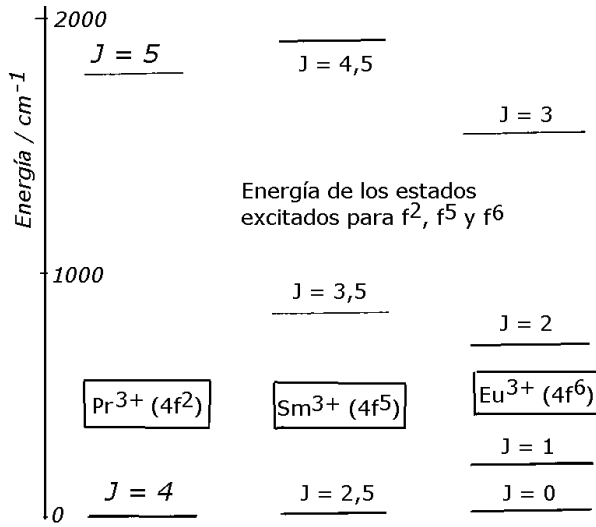
amarillo y diamagnético, y el otro es azul con un momento magnético de 2.9 MB. Al complejo azul se le puede asignar una estructura O_h con cierta confianza. El complejo amarillo es con toda probabilidad la especie cuadrada plana en las que los iones perclorato no son coordinantes, pero con base únicamente en los datos magnéticos no pueden excluirse las geometrías pentacoordinadas con un solo perclorato coordinante. El complejo $NiCl_2[PPh_3]_2$ es diamagnético y cuadrado plano. El complejo análogo con el ligando de triciclohexilfosfina tiene un momento magnético de 3.5 MB, lo que indica una estructura tetraédrica. En casos intermedios con fosfinas menos voluminosas las formas cuadrada plana y tetraédrica están en equilibrio en solución.

Las mediciones magnéticas han sido también importantes para estudiar los estados de espín de las metaloproteínas.

Comportamiento magnético de los compuestos de lantánidos

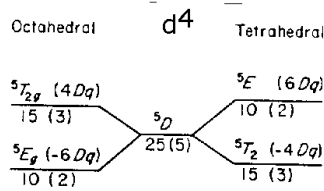
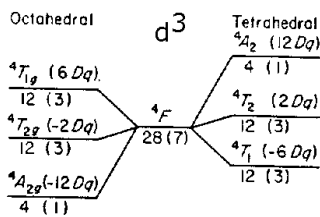
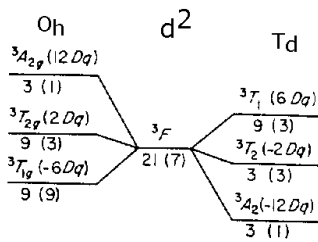
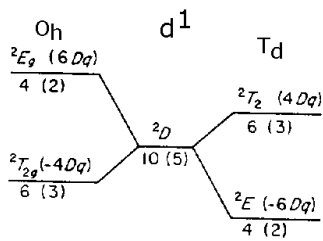
El acoplamiento del espín y la órbita en los iones de configuración d del primer periodo puede concebirse como una pequeña perturbación en el desdoblamiento del CC. En los lantánidos, lo opuesto es válido debido a que los electrones $4f$ del CC quedan escudados por las capas s y p externas y a que el acoplamiento de espines y órbitas de iones más pesados es mayor. En consecuencia, la mejor predicción de los momentos de los iones de los lantánidos corresponde a la ecuación μ_J . En la tabla se comparan las predicciones de esta ecuación para cada uno de los iones $3+$ de los lantánidos con los valores observados experimentalmente. En general, la concordancia es excelente, con excepción del Sm y Eu. Esta discrepancia surge porque las separaciones entre los estados J basal y excitado son menores que kT y hay una considerable población inducida térmicamente de los estados J excitados. Los términos del Eu(III) ($4f^6$) son 7F_0 , 7F_1 , 7F_2 , etc. Puesto que tanto S como L son 3 en la ecuación se cancelan, y el valor de g para todos los términos es de 1.5. Con base en la ecuación, los valores de los tres primeros momentos de estado excitado son $J = 1$, $\mu = 2,1$; $J = 2$; $\mu = 3,7$; $J = 3$; $\mu = 5,1$. Es evidente a partir de estas cifras que el estado $J = 3$ debe estar poblado considerablemente a temperatura ambiente para explicar los momentos observados por medios experimentales, registrados en la tabla.

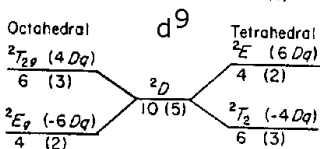
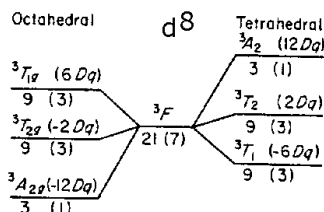
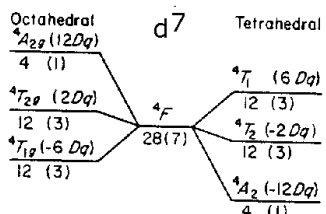
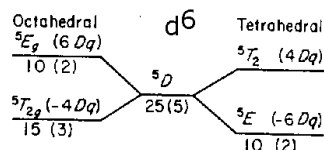
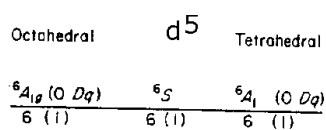
Para el Pr^{3+} ($4f^2$) el término fundamental es 3H_4 ($L = 5$, $S = 1$ y $J = 4$). Con estos valores tenemos unos valores de g y μ_J de 0,8 y $0,8 \times 20^{1/2} = 3,58$ MB. Existe una buena concordancia con el valor experimental de 3,60. Para el $Sm^{3+}(f^5)$ y $Eu^{3+}(f^6)$. para este último con $J = 0$ para el estado fundamental el momento previsto es cero pero el experimental es 3,6 MB. Para el Sm^{3+} el calculado es 0,84 y el experimental 1,54 MB. Estos momentos varían con la temperatura. Para el Pr el siguiente estado excitado está muy separado del fundamental lo que no ocurre en el Sm y Eu en los cuales existe una población térmica de electrones en los niveles excitados. Así a temperatura ambiente hay un factor de población de Boltzmann de 0,15



Momentos magnéticos de iones trivalentes lantánidos

Configuración	Término	μ_J	$\mu(\text{exp.})$
Ce^{3+}	$4f^1 5s^2 5p^6$	$^2F_{5/2}$	2.54
Pr^{3+}	$4f^2$	3H_4	3.58
Nd^{3+}	$4f^3$	$^4I_{9/2}$	3.62
Pm^{3+}	$4f^4$	5I_4	2.68
Sm^{3+}	$4f^5$	$^6H_{5/2}$	0.84
Eu^{3+}	$4f^6$	7F_0	0
Gd^{3+}	$4f^7$	$^8S_{7/2}$	7.94
Tb^{3+}	$4f^8$	7F_6	9.72
Dy^{3+}	$4f^9$	$^6H_{15/2}$	10.63
Ho^{3+}	$4f^{10}$	5I_8	10.60
Er^{3+}	$4f^{11}$	$^4I_{15/2}$	9.59
Tm^{3+}	$4f^{12}$	3H_6	7.57
Yb^{3+}	$4f^{13}$	$^2F_{7/2}$	4.54





Desdoblamiento del término del ion libre. Los números bajo la línea indican la degeneración total (S y L) y en paréntesis la degeneración orbital.

Momentos magnéticos de complejos con estado fundamental T

Nº e / Geometría	Compuesto	Término fundamental	μ MB (300 K/80 K)		μ (espín)	μ (λ) (300 K/ 80K)		
1 Oct	CsTi(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	Ti ³⁺	${}^2T_{2g}$	1.8	1.5	1.73	1.9	
		(NH ₄) ₂ MoOBr ₅	Mo ⁵⁺	${}^2T_{2g}$	1.7	1.3	1.73	1.0
		Rb ₂ WOCl ₅	W ⁵⁺	${}^2T_{2g}$	1.5	1.4	1.73	0.3
2 Oct	(NH ₄)V(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	V ³⁺	${}^3T_{1g}$	2.7	2.7	2.7	2.7	
							1.4-1.7	
4 Oct	Cr(dipy) ₃ Br ₂ ·4H ₂ O	Cr ²⁺	${}^3T_{1g}$	3.3	—	2.83	3.5	
		K ₃ Mn(CN) ₆	Mn ³⁺	${}^3T_{1g}$	3.2	3.1	2.83	3.6
		K ₂ RuCl ₆	Ru ⁴⁺	${}^3T_{1g}$	2.8	1.6	2.83	2.9
		ReD ₂ Cl ₂ ·(ClO ₄)	Re ³⁺	${}^3T_{1g}$	2.1	1.1	2.83	2.5 ^a
		K ₂ OsCl ₆	Os ⁴⁺	${}^3T_{1g}$	1.3	0.7	2.83	1.8 ^a
		KIrF ₆	Ir ⁵⁺	${}^3T_{1g}$	1.3	0.7	2.83	1.3 ^a
								0.7 ^a
5 Oct	K ₄ Mn(CN) ₆ ·3H ₂ O	Mn ²⁺	${}^2T_{2g}$	2.2	2.0	1.73	2.5	
		K ₃ Fe(CN) ₆	Fe ³⁺	${}^2T_{2g}$	2.4	2.2	1.73	2.5
		Ru(NH ₃) ₆ ·Cl ₃	Ru ³⁺	${}^2T_{2g}$	2.1	2.0	1.73	2.0
		ReD ₂ Cl ₂	Re ²⁺	${}^2T_{2g}$	1.7	—	1.73	2.0
		Os(NH ₃) ₆ ·Br ₃	Os ³⁺	${}^2T_{2g}$	1.7	—	1.73	1.9
6 Oct	(NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	Fe ²⁺	${}^5T_{2g}$	1.7	1.5	1.73	1.9	
		K ₃ CoF ₆	Co ³⁺	${}^5T_{2g}$	5.5	5.4	4.90	5.6
								5.1
7 Oct	(NH ₄) ₂ Co(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	Co ²⁺	${}^4T_{1g}$	5.1	4.6	3.88	4.1-5.1	
8 Tet	(Et ₄ N) ₂ NiCl ₄	Ni ²⁺	3T_1	3.8	3.2	2.83	3.5-4.5	

BN Figgis, MA Hitchman, Ligand Field Theory and its applications. Wiley-VCH, 2000

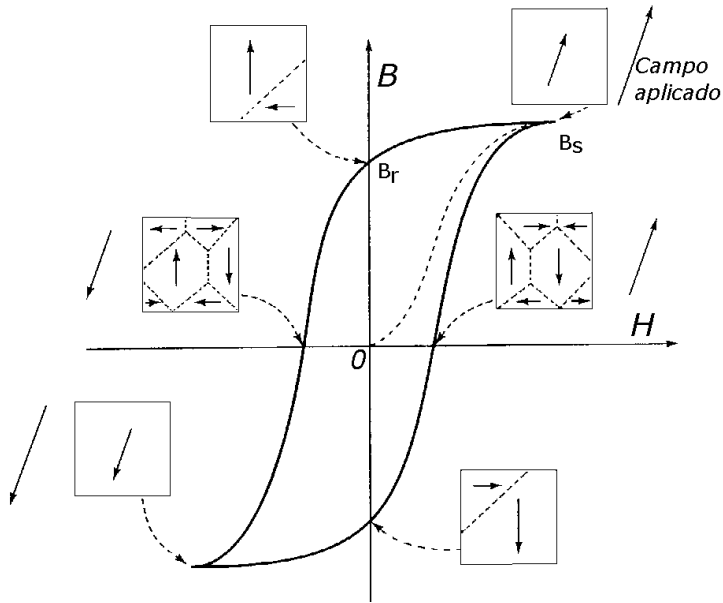
Momentos magnéticos para complejos con estado fundamental A o E

Nº e / Geometría	Compuesto	Término fundamental	μ MB (300 K/80 K)	μ (espín)	μ (λ)
1 Tet	VCl ₄	V ⁴⁺ ² E	1.6 1.6	1.73	1.6
3 Oct	KCr(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	Cr ³⁺ ⁴ A _{2g}	3.8 3.8	3.88	3.8
	K ₃ MoCl ₆	Mo ³⁺ ⁴ A _{2g}	3.8 3.7	3.88	3.7
	KOsF ₆	Os ⁵⁺ ⁴ A _{2g}	3.3 3.3	3.88	3.1 ^a
4 Oct	CrSO ₄ ·6H ₂ O	Cr ²⁺ ⁵ E _g	4.8 4.8	4.90	4.9
	Mn(acac) ₃	Mn ³⁺ ⁵ E _g	4.9 4.8	4.90	4.9
5 Oct	K ₂ Mn(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	Mn ²⁺ ⁶ A _{1g}	5.9 5.9	5.92	5.9
	(Et ₄ N) ₂ MnCl ₄	Mn ²⁺ ⁶ A ₁	5.9 —	5.92	5.9
	(NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	Fe ³⁺ ⁶ A _{1g}	5.9 5.9	5.92	5.9
	(Et ₄ N)FeCl ₄	Fe ³⁺ ⁶ A ₁	5.9 —	5.92	5.9
6 Oct	K ₄ Fe(CN) ₆ ·3H ₂ O	Fe ²⁺ ¹ A _{1g}	0 0	0	0
	(Et ₄ N) ₂ FeCl ₄	Fe ²⁺ ⁵ E	5.4 5.4	4.90	5.2
	Co(en) ₃ Cl ₃	Co ³⁺ ¹ A _{1g}	0.2 0	0	0
	K ₃ RhCl ₆	Rh ³⁺ ¹ A _{1g}	0 —	0	0
	K ₂ PdCl ₆	Pd ⁴⁺ ¹ A _{1g}	0 —	0	0
	Ir(NH ₃) ₆ ·Cl ₃	Ir ³⁺ ¹ A _{1g}	0 —	0	0
	K ₂ PtCl ₆	Pt ⁴⁺ ¹ A _{1g}	0 0	0	0
7 Tet	Cs ₂ CoCl ₄	Co ²⁺ ⁴ A ₂	4.6 4.5	3.88	4.8
	K ₂ PbCo(NO ₂) ₆	Co ²⁺ ² E _g	1.8 1.7	1.73	1.8
8 Oct	(NH ₄) ₂ Ni(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	Ni ²⁺ ³ A _{2g}	3.3 3.3	2.83	3.2
9 Oct	(NH ₄) ₂ Cu(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	Cu ²⁺ ² E _g	1.9 1.9	1.73	1.9
	Ag(dipy) ₃ (ClO ₄) ₂	Ag ²⁺ ² E _g	1.9 —	1.73	2.0

BN Figgis, MA Hitchman, Ligand Field Theory and its applications. Wiley-VCH, 2000

Contribución o no contribución ('quenching') del orbital al momento magnético configuración, término y contribución orbital

ion libre		Octaedro						Tetraedro		
Nº de e y término										
1	² D	t _{2g} ¹	² T _{2g}	Sí	e ¹	² E	No			
2	³ F	t _{2g} ²	³ T _{1g}	Sí	e ²	³ A ₂	No			
3	⁴ F	t _{2g} ³	⁴ A _{2g}	No	e ² ·t ₂ ¹	⁴ T ₁	Sí			
4	⁵ D	t _{2g} ³ ·e _g ¹	⁵ E _g	No	e ² ·t ₂ ²	⁵ T ₂	Sí			
		t _{2g} ⁴	³ T _{1g}	Sí						
5	⁶ S	t _{2g} ³ ·e _g ²	⁶ A _{1g}	No	e ² ·t ₂ ³	⁶ A ₁	No			
		t _{2g} ⁵	² T _{2g}	Sí						
6	⁵ D	t _{2g} ⁴ ·e _g ²	⁵ T _{2g}	Sí	e ³ ·t ₂ ³	⁵ E	No			
		t _{2g} ⁵	¹ A _{1g}	No						
7	⁴ F	t _{2g} ⁵ ·e _g ²	⁴ T _{1g}	Sí	e ⁴ ·t ₂ ³	⁴ A ₂	No			
		t _{2g} ⁶ ·e _g ¹	² E _g	No						
8	³ F	t _{2g} ⁶ ·e _g ²	³ A _{2g}	No	e ⁴ ·t ₂ ⁴	³ T ₁	Sí			
9	² D	t _{2g} ⁶ ·e _g ³	² E _g	No	e ⁴ ·t ₂ ⁵	² T ₂	Sí			



Estructura en dominios magnéticos

